

**Adsorptions- und Streumessungen von CO  
an ultradünnen Metallschichtsystemen mittels  
eines Überschalldüsen-Molekularstrahls**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg

vorgelegt von

**Stefan Kneitz**

aus Würzburg

Würzburg, 1998

Eingereicht am: 7. Dezember 1998

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-P. Steinrück

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Gerber

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. H.-P. Steinrück Experimentelle Physik

2. Prüfer: Prof. Dr. H. Fraas Theoretische Physik

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Januar 1999

Doktorurkunde ausgehändigt am: 10. Juni 1999

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTELLER AUFBAU</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>VAKUUMTECHNISCHES KONZEPT</b>	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>MOLEKULARSTRAHL</b>	<b>6</b>
2.2.1	GASZUFUHR UND SEEDING-EINHEIT	6
2.2.2	DÜSE	8
2.2.2.1	Düsendurchmesser	8
2.2.2.2	Düsentemperatur	9
2.2.2.2.1	Thermoelemente	10
2.2.2.2.2	Pyrometer	11
2.2.2.2.3	Thermokamera	12
2.2.2.2.4	Temperatureichung mit den Flugzeitspektren von Helium	13
2.2.3	DÜSENPOSITION UND SKIMMER	16
2.2.4	CHOPPER	17
2.2.4.1	Technischer Aufbau	17
2.2.4.2	Chopperöffnungsfunktion	18
2.2.4.3	Lichtschanke	20
2.2.4.3.1	Oszilloskop	20
2.2.4.3.2	Vielkanalanalysator	21
2.2.5	BLENDEN	21
2.2.6	MOLEKULARSTRAHLFLUß	22
<b>2.3</b>	<b>STREUKAMMER</b>	<b>25</b>
<b>2.4</b>	<b>PROBENHALTERUNG UND KRYOSTAT</b>	<b>26</b>
<b>2.5</b>	<b>ROTIERBARES QUADRUPOLE-MASSENSPEKTROMETER (RQMS)</b>	<b>32</b>
2.5.1	AUFBAU UND PRINZIP DES RQMS	32
2.5.2	DRIFTZEIT DER IONEN	35
2.5.2.1	Berechnung der Driftzeit	35
2.5.2.2	Experimentelle Bestimmung der Driftzeit	36
2.5.3	FORMATIONSRAUM	39
<b>3</b>	<b>DER MOLEKULARSTRAHL</b>	<b>43</b>
<b>3.1</b>	<b>THEORIE DES MOLEKULARSTRAHLS</b>	<b>43</b>
3.1.1	KNUDSEN-STRAHL	43
3.1.2	DER (ÜBERSCHALL-)DÜSENSTRAHL	45
3.1.3	SEEDING-TECHNIK	48
3.1.4	VERGLEICH VON KNUDSEN-STRAHL UND DÜSENSTRAHL	49
<b>3.2</b>	<b>FLUGZEITSPEKTREN</b>	<b>50</b>
3.2.1	MESSUNG	51
3.2.2	AUFBEREITUNG DER FLUGZEITMESSUNGEN	52
3.2.2.1	Von der Volumen- zur Flußmessung	52
3.2.2.2	Maxwell-Fit	53

3.2.3	AUSWERTUNG .....	55
3.2.3.1	Grundlagen.....	55
3.2.3.2	Numerische Auswertung.....	58
3.2.4	ENTFALTEN DER FLUGZEITSPEKTREN .....	59
<b>3.3</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DES MOLEKULARSTRAHLS.....</b>	<b>61</b>
3.3.1	REINER STRAHL.....	61
3.3.2	BINÄRE GASGEMISCHE.....	64
3.3.3	DRUCKABHÄNGIGKEIT .....	67
3.3.4	DÜSENDURCHMESSER .....	68

## **4 EXPERIMENTELLE METHODEN** **71**

<b>4.1</b>	<b>TEMPERATUR PROGRAMMIERTE DESORPTION (TPD) .....</b>	<b>71</b>
4.1.1	EXPERIMENTELLES .....	71
4.1.2	THEORETISCHE ANSÄTZE ZUR BESCHREIBUNG DER TPD-SPEKTREN .....	72
<b>4.2</b>	<b>HAFTFAKTOREN .....</b>	<b>76</b>
4.2.1	EXPERIMENTELLES .....	76
4.2.2	KOMPENSATION DER KRYOPUMPLEISTUNG.....	78
4.2.3	NACHDESORPTION.....	83
<b>4.3</b>	<b>STREUMESSUNGEN .....</b>	<b>84</b>
4.3.1	ELASTISCHE STREUUNG .....	84
4.3.1.1	Debye-Waller-Theorie .....	85
4.3.1.2	Temperaturabhängigkeit der He-Streuung.....	86
4.3.2	INELASTISCHE STREUUNG .....	87

## **5 THEORETISCHE MODELLE** **93**

<b>5.1</b>	<b>WACHSTUMSMODELLE VON METALLSCHICHTSYSTEMEN .....</b>	<b>93</b>
<b>5.2</b>	<b>DAS „PRECURSOR“-MODELL .....</b>	<b>95</b>
<b>5.3</b>	<b>„CUBE“-MODELLE.....</b>	<b>100</b>
5.3.1	„HARD CUBE“-MODELL.....	100
5.3.2	"SOFT CUBE"-MODELL.....	104
5.3.3	ANDERE MODELLE.....	105

## **6 CO-ADSORPTIONS- UND TPD-MESSUNGEN AN CU AUF RU(001)** **107**

<b>6.1</b>	<b>DAS METALLSCHICHTSYSTEM CU AUF RU(001).....</b>	<b>107</b>
6.1.1	DER RUTHENIUMKRISTALL .....	107
6.1.1.1	Eckdaten.....	107
6.1.1.2	Probenpräparation .....	108
6.1.2	DIE KUPFERSCHICHT .....	109
6.1.2.1	Eckdaten.....	109
6.1.2.2	Kupferwachstum auf der Ru(001)-Oberfläche.....	109
6.1.2.3	Metallschicht-Präparation .....	111
<b>6.2</b>	<b>CO-BINDUNGSENERGIE ZU CU/RU(001).....</b>	<b>115</b>
<b>6.3</b>	<b>ANFANGSHAFTFAKTOR.....</b>	<b>119</b>
6.3.1	ENERGIEABHÄNGIGER ANFANGSHAFTFAKTOR.....	119
6.3.2	EINFLUß VON CLUSTERN AUF DEN ANFANGSHAFTFAKTOR .....	125
6.3.3	TEMPERATURABHÄNGIGER ANFANGSHAFTFAKTOR.....	131
6.3.4	MORPHOLOGIEABHÄNGIGER ANFANGSHAFTFAKTOR.....	133

<b>6.4</b>	<b>BEDECKUNGSABHÄNGIGER HAFTFAKTOR.....</b>	<b>136</b>
6.4.1	BEDECKUNGSABHÄNGIGER HAFTFAKTOR VON CO AUF RU(001).....	137
6.4.1.1	Adsorbatstruktur von CO auf Ru(001) .....	137
6.4.1.2	CO-TPD-Spektren von Ru(001) .....	139
6.4.1.3	Bedeckungsabhängiger Haftfaktor.....	140
6.4.1.4	Einfluß der Translationsenergie.....	142
6.4.2	BEDECKUNGSABHÄNGIGER HAFTFAKTOR VON CO AUF CU(111).....	145
6.4.2.1	Adsorbatstruktur von CO auf Cu(111) .....	145
6.4.2.2	CO-TPD-Spektren von der Cu-Multilage .....	148
6.4.2.3	Bedeckungsabhängiger Haftfaktor.....	150
6.4.2.4	Einfluß der Translationsenergie.....	153
6.4.3	BEDECKUNGSABHÄNGIGER HAFTFAKTOR VON CO AUF DER CU-MONOLAGE .....	155
6.4.3.1	CO-TPD-Spektren von der Cu-Monolage .....	155
6.4.3.2	Bedeckungsabhängiger Haftfaktor.....	157
6.4.4	VERGLEICH VON $S_{\Theta}$ AUF DEN METALLSCHICHTSYSTEMEN .....	160
<b>7</b>	<b>STREUMESSUNGEN AM METALLSCHICHTSYSTEM CU/RU(001)</b>	<b>167</b>
<b>7.1</b>	<b>HELIUMSTREUUNG.....</b>	<b>167</b>
<b>7.2</b>	<b>WINKELAUFGELÖSTE CO-STREUMESSUNGEN AN CU/RU(001).....</b>	<b>174</b>
7.2.1	CO-STREUMESSUNGEN AN DER REINEN METALLOBERFLÄCHE .....	175
7.2.2	CO-STREUMESSUNGEN AN DER CO-BEDECKTEN METALLOBERFLÄCHE .....	180
<b>7.3</b>	<b>TEMPERATURABHÄNGIGE CO-STREUMESSUNG.....</b>	<b>188</b>
<b>8</b>	<b>ADSORPTIONS- UND STREUMESSUNGEN AUF AG/RU(001)</b>	<b>197</b>
<b>8.1</b>	<b>DAS METALLSCHICHTSYSTEM AG/RU(001).....</b>	<b>197</b>
8.1.1	SILBER ECKDATEN .....	197
8.1.2	SILBERWACHSTUM AUF RU(001) .....	198
<b>8.2</b>	<b>HELIUMSTREUUNG.....</b>	<b>204</b>
<b>8.3</b>	<b>TPD- UND ADSORPTIONSMESSUNGEN VON CO AUF DER AG-MONOLAGE.....</b>	<b>207</b>
8.3.1	TEMPERATURABHÄNGIGER HAFTFAKTOR .....	207
8.3.2	ENERGIEABHÄNGIGER HAFTFAKTOR.....	209
<b>8.4</b>	<b>WINKELAUFGELÖSTE CO-STREUMESSUNGEN AN AG/RU(001) .....</b>	<b>213</b>
8.4.1	CO-STREUUNG AN DER REINEN METALLOBERFLÄCHE .....	213
8.4.2	CO-STREUMESSUNG BEI $T_S = 85$ K.....	216
<b>9</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>219</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>223</b>



# 1 Einleitung

Die Entwicklung des Ultrahochvakuums ( $p < 10^{-9}$  mbar) ermöglicht seit etwa 25 Jahren die definierte Präparation und Untersuchung von Festkörperoberflächen. Aufgrund des Abbruchs der Kristallgitterperiodizität zum Vakuum hin unterscheiden sich die Eigenschaften der Festkörperoberflächen hinsichtlich ihrer geometrischen und elektronischen Struktur von denen im Festkörper. Dies begründet das grundsätzliche Interesse, die auftretenden Unterschiede zu charakterisieren und zu erklären. Daneben sind die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Oberflächenphysik aber auch anwendungstechnisch motiviert. Stichworte sind das Verständnis der heterogenen Katalyse, Ursachen und Mechanismen der Korrosion, Charakterisierung des Kristallwachstums und Weiterentwicklung in der Mikrostrukturierung. Der Schlüssel zum Verständnis der damit verbundenen Fragestellungen liegt in der Physik und Chemie der Oberfläche, auf der diese Prozesse ablaufen.

Im Hinblick auf ihre elektronischen, geometrischen und katalytischen Eigenschaften ist das Studium ultradünner bimetallischer Schichten (0 bis 50 Monolagen) von besonderem Interesse [1]. Es ist seit langem bekannt, daß bimetallische Oberflächen chemische und katalytische Eigenschaften zeigen, die sich stark von denen reiner Metalloberflächen unterscheiden.

Schon in den späten vierziger Jahren versuchte man ein tieferes Verständnis der Reaktivität von Legierungs-Katalysatoren zu erreichen [2-4]. Man machte jedoch keinen rechten Fortschritt in der Interpretation, da die notwendigen experimentellen Techniken noch fehlten. Die Entwicklung der bimetallischen Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffreformierung in der Petrochemie erforderte ein fundamentales Verständnis für die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse [5-8]. Die in den letzten 25 Jahren entwickelten Methoden zur Oberflächencharakterisierung [9-12] machen eine systematische Untersuchung bimetallischer Oberflächen möglich. Ein Ziel der Forschung ist es heute, Zusammenhänge zwischen strukturellen elektronischen und chemischen Eigenschaften bimetallischer Oberflächen zu erkennen und im Detail zu verstehen.

In der vorliegenden Arbeit wurden ultradünne Kupfer- und Silberschichten auf der glatten dicht gepackten Ruthenium(001)-Oberfläche untersucht. Diese Systeme wurden gewählt, da sie geeignet sind ein elementares Verständnis der bimetallischen Systeme zu erhalten. Man hat mit

Ruthenium ein Übergangsmetall als Substrat und mit Kupfer und Silber zwei Edelmetalle als atomare Terminierung des Festkörpers. Es mischen sich also in der Oberfläche die elektronischen Strukturen zweier stark unterschiedlicher Metalle. Zum anderen führt die erhebliche Gitterfehlanpassung der dennoch pseudomorph aufwachsenden Cu- bzw. Ag-Monolage (5,9% Expansion für Cu und 6,7% Kontraktion für Ag) einen großen Einfluß auf die elektronische Zustandsdichte in der Oberfläche. Es gibt eine Reihe von experimentellen Arbeiten, die sich mit der Untersuchung der geometrischen und elektronischen Struktur dieser Systeme beschäftigen (z.B. [13-18] für Cu auf Ru und [19-23] für Ag auf Ru). Auch von der theoretischen Seite hat man versucht die bimetallicen Systeme und insbesondere die Systeme Cu/Ru(001) und Ag/Ru(001) zu verstehen [24-27].

Ziel dieser Arbeit ist es, die chemischen Eigenschaften dieser Metallschichtsysteme genauer zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine 3-fach differentiell gepumpte Molekularstrahlapparatur aufgebaut, in der in einer Überschallexpansion ein gerichteter quasi-monoenergetischer in der kinetischen Energie variierbarer Molekularstrahl mit hohem Fluß erzeugt wird. Im Gegensatz zu den üblichen Knudsen-Zellen erhält man hier wohldefinierte Anfangsbedingungen für Adsorptions- und Streumessungen an der Oberfläche. So läßt sich durch Haftfaktormessungen als Funktion der Strahlenergie, der Adsorbatvorbedeckung oder der Oberflächentemperatur ein tieferes Verständnis für die Gas-Oberflächen-Wechselwirkung gewinnen. Desweiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Streukammer mit einem rotierbaren Quadrupol-Massenspektrometer konzipiert und gebaut, die eine winkel- und flugzeitaufgelöste Messung der an der Oberfläche gestreuten Moleküle erlaubt. Abhängig vom Wechselwirkungspotential zwischen Gasteilchen und Oberfläche, der kinetischen Energie des auftreffenden Gasteilchen und der Oberflächentemperatur kann das Teilchen entweder quasielastisch oder direkt-inelastisch gestreut werden, oder es wird in einen physisorbierten oder chemisorbierten Zustand gefangen. Aus einem physisorbierten Zustand kann es dann über die Oberfläche wandern und eventuell chemisorbieren oder auch nach einer gewissen Zeit wieder in die Gasphase desorbieren. Adsorptions und Streuexperimente mit Molekularstrahlen können hier einen Einblick in die Dynamik der Gas-Oberflächen-Wechselwirkung von bimetallicen Oberflächen geben. Damit bieten die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen interessante komplementäre Informationen über die Prozesse an der Oberfläche, zu denen man mit Standard-techniken der Oberflächenphysik keinen oder nur eingeschränkten Zugang hat.

## 2 Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird die zur Messung von Gas-Oberflächen-Dynamik notwendige Vakuumapparatur beschrieben. Diese Apparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit konzipiert aufgebaut und bezüglich ihrer Spezifikationen charakterisiert. Sie besteht im wesentlichen aus zwei Einheiten: Die erste ist eine dreifach differentiell gepumpte Molekularstrahlapparatur, in welcher der quasimonoenergetische Molekularstrahl in einer Düsenexpansion erzeugt wird [28]. Durch Kühlen oder Heizen der Düse bzw. Seeden mit Helium kann der CO-Strahl in seiner kinetischen Energie zwischen 0,03 und 2,0 eV variiert werden. Ein Skimmer schält den Strahlkern heraus. Die Geometrie des Strahl wird mittels Blenden geformt. Mit dem Chopper kann er zeitlich moduliert werden. Eine Strahl-Flag erlaubt das Ein- und Ausschalten des Strahls. Die Physik der Molekularstrahlerzeugung bei einer Düsenexpansion wird in Kapitel 3 erläutert. Die zweite Einheit bildet die Streukammer, in der in drei Ebenen Probenpräparation, Charakterisierung mit Standardmethoden der Oberflächenphysik und Adsorptions- bzw. Streumessungen durchgeführt werden. Die Probenoberfläche ist in der Drehachse des Manipulators justiert. Eine Proben-Flag ermöglicht das Abschirmen der Probe vor direkt aus dem Molekularstrahl eintreffenden Teilchen. Mit dem rotierbaren Quadrupol-Massenspektrometer werden die Atome oder Moleküle winkel- und flugzeitaufgelöste detektiert.

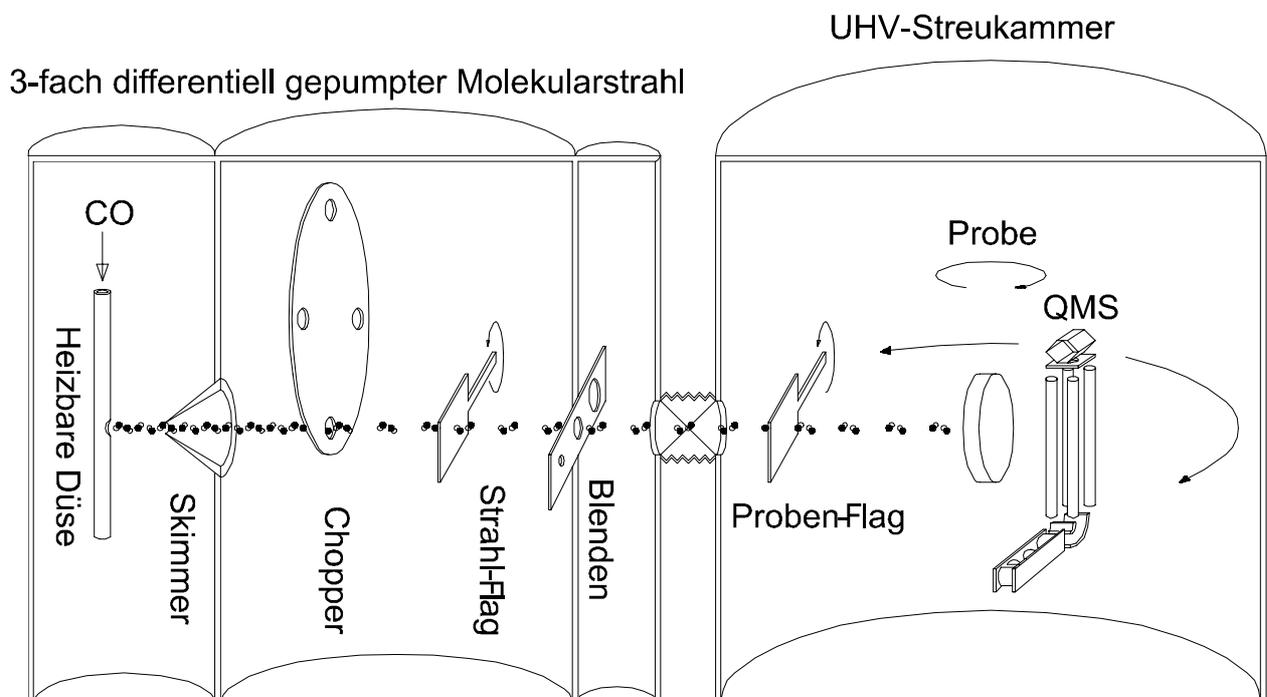


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur mit Streukammer.

## 2.1 Vakuumtechnisches Konzept

Die Basis für jedes Experiment in der Oberflächenphysik bildet ein gut durchdachtes Vakuumsystem. Insbesondere die Molekularstrahlexperimente sind aus vakuumtechnischer Sicht besonders aufwendig. In Abbildung 2-2 ist das Vakuumsystem der Molekularstrahlapparatur mit den standardisierten Bildzeichen der Vakuumtechnik skizziert [29].

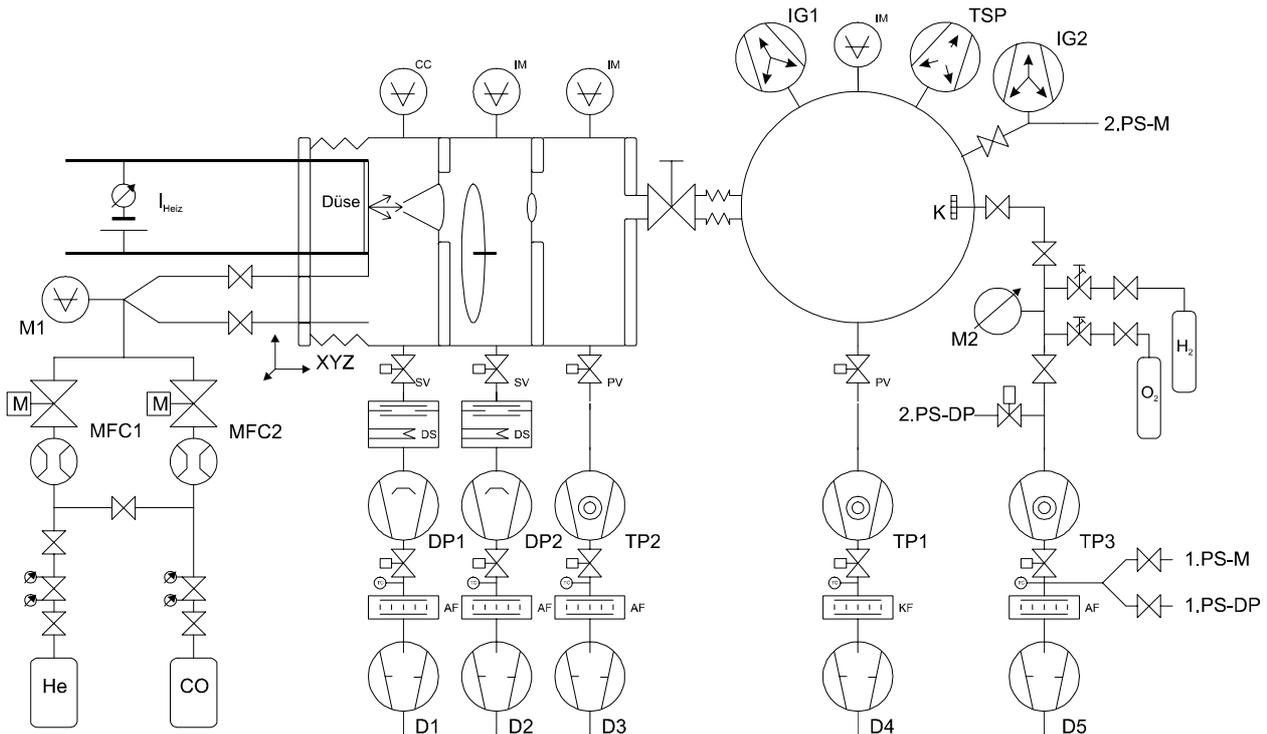


Abbildung 2-2: Vakuumtechnische Darstellung der Düsenstrahlapparatur mit Streukammer.

Die Verbindung zu Atmosphärendruck bilden 5 Pumpstränge, bei denen jeweils eine zweistufige Drehschieberpumpe (als Vorpumpe) mit einer Öldiffusionspumpe (1. u. 2. Pumpstufe des Molekularstrahls) bzw. einer Turbomolekularpumpe (3. Pumpstufe, Streukammer, Gasdosiersystem) in Reihe geschaltet ist. Durch Zeolithfallen bzw. eine Katalysatorfalle im Pumpenstrang der Streukammer wird das Aufsteigen von Kohlenwasserstoffen aus dem Pumpenöl der Drehschieberpumpen verhindert. Wassergekühlte Dampfsperren hinter den Öldiffusionspumpen reduzieren den Eintrag von Diffusionspumpenöl in die 1. und 2. Pumpstufe. Ein Interlock-System überwacht Vorvakuumdruck, Stromversorgung und Kühlwasserkreislauf. Im Betriebsmodus werden im Falle einer Störung die UHV-Plattenschieber und Schmetterlingsventile automatisch geschlossen und die Diffusions- bzw. Turbopumpen heruntergefahren. Dies ist notwendig, da sich sonst bei Störungen undefinierte Pumpzustände einstellen können, die zu großen Schäden im Vakuumsystem führen.

- D1: Zweistufige Drehschieberpumpe, Balzers DUO 060A (68 m<sup>3</sup>/h)
- D2: Zweistufige Drehschieberpumpe, Balzers DUO 040A (34 m<sup>3</sup>/h)
- D3: Zweistufige Drehschieberpumpe, Balzers DUO 008B (8,4 m<sup>3</sup>/h)
- D4: Zweistufige Drehschieberpumpe, Balzers DUO 008B (8,4 m<sup>3</sup>/h)
- D5: Zweistufige Drehschieberpumpe, Balzers DUO 004B (4,2 m<sup>3</sup>/h)
- DP1: Öldiffusionspumpe, Edwards Diffstak 250/2000 (2000 l/s)
- DP2: Öldiffusionspumpe, Edwards Diffstak 160/700 (700 l/s)
- TP1: Turbopumpe, Balzers TMU520 (Saugvermögen: 500 l/s)
- TP2: Turbopumpe, Balzers TMU260 (Saugvermögen: 210 l/s)
- TP3: Turbopumpe, Balzers TMU085 (56 l/s)
- IG1: Ionengetterpumpe, Varian VacIon Plus 500 StarCell (500 l/s)
- IG2: Ionengetterpumpe, Varian VacIon Plus 2 (2 l/s)
- TSP: Titansublimationspumpe mit Kryoschild, Varian (3.6 g Titan)
- 1.PS-M: 1. Pumpstufe des Manipulators
- 2.PS-M: 2. Pumpstufe des Manipulators
- 1.PS-DP: 1. Pumpstufe der Drehplattform
- 2.PS-DP: 2. Pumpstufe der Drehplattform
- DS: Dampfsperre, wassergekühlt
- AF: Adsorptionfalle
- KF: Katalysatorfalle
- SV: Schmetterlingsventil
- PV: Plattenschieber
- K: Kapillardoser
- XYZ: x-y-z-Justierung der Düse
- MFC1: Massendurchflußmesser, MKS 1259C (0-100 sccm, 10 bar max.)
- MFC2: Massendurchflußmesser, MKS 1259C (0-20 sccm, 10 bar max.)
- M: Zweifaches Manometer für Flaschen- und Auslaßdruck, Messer Griesheim
- M1: Manometer, SensorTechnics B6010G0 (Meßbereich: 0,01-10 bar)
- M2: Manometer, MKS-Baratron Type 121A (Meßbereich: 10<sup>-4</sup>-1 mbar)
- CC: Kaltkathode, Varian (Meßbereich: 10<sup>-7</sup>-10<sup>-2</sup> mbar)
- IM: Ionisationsmanometer, Varian UHV-24 (Meßbereich: 10<sup>-11</sup>-10<sup>-4</sup> mbar)
- TC: Pirani-Manometer, Varian (Meßbereich: 10<sup>-3</sup>-1000 mbar)

*Legende zu Abbildung 2-2.*

Die 1. Pumpstufe der zweifach differentiell gepumpten rotierbaren Flansche an der Drehplattform und am Manipulator sind an das Vorvakuumssystem des Gasdosiersystems angeschlossen. Die 2. Pumpstufe der Drehplattform wird über das Hochvakuumssystem des Gasdosiersystems gepumpt. Eine kleine Ionengetterpumpe (IG2) hält das Vakuum in der 2. Pumpstufe des Manipulator-Drehflansches aufrecht. Nach dem Belüften wird diese Pumpstufe zunächst über ein Ventil zur Streukammer evakuiert, bevor die Ionengetterpumpe wieder eingeschaltet wird. Ebenso erfolgt die Evakuierung des Gasvolumens hinter der Düse über ein Ventil zur ersten Pumpstufe des Molekularstrahls. Die UHV-Streukammer wird zusätzlich zur Turbopumpe (TP1) noch von einer Ionengetterpumpe (IG1) und einer Titansublimationspumpe (TSP) gepumpt, wodurch ein Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar erreicht wird. Die Druckmessung erfolgt durch Ionisationsmanometer (IM) mit thorierten Iridiumfilamenten. In der 1. Pumpstufe des Molekularstrahls wurde eine Kaltkathode (CC) gewählt, die aufgrund der Drücke von bis zu  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar während des Betriebs des Düsenstrahls die höhere Betriebssicherheit aufweist.

## 2.2 Molekularstrahl

Das Prinzip der Molekularstrahltechnik erfordert einen relativ komplexen Vakuumaufbau. Man hat ein offenes System von vier Vakuumkammern, in denen sich im Betrieb des Strahls von der 1. Pumpstufe ( $p_1=10^{-4}$  mbar) bis zur Streukammer ( $p_s=10^{-10}$  mbar) ein Druckgradient über 6 Zehnerpotenzen einstellt. Zusätzlich hat man während des Betriebs einen hohen Gasanfall, wodurch große Saugleistungen notwendig sind, um trotzdem das für die Düsenstrahlexpansion notwendige Hochvakuum in der ersten Pumpstufe aufrecht zu erhalten und in den darauffolgenden Pumpstufen den Druckgradienten zu erreichen, der notwendig ist, um in der Streukammer den Hintergrunddruck minimal zu halten. Im folgenden wird der konzeptionelle Aufbau des Molekularstrahls in der logischen Abfolge der Strahlerzeugung beschrieben.

### 2.2.1 Gaszufuhr und Seeding-Einheit

In den Experimenten wurde CO (Messer Griesheim, Reinheitsgrad 4.7) für die Haftfaktor- und Streumessungen verwendet. Helium (Messer Griesheim, Reinheitsgrad 6.0) diente sowohl zur Heliumstreuung als auch als inertes Seeding-Gas zur Erhöhung der kinetischen Energie des CO-Strahls. Die Stahldruckflaschen (2 l, 150 bar für CO, 10 l, 200 bar für He) sind jeweils über zweistufige Druckminderer ( $p_{out} = 0,2-10$  bar) und ganzmetallgedichtete Edelstahlzuleitungen mit je einem Massenflußregler (Typ MKS 1259C) verbunden. Das Prinzip der Massenflußregler

basiert darauf, daß die Energiemenge, die zur Aufrechterhaltung eines Temperaturprofils entlang einer Röhre benötigt wird, durch welche laminarer Durchfluß erfolgt, über die Wärmekapazität proportional zum Massenfluß ist.

$$\Delta T = \frac{W}{C} \Rightarrow F_N = \frac{P}{C\Delta T} \quad (2-1)$$

$\Delta T$ : Temperaturänderung des Gases

$F_N$ : Teilchenfluß

$W$ : zugeführte Wärme

$C$ : Wärmekapazität

$P$ : zugeführte Leistung

Mit Gleichung 2-1 kann der Teilchenfluß ermittelt werden. Die Regler sind mit Stickstoff geeicht. Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Wärmen, Dichten und molekularen Strukturen, müssen die Meßwerte mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden, um den Massenfluß der jeweiligen Gassorten zu bestimmen. Er beträgt für He 1,454 und für CO 1,00 [30]. Um den Gasfluß aufrecht zu erhalten, benötigt man eine Druckdifferenz von mindestens 1 bar zwischen Ein- und Auslaß, d.h. zwischen Druckminderer und Düse. Die Regler sind für einen maximalen Einlaßdruck von 10,5 bar ausgelegt, wodurch der Druck an der Düse auf maximal 9,5 bar limitiert ist. In der Zuleitung zwischen Massenflußregler und Düse findet die Messung des Düsendrucks  $p_D$  statt (Manometer, SensorTechnics B6010G0, Meßbereich: 0,01-10 bar). Beide Gase mischen in dem Verhältnis, das an den Reglern eingestellt wird. Das Volumen der Zuleitung von  $\approx 4 \text{ cm}^3$  erlaubt eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtsdrucks vor der Düse ( $t \approx 1-5 \text{ min}$ ). Ferner kann eine Entmischung des Gases in der Zuleitung vernachlässigt werden. Für die Dimensionierung der Massenflußregler galt es einige einfache Vorüberlegungen zu machen [31]. 99% des aus der Düse austretenden Gases wird in der ersten Pumpstufe abgepumpt. Der Massenfluß  $M_D$  wird also durch das maximale Saugvermögen der ersten Pumpstufe limitiert.

$$M_D = S_{\max} \cdot p_{\max} = 2000 \text{ l/s} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} = 120 \text{ sccm}^* \quad (2-2)$$

2000 l/s ist hierbei das angegebene Saugvermögen der Diffusionspumpe in der ersten Pumpstufe nach dem Baffle und  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  entspricht dem Druck bei dem die mit Santovac 5 betriebene Diffusionspumpe gerade noch mit vollem Saugvermögen arbeitet. Aus der

\* 1 sccm (standard cubic centimeters per minute) = 1 Norm  $\text{cm}^3/\text{min}$  bezogen auf 1013 mbar, 0° nach DIN 1874

Überlegung, den CO-Fluß für Haftfaktormessungen bei niedrigen Flüssen ( $<1$  sccm) präzise regeln zu können, wurde die Kombination 20 sccm für CO und 100 sccm für He gewählt. Mittels eines Ventils kann auch das CO über den 100 sccm-Massenflußregler gesteuert werden.

## 2.2.2 Düse

### 2.2.2.1 Düsendurchmesser

Eine kreisförmige Bohrung in der Wandung eines Molybdän-Röhrchens mit einem Außendurchmesser von 1,02 mm und einer Wandstärke von 0,2 mm (Goodfellow) dient als Düse. Es wurden in dieser Arbeit Düsenöffnungen von 100  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$  bezüglich ihrer Molekularstrahlcharakteristik untersucht. Für alle Haftfaktor- und Streumessungen war die 50  $\mu\text{m}$ -Düse in Betrieb. Die Düsenöffnung wurde mechanisch gebohrt (Firma G. Frey, Berlin). Unter dem Lichtmikroskop konnte man ein scharf umrandetes kreisförmiges Bohrloch erkennen, das auch für die 50  $\mu\text{m}$ -Bohrung keine Ausfransungen erkennen ließ. Das Molybdän-Röhrchen wurde an beiden Seiten in je einen Kupferzylinder eingelötet (vgl. Anhang: Düsenhalter).

Die bei der Fertigung anfallenden Verunreinigungen im Molybdän-Röhrchen (Schmiermittel vom Bohrprozeß, Flußmittel vom Hartlöten) können insbesondere die 50  $\mu\text{m}$ -Bohrung schnell verstopfen. Eine sorgfältige Reinigung vor dem Einbau ist daher anzuraten. Während des Betriebs konnte eine verstopfte Düse durch Heizen ( $I_H = 21$  A) bei  $p_{D,\text{Helium}} = 7$  bar wieder vollständig geöffnet werden. Vermutlich reichten die dabei erzielten Düsentemperaturen aus, um die Verunreinigungen zu verdampfen.

Über die Kupferzylinder ist die Düse thermisch an eine Wasserkühlung bzw. wahlweise eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff ( $T_{\text{min}} = 90$  K) angekoppelt. Mit einer direkten Widerstandsheizung des Molybdän-Röhrchens wird die Düse geheizt. Der effektive Temperaturbereich innerhalb dessen die Düsentemperatur (Quellentemperatur) variiert werden kann liegt zwischen 90 K und 2200 K ( $I_H = 21$  A). Der Schmelzpunkt von Molybdän bei 2610 K liefert hier die natürliche obere Grenze. Um eine thermische Ausdehnung der Düse zuzulassen ist das Molybdän-Röhrchen nur an einer Seite befestigt und an der anderen flexibel gehalten. Dementsprechend muß die Düsenposition vor dem Skimmer bei unterschiedlichen Düsentemperaturen jeweils nachjustiert werden, um einen maximalen Fluß in der Streukammer zu gewährleisten.

Der Düsendurchmesser  $d_D$  ist neben dem Düsendruck  $p_D$  der entscheidende Parameter für die Eigenschaften des Molekularstrahl. Für CO und andere Gase wurde eine empirische Formel zur Bestimmung des Geschwindigkeitsverhältnisses  $S_{||}$  im Molekularstrahl aufgestellt [32] (siehe [28] S.30).

$$S_{||} = 5,4 \cdot (p_D \cdot d_D (\text{Torr} \cdot \text{cm}))^{0,32} \quad (2-3)$$

Der Gaseintrag durch die Düse entspricht dem Produkt aus Leitwert der Düse  $C_D$  und  $p_D$ . Der Düsendurchmesser  $d_D$  geht dabei quadratisch in den Leitwert ein (Gleichung 2-4). Bei vorgegebenem maximalen Saugvermögen in der 1. Pumpstufe des Molekularstrahls sollte  $d_D$  möglichst klein gewählt werden, um mit einem dementsprechend höheren  $p_D$  das Geschwindigkeitsverhältnis  $S_{||}$  zu maximieren. So werden zum Beispiel für Helium Geschwindigkeitsverhältnisse bis zu 200 erreicht, indem man Helium mit einem Druck von einigen 100 bar aus einer 20  $\mu\text{m}$ -Düse expandiert. Eine Abschätzung des Leitwerts der Düsenöffnung erlaubt folgende Gleichung [28].

$$C_D = 3,7 \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_D^2 \left[\frac{l}{s}\right] \quad (2-4)$$

Der Durchmesser  $d_D$  wird dabei in cm angegeben. Für  $d = 0,005$  cm,  $T = 293$  K und  $M = 28$  u erhält man einen Leitwert von 0,23 ml/s bzw. 14  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Die Gültigkeit dieser Formel beschränkt sich zwar nur auf den Bereich der Molekularströmung. Der Leitwert konnte jedoch experimentell bestätigt werden (mit einem CO-Fluß von 2 sccm stellt sich ein Düsendruck von 0,17 bar ein, woraus ein Leitwert der Düse von 12  $\text{cm}^3/\text{min}$  resultiert). Bei dem maximal von den Massenflußreglern regelbaren Druck von 9,5 bar läßt sich somit für CO bei Raumtemperatur mit der 50  $\mu\text{m}$ -Düse ein Massenfluß von 114 sccm einstellen. Das heißt, daß man unter den gegebenen Randbedingungen wie Saugvermögen der Diffusionspumpe und Maximaldruck der Massenflußregler mit der 50  $\mu\text{m}$ -Düse den maximal möglichen Fluß erreichen kann und gleichzeitig gute Strahlbedingungen realisiert.

### 2.2.2.2 Düsentemperatur

Bei der adiabatischen Expansion in der Düse spielt die Quelltemperatur des Gases und damit die Düsentemperatur eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften des Molekularstrahls. Dementsprechend wurde der Bestimmung der Düsentemperatur besondere Aufmerksamkeit zuteil.

### 2.2.2.2.1 Thermoelemente

Die einfachste und zuverlässigste Methode der Temperaturbestimmung ist das Punktschweißen von Thermoelementen an die Flächen, deren Temperatur interessiert. Es wurden zwei Thermoelemente zur Bestimmung der Quelltemperatur an dem Molybdän-Röhrchen befestigt (vgl. Abb. 2-3).

Für die Messung von Temperaturen von bis zu 2200 K eignen sich Typ-C Thermoelemente.

Das Punktschweißen des Thermoelements an

Molybdän führt jedoch zu keiner festen thermischen Ankopplung. Deshalb kann die gemessene Temperatur am C-Typ Thermoelement nur eine untere Grenze für die tatsächliche Quelltemperatur darstellen. Bei den Eichmessungen mit dem He-Strahl (siehe Kapitel 2.2.2.2.4) waren die Temperaturmessungen des C-Typs jedoch zumindest im unteren Temperaturbereich gute Anhaltspunkte für die Quelltemperatur. Da beim Punktschweißen in unmittelbarer Nähe der Düsenöffnung Wärme frei wird, die zur thermischen Verformung der Düse führen kann, wurde nach den Eichmessungen das C-Typ Thermoelement nur noch mit Federkraft an die Rückseite des Röhrchens hinter die Düsenöffnung angedrückt. Dadurch reduziert sich die thermische Ankopplung natürlich drastisch, und eine genaue Temperaturmessung ist nicht mehr möglich.

Ein K-Typ Thermoelement, das sich gut punktschweißen läßt, dessen Maximaltemperatur aber mit 1520 K zu niedrig für eine direkte Temperaturmessung an der Düse ist, wurde etwa 3 cm unterhalb der Düsenöffnung angepunktet. Dort übersteigt die Temperatur aufgrund des Temperaturgradienten zum Rand hin die 1520 K nicht mehr. Die Idee, die Temperaturmessung an diesem Thermoelement als Referenz für die Quelltemperatur zu nehmen, mußte jedoch verworfen werden. Zum einen tragen für unterschiedliche Temperaturen Wärmeleitung und Wärmestrahlung unterschiedlich stark zum Wärmeverlust bei. Somit verändert sich das Temperaturprofil über das Röhrchen und man hat keinen proportionalen Zusammenhang zwischen  $T_D$  und  $T_{K-Typ}$ . Zum anderen ändert sich bei Variation des Gasflusses  $T_{K-Typ}$  stark wohingegen  $T_D$  annähernd konstant bleibt.

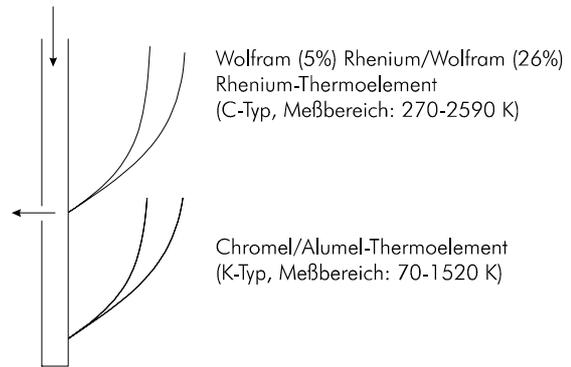


Abbildung 2-3: Thermoelementbefestigung am Molybdänröhrchen.

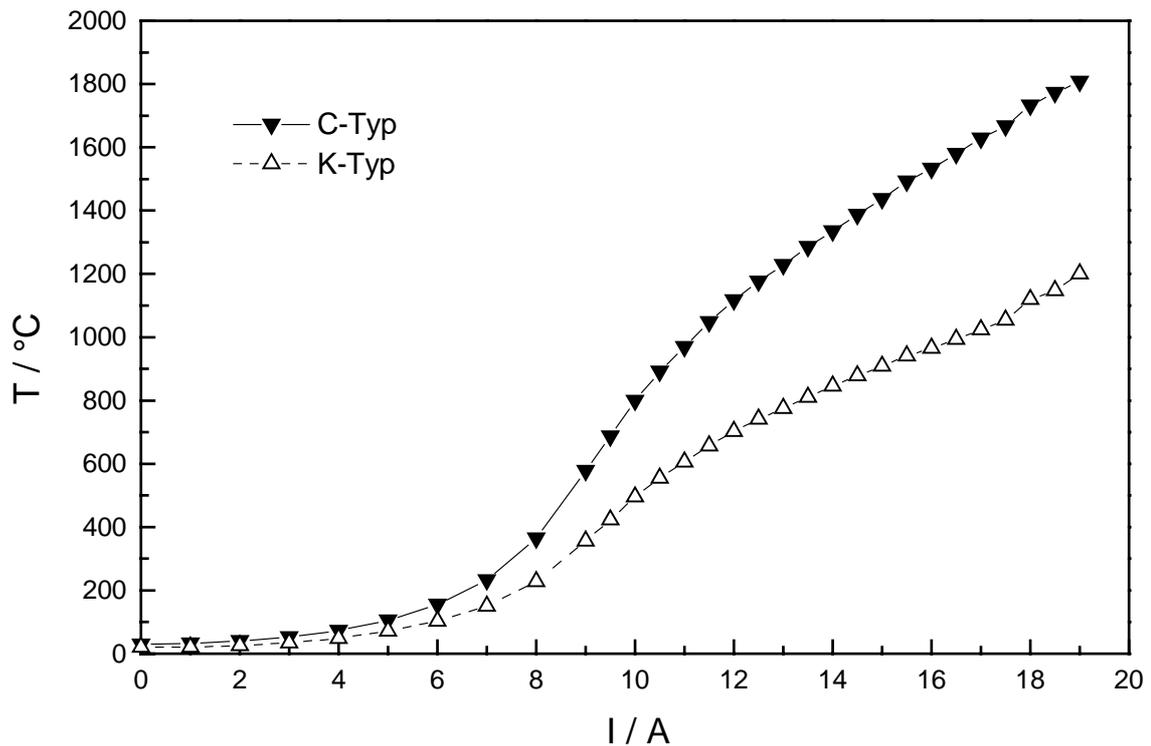


Abbildung 2-4: Temperatur an den Thermoelementen als Funktion der Heizstromstärke ohne Gasfluß.

#### 2.2.2.2.2 Pyrometer

Mit einem Pyrometer wird die Wärmestrahlung eines Körpers gemessen. Das ausgesendete Spektrum wird mit dem Planckschen Strahlungsgesetz für schwarze Körper beschrieben und steht in einem direkten funktionalen Zusammenhang mit der Oberflächentemperatur. Das Pyrometer (accufiber model 10, Leihgabe des MSL) mißt die Wärmestrahlung in einem definierten Frequenzbereich und bestimmt bei gegebenem Emissionsgrad der Oberfläche die Temperatur. Für den Ruthenium-Kristall stimmte die so gemessene Temperatur bei einem angenommenen Emissionsgrad von 0,06 für  $T > 1000$  K innerhalb von 5% mit den Temperaturen des angepunkteten Thermoelements überein.

Die Messung der Düsentemperatur war jedoch nicht möglich. Zum einen ist der Emissionsgrad des Röhrchens mit den angepunkteten Thermoelementen nicht homogen (vgl. Abb. 2-5). Zum anderen wird bei der Messung mit dem Pyrometer die Temperatur über einen kreisförmigen Bereich von 1 cm gemittelt. Die Düsenoberfläche deckt aber nur etwa 15% dieser Fläche ab.

### 2.2.2.2.3 Thermokamera

Eine Möglichkeit den Temperaturverlauf über die Düse orts aufgelöst zu bestimmen ist mittels einer Thermokamera. Die Temporaufauflösung der Kamera (Leihgabe des ZAE Bayern) liegt zwischen  $-50$  und  $+70^{\circ}\text{C}$ . Ein Filter muß vorgeschaltet werden (1 cm Plexiglas) um die Sättigungsgrenze der Pixel nach 1000 K zu verschieben. Eine absolute Temperatureichung ist dann nur noch schwer möglich, weil dann das Absorptionsspektrum von Plexiglas in die Temperaturberechnung einfließen muß. Die Temporaufnahmen liefern aber trotzdem interessante Informationen. In Abb. 2-5 ist das gemessene Temperaturprofil mit zu den Kupferzylindern ( $\pm 40$  mm) abfallenden Temperaturgradienten dargestellt. Man erkennt, daß das Molybdän-Röhrchen in x-Richtung leicht verbogen ist. Aufgrund des höheren Emissionsgrads heben sich die Thermoelmentdrähte (insbesondere der C-Typ) wie Spikes vom Molybdän-Röhrchen gleicher Temperatur ab. Wie oben erwähnt ist dies ein Grund, der die Temperaturmessung mit dem Pyrometer schwierig gestaltet.

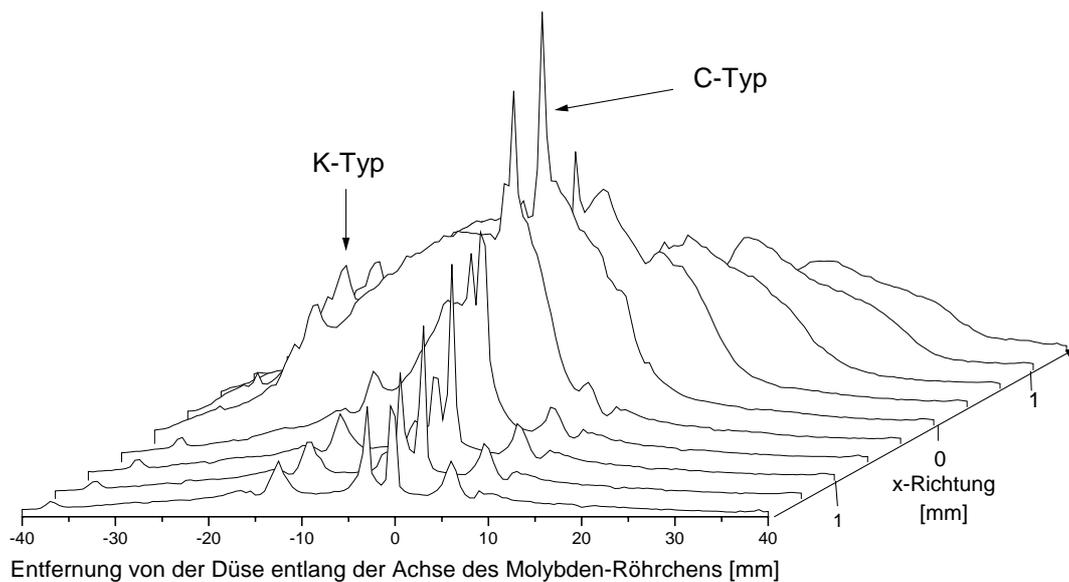


Abbildung 2-5: Temperaturprofil der Düse bei einem Fluß von 72,7 sccm He, aufgenommen mit der Thermokamera. Die Heizstromstärke betrug 8,6 A. Die Thermoelmente zeigten die Temperaturen  $T_K = 473$  K und  $T_C = 748$  K.

Das Temperaturprofil der Düse wurde für verschiedene Heizströme aufgenommen. Abb. 2-6 zeigt den Verlauf für unterschiedliche Gasflüsse. Die Darstellung verdeutlicht die Schwierigkeit von einer Temperaturmessung an der Flanke des Temperaturprofils auf die Quelltemperatur zu schließen. Abhängig vom Gasfluß findet eine signifikante Änderung des

Temperaturprofils statt. Bei steigendem Fluß fällt deshalb die Temperatur am K-Typ-Thermoelement. Die Düsentemperatur  $T_D$  im Maximum des Temperaturverlaufs bleibt bei Variation des Gasflusses jedoch annähernd konstant.

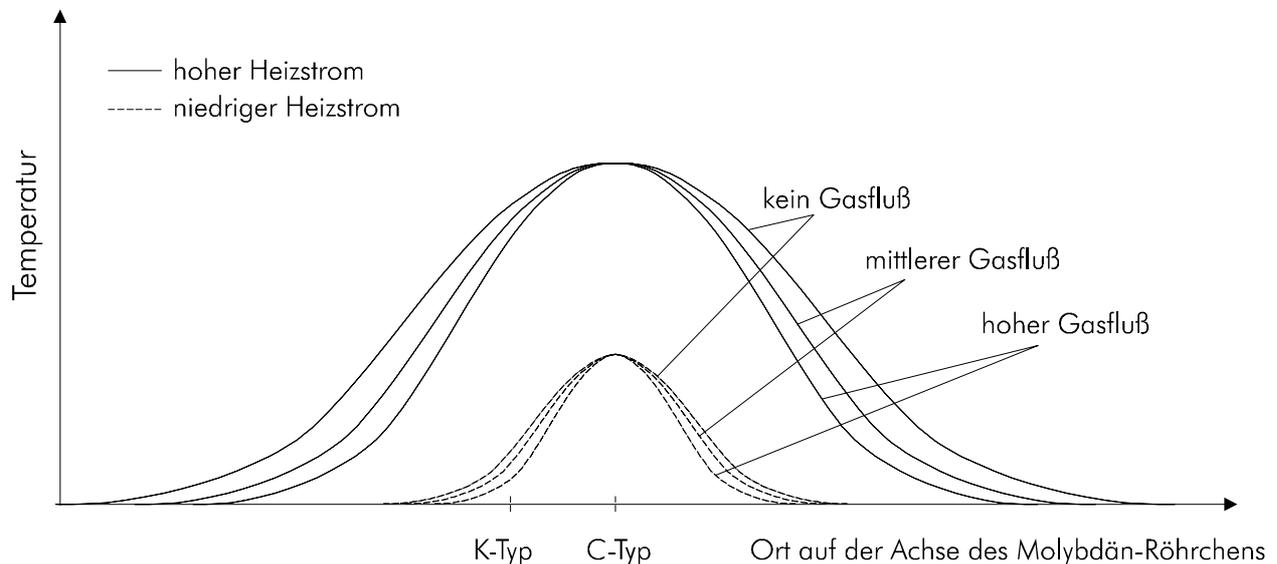


Abbildung 2-6: Schematisches Temperaturprofil entlang des Molybdän-Röhrchens für unterschiedliche Gasflüsse und Heizströme.

#### 2.2.2.2.4 Temperatureichung mit den Flugzeitspektren von Helium

Mit dem experimentellen Aufbau ist es möglich Flugzeitspektren des Düsenstrahls zu messen. Somit läßt sich die mittlere kinetische Energie  $\langle E \rangle$  und die Paralleltemperatur  $T_{\parallel}$  des Düsenstrahls bestimmen (vgl. Kap. 3). Bei einem reinen He-Strahl existieren weder Rotations- noch Vibrationsniveaus. Daher besteht zwischen  $\langle E \rangle$ , der verfügbaren Quellenenthalpie  $H_D$  und  $T_{\parallel}$  folgender formeller Zusammenhang (siehe Gleichung 3.6):

$$\langle E \rangle = H_D - kT_{\parallel} \quad (2-5)$$

Für Helium ist  $H_D$ :

$$H_D = \frac{5}{2}kT_D \Rightarrow \langle E \rangle = \frac{5}{2}kT_D - kT_{\parallel} \quad (2-6)$$

Werden aus dem Flugzeitspektrum des He-Strahls  $\langle E \rangle$  und  $T_{\parallel}$  ermittelt, kann daraus die Quelltemperatur  $T_D$  berechnet werden [28].

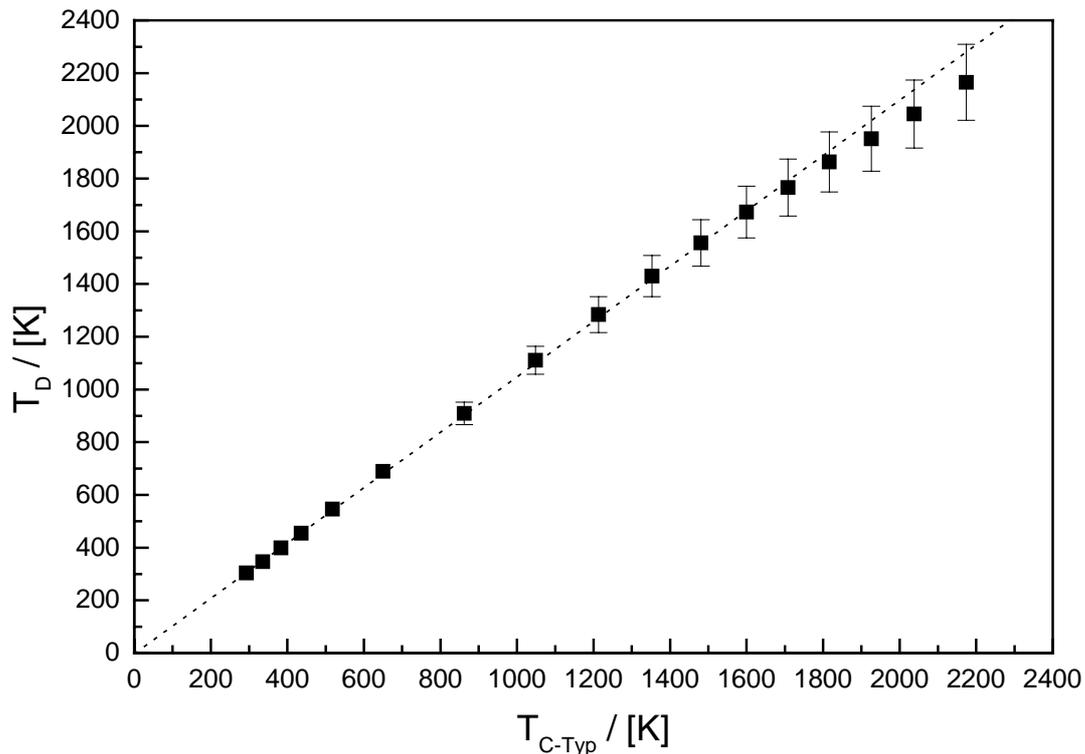


Abbildung 2-7: Auftragung der aus den He-Flugzeitspektren berechneten Quellentemperatur gegen die Temperatur des hinter der Düsenöffnung „angepunkteten“ C-Typ Thermoelements.

Diese stand in sehr guter Übereinstimmung mit der Temperatur  $T_C$  des hinter der Düsenöffnung angepunkteten C-Typ Thermoelements (siehe Abbildung 2-7). Die Fehler für  $T_D$  ergeben sich aus den Fehlern von  $\langle E \rangle$  und  $T_{\parallel}$  mittels Fehlerfortpflanzungsgesetz.  $T_D$  ist geringfügig höher als  $T_C$ . Dies kann damit erklärt werden, daß im Wärmeübergang zum Thermoelement aufgrund des schlechten Punktschweißkontakts ein meßbarer Temperaturgradient entsteht. Bei hohen Temperaturen nimmt die Steigung von  $T_D$  mit  $T_C$  ab, gleichzeitig nimmt aber auch der Fehler in der Temperaturbestimmung zu. Es ist denkbar, daß sich das Gas in der Düse aufgrund des steilen Temperaturgradienten an der Düse nicht mehr im thermischen Gleichgewicht mit Temperatur an der Düsenöffnung befindet.

Bei einem reinen CO-Strahl oder einem Gasmisch aus CO und He, wie es später beim „Seeding“ (siehe Kapitel 3.1.3) verwendet wird, spielen auch die Rotations- und Vibrationsniveaus eine Rolle. Eine Temperaturbestimmung dieser Art ist folglich nicht möglich. Trotzdem kann auch in diesem Fall mit den Flugzeitspektren des reinen He-Strahls und der Heizstromstärke  $I$  als Referenz die Quellentemperatur angegeben werden.

Abbildung 2-8 zeigt das Ergebnis dieser Temperatureichung. Eine merkliche Erwärmung der Düse findet erst bei ca. 6 A statt. Für hohe Heizstromstärken geht die Eichkurve wegen der zunehmenden Abstrahlungsverluste ( $\propto T^4$ ) in Sättigung.

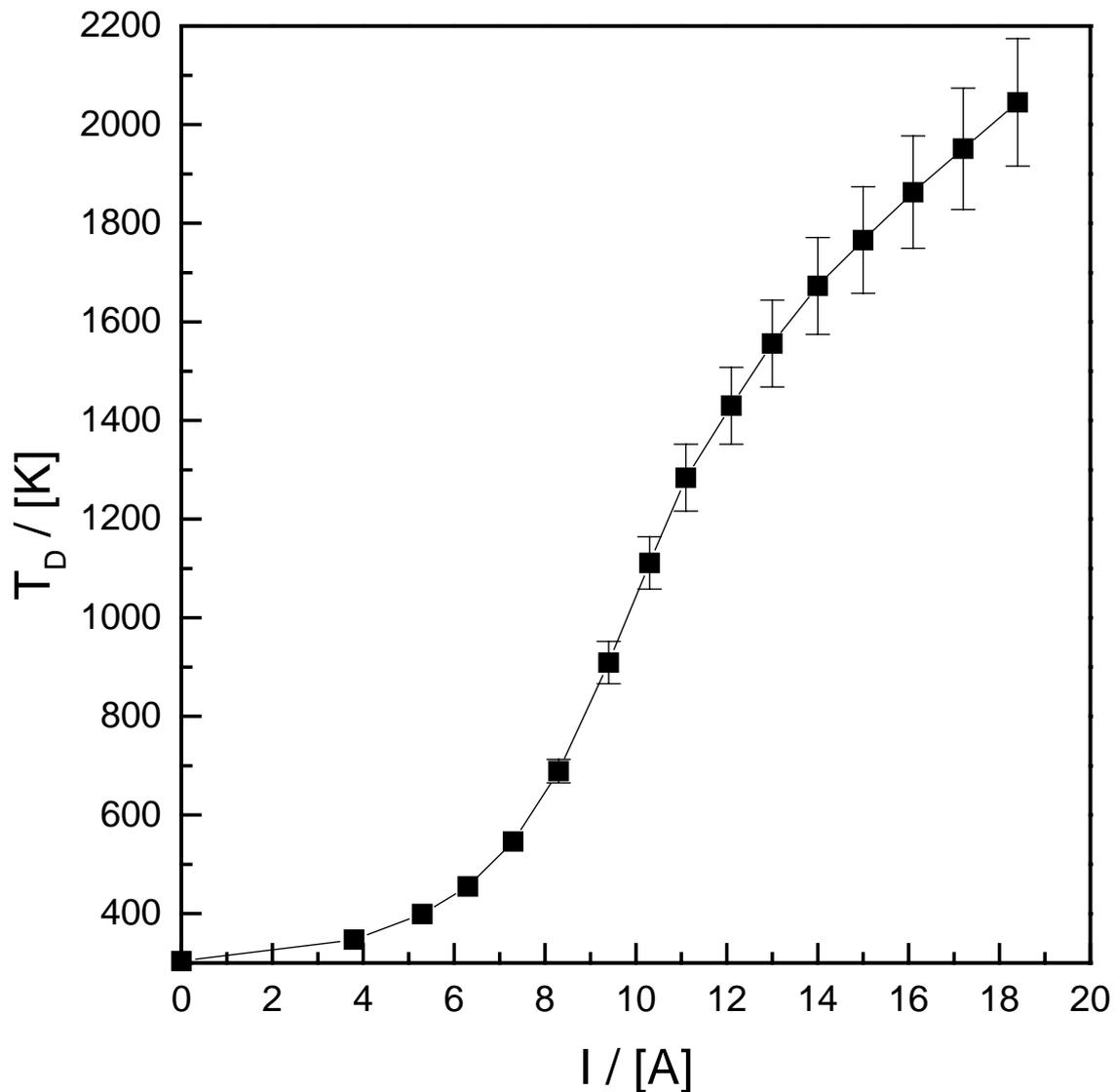


Abbildung 2-8: Eichkurve für die Bestimmung der Quellentemperatur aus der Heizstromstärke der Düse.

### 2.2.3 Düsenposition und Skimmer

Um einen hohen Strahlfluß am Ort der Probe zu erzielen, muß die Düse exakt vor dem Skimmer justiert sein. Insbesondere durch die thermische Ausdehnung des Molybdän-Röhrchens beim Heizen der Düse ist es notwendig, die Düsenposition immer wieder nachzujustieren. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit ein Düsenmanipulator entwickelt, der mit einer auf einem DN100CF-Flansch aufgebauten Düsenhalterung die Düse in die drei Raumrichtungen innerhalb von  $\pm 10$  mm mit einer Präzision von 0,05 mm vor dem Skimmer positionieren kann (vgl. Anhang: Düsenmanipulator). Der Abstand  $x_{D \rightarrow S}$  von der Düse zur Skimmeröffnung beträgt 10 mm.

Der Fluß an der Probe ist weitgehend unabhängig von  $x_{D \rightarrow S}$ . Er sollte so gewählt sein, daß sich keine Stoßfront ausbilden kann, wie sie aus Düsenexpansionen bekannt ist. Ziel ist es einen direkten Übergang von viskosem Fluß hoher Dichte zu freier Molekularströmung zu erhalten. Die Entfernung von der Düse zur Stoßfront berechnet sich wie folgt:

$$x_{D \rightarrow S} > l = 0,67 \cdot d_D \cdot \sqrt{\frac{p_D}{p_b}} \quad (2-7)$$

$d_D$ : Düsendurchmesser

$p_D$ : Druck im Stauraum vor der Düse

$p_b$ : Hintergrunddruck in der ersten Pumpstufe

$l$ : ist der Abstand von der Düse bis zur Schockfront.

Berechnet man  $l$  aus einer für den Strahlbetrieb typischen Standardeinstellung ( $d = 50 \mu\text{m}$ ,  $p_D = 500 \text{ mbar}$ ,  $p_b = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ ) so erhält man für  $l = 7,5 \text{ cm}$ . Dies bedeutet, daß der Abstand zum Skimmer unter den gegebenen Randbedingungen unkritisch ist. Da zu den nächsten Pumpstufen der Hintergrunddruck sukzessive jeweils um 2 Größenordnungen abnimmt ist die Ausbildung einer Stoßfront in den folgenden Kammern ausgeschlossen. Der Skimmer zwischen erster und zweiter Pumpstufe dient zum „Herausschälen“ des zentralen Kerns des Molekularstrahls, um den Druckanstieg in der zweiten Pumpstufe gering zu halten. Es wurde ein Skimmer der Firma Beam Dynamics (Minneapolis, Minnesota) mit einem Durchmesser der Öffnung von 0,5 mm verwendet. Dieser Skimmer ist darauf optimiert, durch scharfe Kanten an der Skimmeröffnung und einen spitzen Winkel des Konus zum Strahl (Länge = 19,2 mm, Basisdurchmesser = 20,2 mm) die Streuverluste im Strahl zu minimieren [33].

## 2.2.4 Chopper

### 2.2.4.1 Technischer Aufbau

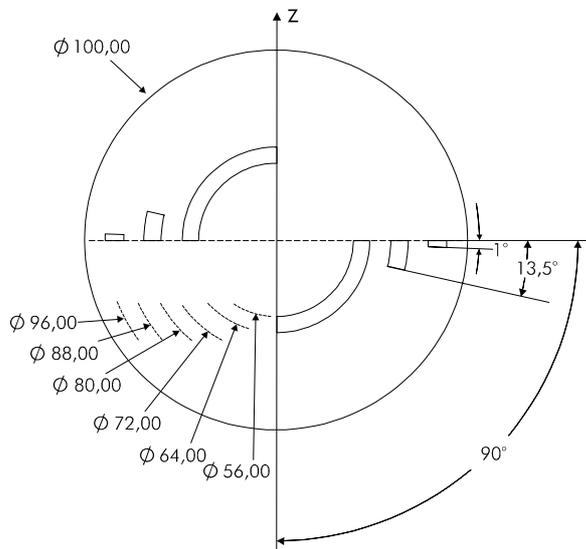


Abbildung 2-9: Geometrie der Chopperscheibe.

Der Chopper befindet sich hinter dem Skimmer in der zweiten Pumpstufe der Molekularstrahlapparatur. Er wird von einem HV-tauglichen Elektromotor (Faulhaber Motoren, Typ: 3153K006B-E1259, Sonderanfertigung<sup>\*</sup>) mit einer Betriebsspannung zwischen 5 V und 15 V angetrieben. Innerhalb dieses Spannungsbereichs erhält man einen ungefähr linearen Anstieg der Umlauffrequenz mit der Spannung. Die kleinste Umlauffrequenz beträgt 55 Hz. Die maximale Umlauffrequenz ist bei 15 V mit 200 Hz erreicht. Der Choppermotor zeichnet sich durch seine hohe Laufruhe aus. Eventuell

auf tretende Schwingungen werden durch eine Viton-Halterung gedämpft. Die Wärmeverlustleistung des Motors wird durch eine gute thermische Ankopplung des Motorengehäuses abgeführt. Daraus resultiert ein nur geringer Anstieg des Basisdrucks in der 2. Pumpstufe von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar auf  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar bei Betrieb des Choppers.

Symmetrisch auf die Motorenachse ist die Chopperscheibe angebracht (siehe Abbildung 2-9). Sie besteht aus einer 0,3 mm dicken Kupfer-Beryllium-Legierung (Material: 1.4310), die sich durch ihre hohe Materialfestigkeit auszeichnet. Auf der Scheibe wurden auf unterschiedlichen Durchmessern Schlitze von  $1^\circ$ ,  $13,5^\circ$  und  $90^\circ$  je um  $180^\circ$  versetzt, in das Material geätzt (Herz Ätztechnik, Epfendorf). Die Toleranz der Ätzmaße beträgt 0.03 mm. Die Chopperscheibe kann von oben mittels einer Lineardurchführung stufenlos in die Molekularstrahlachse hineingefahren werden. Abhängig von Schlitzbreite und Umlauffrequenz wird die Länge der geschoppten Molekülpakete variiert. Pro Umlauf werden 2 Molekülpakete generiert. Eine Lichtschranke, die um  $180^\circ$  versetzt zur Molekularstrahlachse montiert ist, erzeugt beim Durchgang des  $1^\circ$ -Schlitzes ein Triggersignal, das bei Flugzeitmessungen als Startsignal dient.

<sup>\*</sup> Die Lager des Elektromotors wurden gegen ungeschmierte HV-taugliche Lager ausgetauscht

### 2.2.4.2 Chopperöffnungsfunktion

Die in einem Experiment gemessenen Flugzeitspektren sind immer eine Faltung der Flugzeitverteilung der Moleküle im Molekularstrahl mit der Öffnungsfunktion des Choppers. Die Öffnungsfunktion beschreibt die auf eins normierte Fläche, durch die der Strahl hindurchtreten kann, als Funktion der Zeit. Wählt man die Öffnungsfunktion schmal genug im Vergleich zur Flugzeitverteilung, so kann sie als deltaförmig angenähert werden. Damit kann die Flugzeitverteilung ohne eine Entfaltung direkt aus den Flugzeitspektren bestimmt werden. Natürlich büßt man durch eine Verschmälerung der Öffnungsfunktion an Strahlintensität ein und verschlechtert das Signal-Rausch-Verhältnis bzw. erhöht die Meßzeit. Die genaue Kenntnis der Chopperöffnungsfunktion ist daher wichtig. Man erhält sie aus der Schnittfläche der gewählten Chopperöffnung (Breite  $b$  in der Mitte des Spalts) und der dahinterliegenden kreisförmigen Blende (Radius  $r$ ) in Abhängigkeit von der Zeit (siehe Abbildung 2-10). Dabei wird der Chopperschlitz als rechteckig angenähert. Für die Geschwindigkeit  $v$ , der an der Blende vorbeigeführten Chopperöffnung, gilt:

$$v = \pi f d \quad (2-8)$$

$f$ : Umlauffrequenz der Chopperscheibe

$d$ : Durchmesser der Scheibe am Ort der entsprechenden Spaltmitte

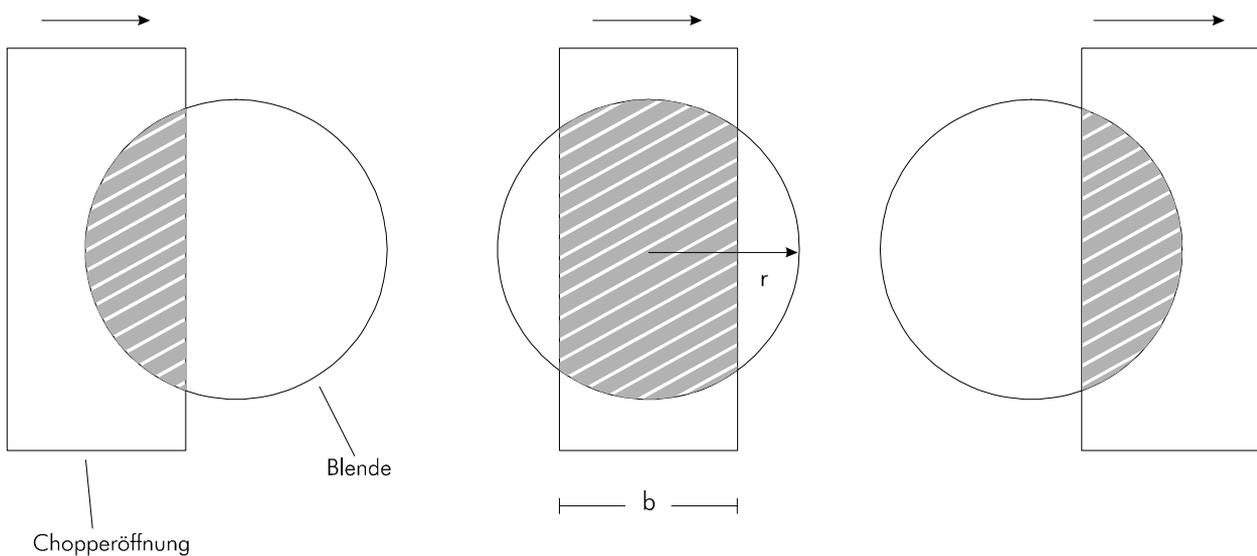


Abbildung 2-10: „Momentaufnahmen“ des an der Blende (Radius  $r$ ) vorbeigeführten Chopperspalts für die drei Zeitintervalle in Gleichung 2-9. Der Spalt wird näherungsweise als rechteckig betrachtet.  $b$  ist die Breite in der Mitte des Spalts,  $r$  der Blendenradius.

Für  $b < 2r$  gilt für die Chopperöffnungsfunktion S:

$$S(t) = \begin{cases} r^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{v \cdot t}{r}\right) - r \cdot \sin\left[\arccos\left(1 - \frac{v \cdot t}{r}\right)\right] \cdot (r - v \cdot t) & t = \left[0; \frac{b}{v}\right] \\ r^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{v \cdot t}{r}\right) - r \cdot \sin\left[\arccos\left(1 - \frac{v \cdot t}{r}\right)\right] \cdot (r - v \cdot t) - \\ - r^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{v \cdot t - b}{r}\right) + r \cdot \sin\left[\arccos\left(1 - \frac{v \cdot t - b}{r}\right)\right] \cdot \\ \cdot [r - (v \cdot t - b)] & t = \left[\frac{b}{v}; \frac{2r}{v}\right] \\ r^2 \pi - r^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{v \cdot t - b}{r}\right) + \\ + r \cdot \sin\left[\arccos\left(1 - \frac{v \cdot t - b}{r}\right)\right] \cdot [r - (v \cdot t - b)] & t = \left[\frac{2r}{v}; \frac{2r + b}{v}\right] \end{cases} \quad (2-9)$$

Für  $b \geq 2r$  gilt für die Chopperöffnungsfunktion S:

$$S(t) = \begin{cases} r^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{v \cdot t}{r}\right) - r \cdot \sin\left[\arccos\left(1 - \frac{v \cdot t}{r}\right)\right] \cdot (r - v \cdot t) & t = \left[0; \frac{2r}{v}\right] \\ r^2 \pi & t = \left[\frac{2r}{v}; \frac{b}{v}\right] \\ r^2 \pi - r^2 \cdot \arccos\left(1 - \frac{v \cdot t - b}{r}\right) + \\ + r \cdot \sin\left[\arccos\left(1 - \frac{v \cdot t - b}{r}\right)\right] \cdot [r - (v \cdot t - b)] & t = \left[\frac{b}{v}; \frac{2r + b}{v}\right] \end{cases} \quad (2-10)$$

In Abbildung 2-11 sind die normierten Öffnungsfunktionen für den  $1^\circ$ - und  $13,5^\circ$ -Schlitz der Chopperscheibe bei einer Umlauffrequenz von 200 Hz, wie sie bei der Aufnahme aller Flugzeitspektren verwendet wurde, und einem Blendendurchmesser von  $d_{\text{Blende}} = 2,0 \text{ mm}$ , dargestellt. Für die Halbwertsbreiten (FWHM) erhält man  $28 \mu\text{s}$  bzw.  $187 \mu\text{s}$ .

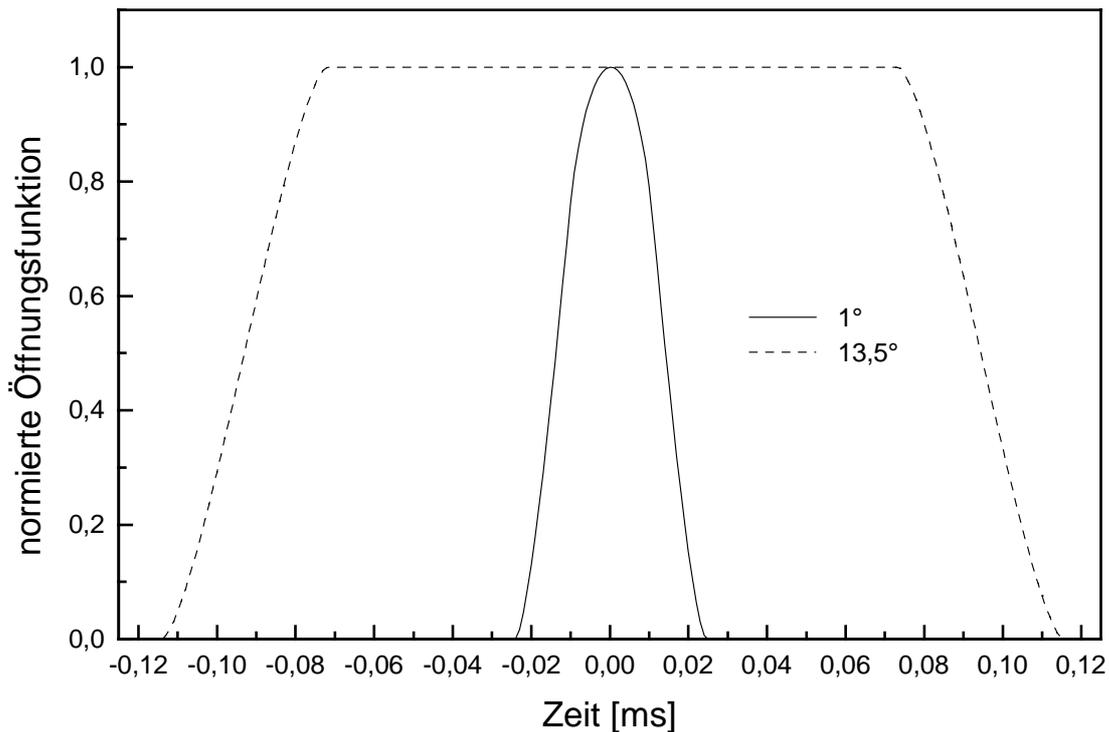


Abbildung 2-11: Nach Gleichung 2-9 und 2-10 berechnete Öffnungsfunktionen des 1°- und 13,5°-Spalts der Chopperscheibe (Umlauffrequenz = 200 Hz, Durchmesser der Blende = 2,0 mm).

### 2.2.4.3 Lichtschanke

Die Lichtschanke liefert einen TTL-Impuls, mit dem die Flugzeitmessungen getriggert werden. Im Idealfall sollte das exakt zu dem Zeitpunkt sein, zu dem sich auch die Mitte der 1°-Chopperöffnung in der Strahlachse befindet. Um dies zu testen, wurde ein Laser auf der Molekularstrahlachse justiert. Sichtfenster an beiden Enden der Apparatur bezüglich der Strahlachse erlauben bei zur Seite gefahrener Düse den ungehinderten „Durchschuß“ des Laserstrahls. Bei laufendem Chopper (1°-Schlitz, 200 Hz) wird das Laserlicht moduliert. Das modulierte Signal wurde mit einer Photodiode detektiert.

#### 2.2.4.3.1 Oszilloskop

Das Lasersignal wurde verstärkt, in ein TTL-Signal umgewandelt und auf einem Oszilloskop ausgegeben. Als Trigger für das Oszilloskop diente das TTL-Signal der Chopper-

Lichtschanke. Durch die Variation der Sprungspannung für die Generierung des TTL-Signals aus dem Lasersignal konnte die Signalbreite in einem bestimmten Bereich variiert werden, der Mittelpunkt bleibt jedoch gleich (siehe Abbildung 2-12). Der Mittelpunkt des Laser-TTL-Signals bestimmt den Zeitpunkt an dem sich die Mittelachse des 1°-Spalts des Choppers mit der Strahlachse des Molekularstrahls schneiden. Entsprechend den Messungen löst die Chopper-Lichtschanke das Startsignal für Flugzeitmessungen  $26 \pm 2 \mu\text{s}$  zu früh aus. Diese Zeitverzögerung lässt sich durch eine Fehljustierung der z-Achse des Choppers bezüglich der Strahlachse von 1,7 mm erklären. Dieser Fehler befindet sich in diesem Aufbau innerhalb der Toleranzgrenzen.

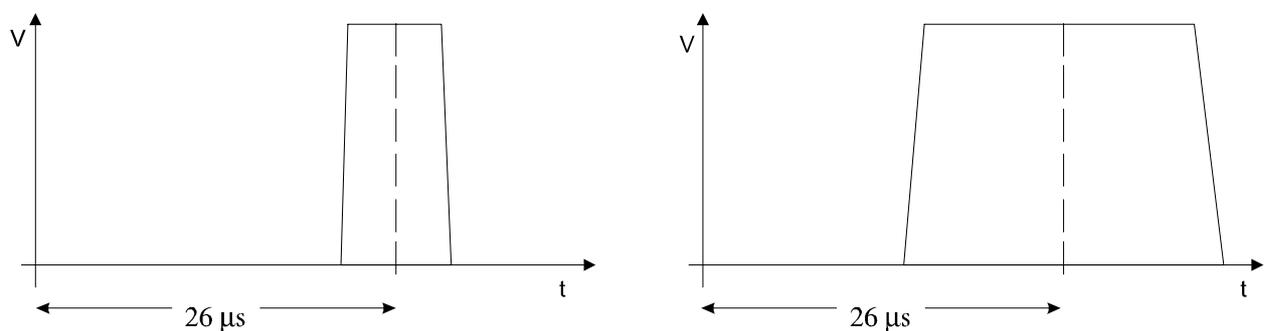


Abbildung 2-12: TTL-Signal des Lasers. Der TTL-Impuls der Chopper-Lichtschanke triggert den Zeitnullpunkt der Messung.

### 2.2.4.3.2 Vielkanalanalysator

Als komplementäre Methode zum Oszilloskop kann man auch den Vielkanalanalysator zur Bestimmung der Flugzeitverzögerung verwenden. Wie bei den Flugzeitmessungen wird auch in diesem Fall mit dem Lichtschrankenimpuls getriggert. Der Vielkanalanalysator zählt bei jeder ansteigenden Flanke eines Signals einen „count“ in den jeweiligen Kanal. Dementsprechend zählt man hier das Lasersignal früher. Erhöht man jedoch die Sprungspannung, so verschiebt sich das Lasersignal zu höheren Zeiten bis es bei  $26 \mu\text{s}$  nicht mehr detektiert wird. Somit konnte auch mit dieser Methode der Zeitversatz zu  $26 \pm 2 \mu\text{s}$  bestimmt werden.

## 2.2.5 Blenden

Zwischen 2. und 3. Pumpstufe ist ein Satz von 5 kreisförmigen Blenden mit einem Durchmesser von 0,5 mm, 1 mm, 1,5 mm, 2 mm und 4 mm angebracht, die wahlweise über einen Linearvershub in der Strahlachse positioniert werden können. Somit ist die Form des

Molekularstrahls an der Probenoberfläche eine Projektion der Blende an diesen Ort. Gemäß dem Strahlensatz erhält man bei einer Entfernung  $x_{\text{Düse-Blende}} = 310,0$  mm und einer Entfernung  $x_{\text{Düse-Probe}} = 898,4$  mm den Faktor 2,9, mit dem man die Blendendurchmesser multiplizieren muß, um die Projektionsfläche des Strahls auf die Probe zu erhalten. Der Ru(001)-Kristall hat einen Durchmesser von 8 mm. Damit kann er bei der Wahl der 4 mm-Blende vollständig im Strahl „baden“. Bei Haftfaktormessungen nach King und Wells darf der Durchmesser des Strahls am Ort der Probe nicht größer sein als der Kristall. Auf der anderen Seite sollte eine möglichst große Fläche bedeckt sein um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Die meisten Experimente zur Haftfaktormessung wurden mit der 2 mm-Blende durchgeführt. Die Projektion erreicht damit einen Durchmesser von knapp 6mm. Sie gewährt damit eine Justierungstoleranz von 1 mm an den Kristallrändern.

## 2.2.6 Molekularstrahlfluß

Eine der wichtigen Eigenschaften, die einen Molekularstrahl auszeichnen, ist der hohe Fluß der Moleküle aus dem Strahl auf der Probe bei gleichzeitig geringem Druckanstieg in der Kammer aufgrund von diffus aus dem Molekularstrahl eingestreutem Hintergrundgas. Der hohe Fluß ist entscheidend, um bei Streuexperimenten auch unter Streuwinkeln mit niedriger Streuwahrscheinlichkeit noch ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Wichtig ist zum einen, daß die Entfernung der Düse von der Oberfläche möglichst kurz gehalten wird, da der Fluß mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt. Auf der anderen Seite sind aber mehrere differentielle Pumpstufen und damit eine Mindestbaulänge notwendig, um den diffusen Beitrag möglichst gering zu halten. Eine weitere Randbedingung bei diesem Projekt war der Aufbau des Molekularstrahls als eine separate mobile Einheit.

Aus diesen Randbedingungen heraus wurde ein Molekularstrahldesign mit einem Abstand der Düse zur Probenoberfläche von 898,4 mm entwickelt. Die Verwendung von 3 differentiellen Pumpstufen zur Reduktion des diffusen Anteils hat sich in der Molekularstrahltechnik mittlerweile für die meisten Anwendungen bewährt. Bei der von uns gewählten Pumpleistung von 2000 l/s, 700 l/s und 210 l/s reduziert sich der Druck im Betrieb des Molekularstrahls von einer Pumpstufe zur nächsten um grob 2 Größenordnungen. Bei einer Standardeinstellung von 2 sccm CO für Haftfaktormessungen von einem thermischen Strahl mit einem Fluß an der Probe von  $5 \cdot 10^{13}$  Teilchen/(s·cm<sup>2</sup>) stellt sich ein konstanter Druckgradient von  $p_1 = 2,7 \cdot 10^{-5}$  mbar,  $p_2 = 1,3 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_3 = 8 \cdot 10^{-10}$  mbar ein. Der daraus resultierende Druckanstieg in der Streukammer  $\Delta p_s$  beträgt  $3 \cdot 10^{-12}$  mbar. Das entspricht einem Fluß auf die Probe von ungefähr

$3 \cdot 10^9$  Teilchen/(s·cm<sup>2</sup>). Das ist um den Faktor 10000 geringer als der Fluß des direkten Strahls. Für andere Strahlparameter lassen sich diese Größen in erster Näherung linear extrapolieren. Zur Charakterisierung des Molekularstrahls wurde auch eine Messung des tatsächlichen CO-Flusses auf die Probe - wie oben für 2 sccm CO bereits angegeben - durchgeführt. Dafür wurde auf der sauberen Ru(001)-Oberfläche für ein definiertes, kurzes Zeitintervall CO über den Molekularstrahl angeboten. Das dabei adsorbierte CO wurde in einem TPD-Spektrum desorbiert und über die Desorptionsfläche integriert. Die integrierten Flächen unter den Desorptionsspektren können auf den charakteristischen  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Desorptionsspeak geeicht werden, der einer Teilchendichte von  $0,33 \cdot 1,57 \cdot 10^{15}$  Teilchen/cm<sup>2</sup> entspricht. Bei Bedeckungen  $\Theta < 0,2$  kann der zeitabhängige Haftfaktor  $S_t$  mit 0,9 als konstant angenommen werden. Der Fluß  $\Phi$  läßt sich dann aus Gleichung 2-11 direkt bestimmen:

$$\Theta = \Phi \cdot \int S_t dt \quad (2-11)$$

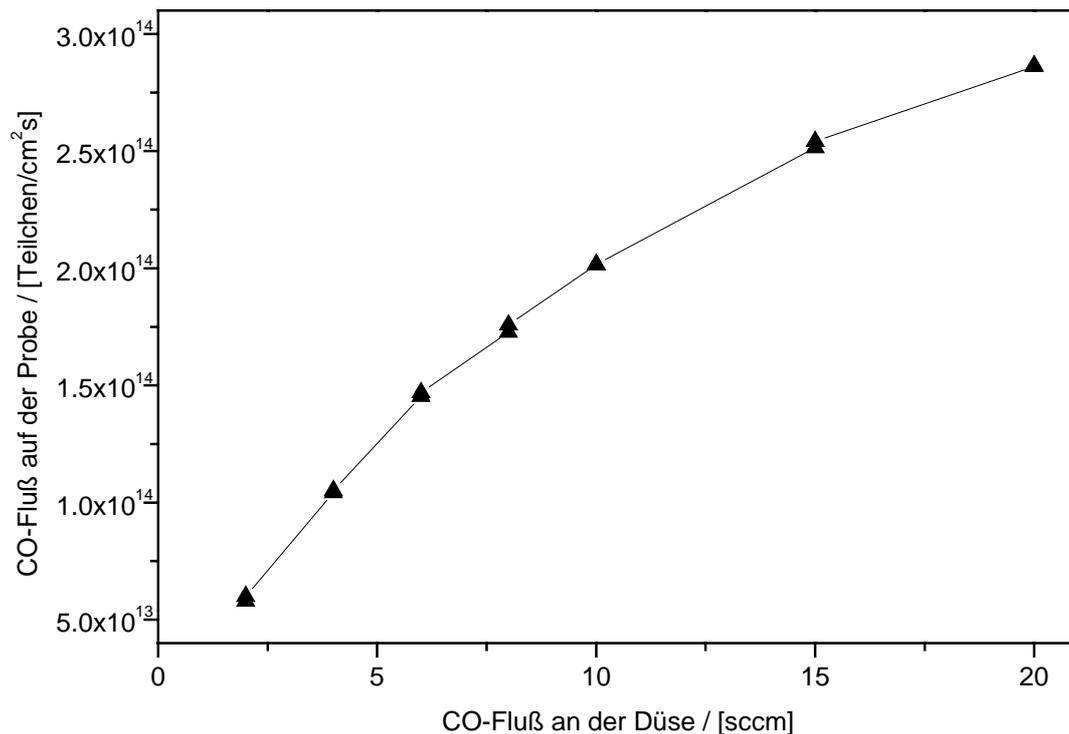


Abbildung 2-13: Anstieg des Molekularstrahlflusses auf der Probe als Funktion des Flusses an der Düse.

Der Massenfluß von CO an der Düse wurde bei Raumtemperatur zwischen 2 sccm und 20 sccm variiert. Der Druck  $p_D$  an der Düse steigt dabei annähernd linear von 210-1450 mbar an.

Der Fluß am Ort der Probe steigt stetig von  $6 \cdot 10^{13}$  bis auf  $3 \cdot 10^{14}$  Teilchen/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) an. Er zeigt aber kein lineares Verhalten, sondern eine Abnahme der Steigung für höhere Drücke an der Düse (vgl. Abb. 2-13). Dies ist die Folge der komplexen Strahlcharakteristik der Düsenstrahlexpansion, die sich in einer nicht trivialen Form vom Druck, der Temperatur, Durchmesser und Form der Düse ableitet.

Ein weitere interessante Molekularstrahleigenschaft, die man sich zunutze machen kann, tritt bei geseedeten Molekularstrahlen auf. Mischt man einem Gas mit hohem Molekulargewicht ein leichtes Gas wie z.B. Helium bei, so wird das schwere Gas nicht nur durch die höhere mittlere Geschwindigkeit des leichten Gases beschleunigt, sondern es findet auch eine Fokussierung der schweren Atome auf die Strahlachse statt [59]. Dies äußert sich in einer Erhöhung des CO-Flusses bei Erhöhung des Seeding-Verhältnisses. Die schnelleren Heliumatome üben dabei einen „Kanalierungseffekt“ aus. Wie aus Abbildung **Fehler! Keine gültige Verknüpfung.** ersichtlich ist, führt das zu einer Verdopplung des CO-Flusses bei hohem Seeding-Verhältnis. Dieser Effekt steigt bis zu einem Verhältnis von CO:He = 2:10 steil an und sättigt dann, bzw. man kann sogar einen leichten Rückgang für höhere Seeding-Verhältnisse vermuten.

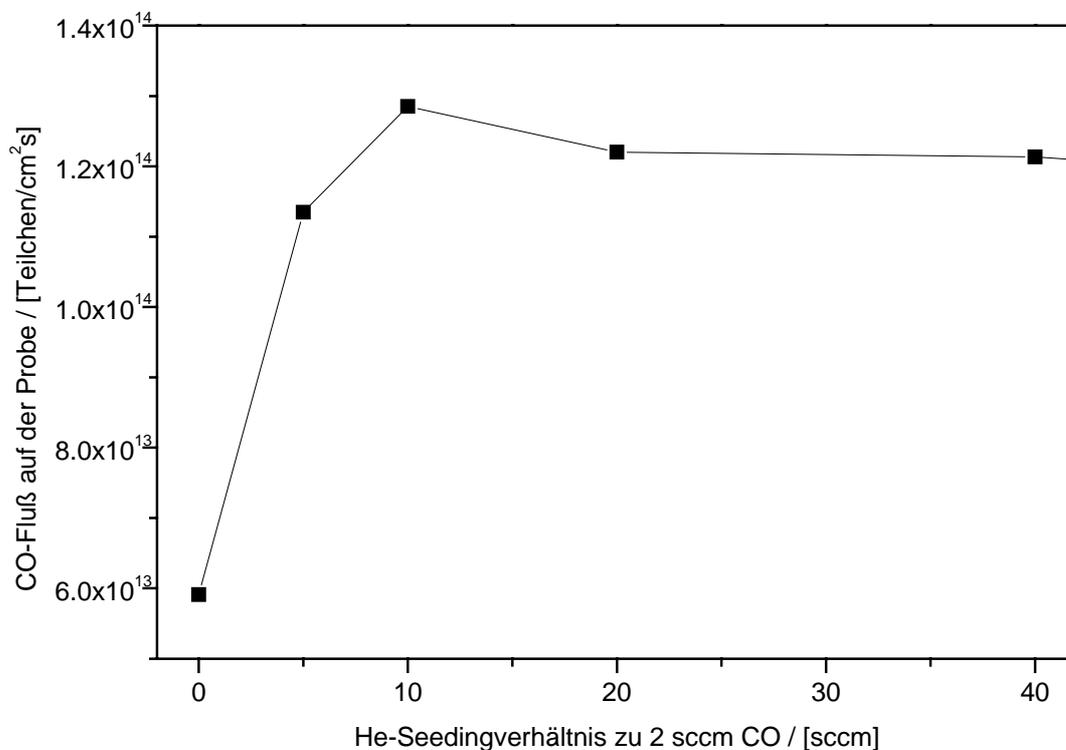


Abbildung 2-14: Erhöhung des CO-Flusses durch Zumischen von Helium.

## 2.3 Streukammer

Die Streukammer besitzt drei Ebenen: 1.) die Analyseebene, in der Flansche für XPS, UPS und LEED vorgesehen sind. 2.) die Präparationsebene, in der die Metallschichtsysteme hergestellt werden. 3.) die Streuebene, in der mit dem Molekularstrahl und dem auf einem differentiell gepumpten Drehflansch montierten Quadrupol-Massenspektrometer die Streu- und Haftfaktormessungen durchgeführt werden. In Abbildung 2-15 ist die Präparations- und Streuebene abgebildet. Auf der Abbildung links unten befindet sich der Cu-Verdampfer (Eigenbau) der aus einem widerstandsgeheizten Wolframkörnchen Kupfer verdampft. Am Flansch rechts daneben war während der Experimente ein Elektronenstoßverdampfer eingebaut (EFM3, omicron, Leihgabe des Synchrotronprojekts). Der Schwingquarz (SQ) kann über einen Linearverschieber auf die Probenposition in der Mitte der Kammer gebracht werden. Dadurch ist die Bestimmung von Aufdampfraten sowohl für Kupfer wie auch für Silber möglich. Links und rechts neben den Verdampferöfen befindet sich eine Helium-Quelle und eine Helium-Detektor. Mit diesem Aufbau können gerichtet Maxwell-verteilte He-Atome während des Aufdampfprozesses an der Oberfläche gestreut, und die Intensität des spekularen Strahls gemessen werden [34].

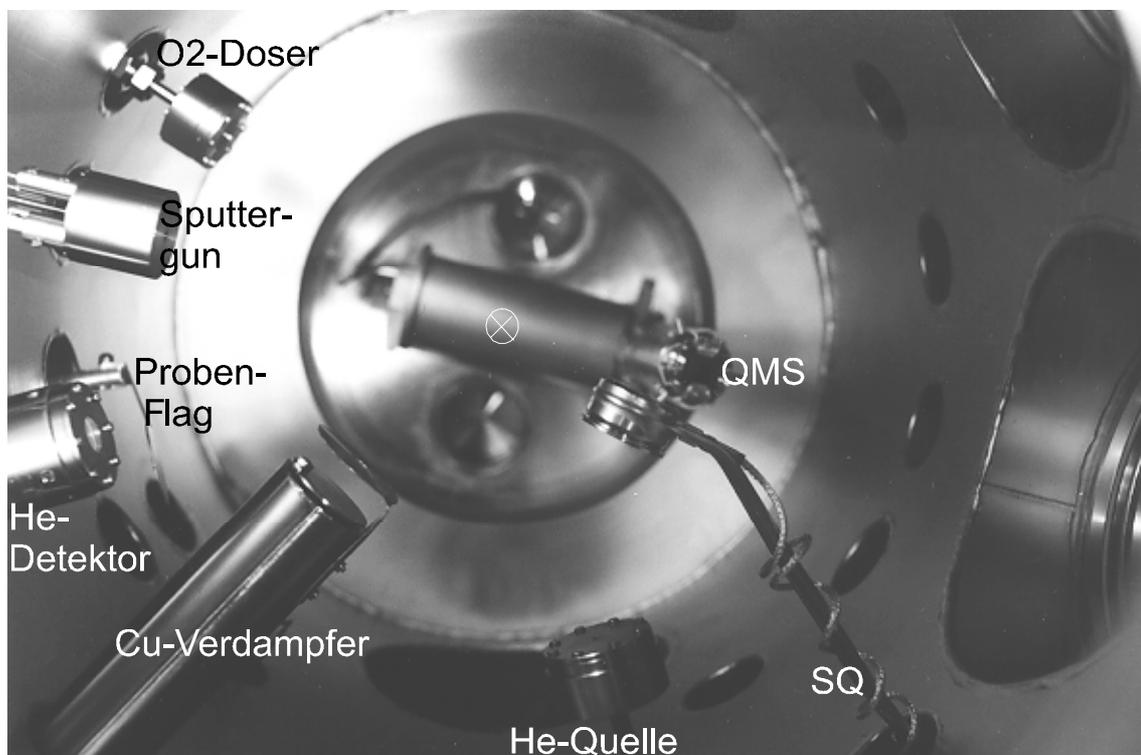


Abbildung 2-15: Innenansicht der Streukammer von oben bei ausgebautem Manipulator. Das Kreuz kennzeichnet die Probenachse.

Mit dieser oberflächensensitiven Methode können Informationen über Metallschicht-Wachstumsprozesse gewonnen werden. Eine Argonionen-Sputtergun dient zur Reinigung der Oberfläche. Der Kapillardoser ist mit dem Gasdosiersystem verbunden, wodurch Sauerstoff und andere Gase in einem gerichteten Strahl der Oberfläche angeboten werden können. In der Streuebene ist noch die an einer Drehdurchführung befestigte Proben-Flag und das auf dem Drehflansch aufgebaute Quadrupol-Massenspektrometer abgebildet.

## 2.4 Probenhalterung und Kryostat

Der auf dem Probenhalter montierte Ruthenium-Kristall ist kreisförmig mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 1,5 mm. An zwei Seiten sind Einkerbungen in den Kristall geschliffen, um das Punktschweißen zu erleichtern. Die hohe Schmelztemperatur bzw. Härte von Ruthenium und Wolfram macht ein Punktschweißen des Kristalls an Wolframstäben extrem schwierig. Deshalb wird der Kristall zunächst an Tantalbeinchen angepunktet, die wiederum an die Wolframstäben (2 mm Durchmesser) angepunktet sind. Die Wolframstäbe werden in Cu-Stromzuführungen großen Querschnitts eingesteckt und für einen guten thermischen und elektrischen Kontakt fest verschraubt.

Über ein zentral geführtes vakuumisoliertes VA-Röhrchen wird flüssiger Stickstoff (wahlweise auch flüssiges Helium) in den Silber-Kühlkopf (hohe Wärmeleitfähigkeit, geringe Strahlungsverluste) gesaugt. An der inneren Oberfläche des Kühlkopfs verdampft der Stickstoff (viele schmale Schlitze erhöhen die Oberfläche des Kühlkopfs). Im äußeren Mantel des Kryostatenrohrs wird das Gas mit einer Membranpumpe (Edwards, Reciprotor 506R, 2,8 m<sup>3</sup>/h) abgesaugt. Der Probe ist thermisch über 2 Cu-Zuführungen an den Kühlkopf angekoppelt. 2 Saphir-Scheiben bilden die elektrische Isolationsschicht zwischen Cu-Zuführungen und Kühlkopf. Gleichzeitig erlauben sie allerdings einen guten Wärmekontakt. Dadurch erreicht man im normalen Durchflußbetrieb eine Probentemperatur von 84 K. Ist der Kühlkopf mit flüssigem Stickstoff gefüllt und schließt man die Zuleitung, so erreicht man je nach Pumpleistung über dem Stickstoffbad kurzzeitig auch bis zu 72 K.

Geheizt wird der Kristall über eine Wechselstrom-Widerstandsheizung. Mit einem von zwei am oberen Rand der Probe angepunkteten Chromel-Alumel-Thermoelementen wird die Temperatur in einem Bereich von 70-1550 K gemessen, und an dem programmierbaren Eurotherm-Temperaturregler ausgegeben. Der Eurotherm-Regler steuert über die Ausgabe einer Gleichspannung von 0-10 V die Heizleistung zum Fahren von Temperaturrampen mit Heizraten

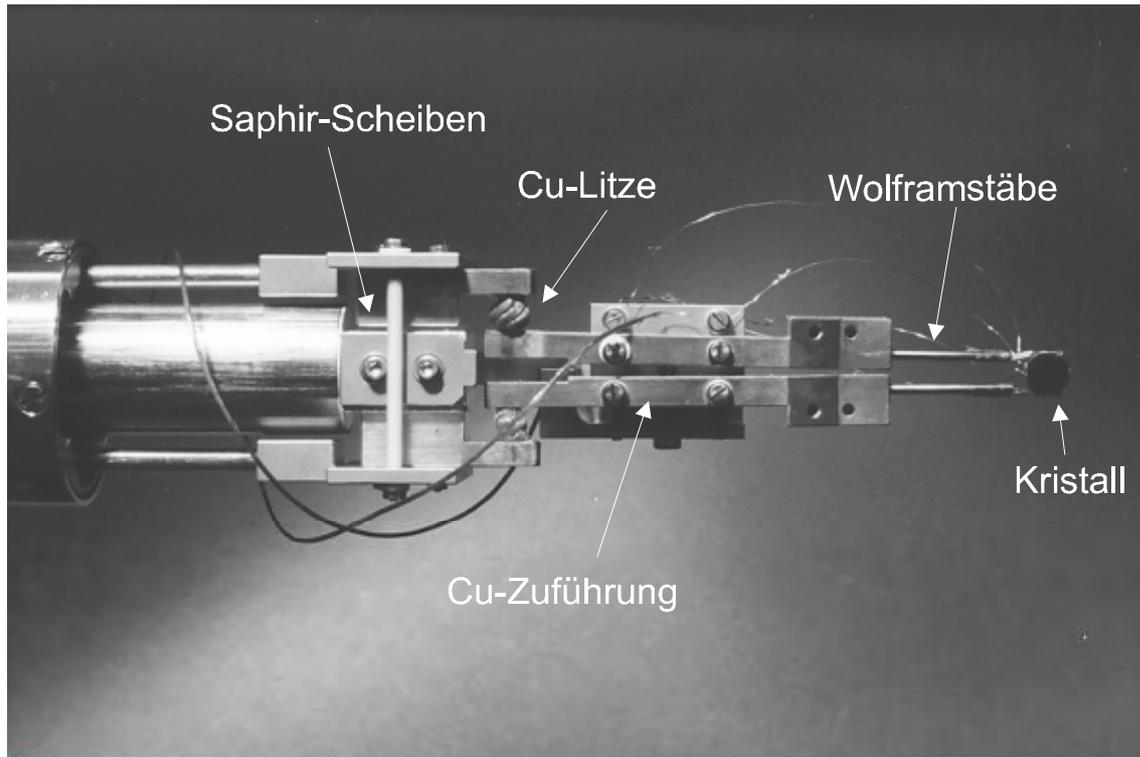


Abbildung 2-16: Manipulorkopf mit Ruthenium-Kristall, von vorne.

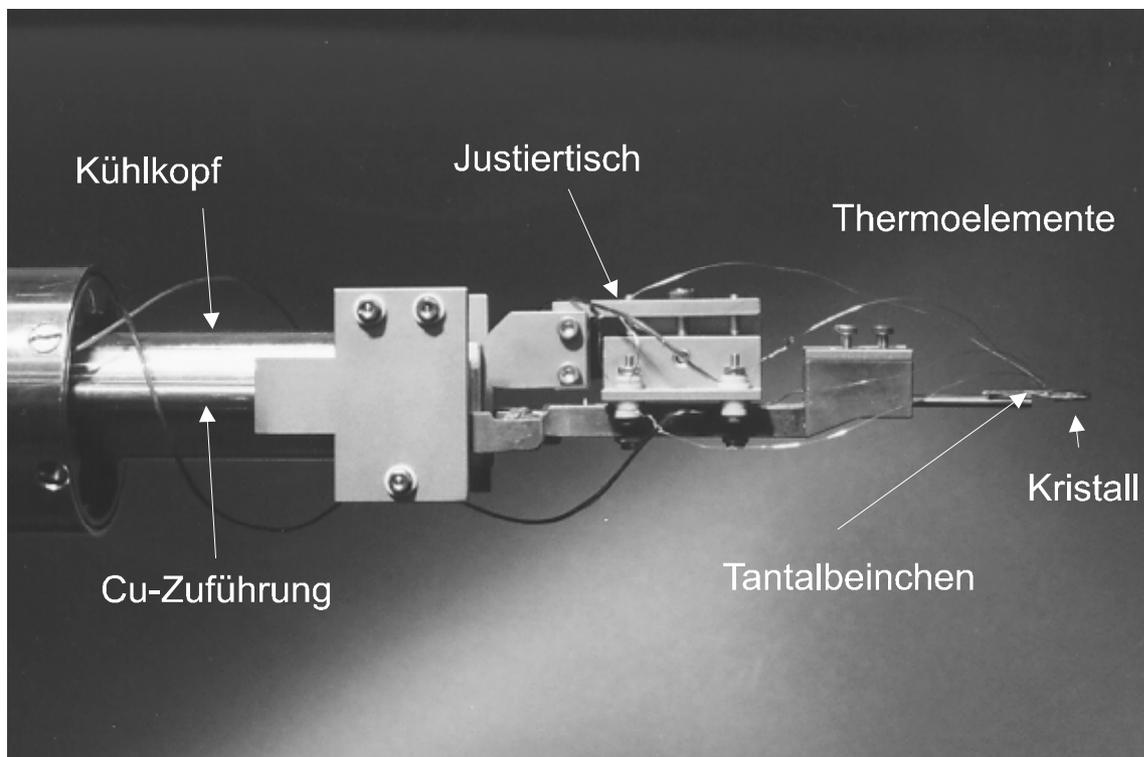


Abbildung 2-17: Manipulorkopf mit Ruthenium-Kristall, von der Seite.

von  $\beta = 1-10 \text{ K/s}$ . Über eine PID-Regelung mit einstellbaren Parametern kann das System auf eine schwingungsfreie schnelle Regelung optimiert werden. Die PID-Einstellungen (Prop.Band = 3%, Integral time = 3 s, Prop time = 0.4 s) ergaben bei Stickstofftemperatur bezüglich eines schwingungsfreien Anlaufens der Heizrampen die besten Ergebnisse. Im oberen Temperaturbereich ist es wichtig die Heizleistung zu limitieren, um Überschinger in der Regelung zu verhindern. Die Abweichungen zwischen Ist- und Soll-Temperatur liegen bei kleinen Heizraten ( $\beta < 8 \text{ K/s}$ ) nach dem Einschwingen unter 1% [35]. 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 die dann am Eingang eines 500 W-Audioverstärkers (Sinus-Power-Fet, FG Elektronik) anliegt. Die volle Ausgangsleistung des Audioverstärkers kann nur anliegen, wenn die Impedanz des Heizstromkreises (Manipulatorkopf mit Probe) an die Ausgangsimpedanz des Audioverstärkers ( $4\Omega$ ) angepaßt wird. Mit einem Ferrit-Ringtrafo mit  $n_{\text{primär}}/n_{\text{sekundär}} = 10/1$  (freundliches Geschenk der Firma Elektro Vogt, Erlau im Bayerischen Wald) wurde der beste Wirkungsgrad erreicht. Mit einer Ausgangsleistung am Audioverstärker von 150 W erreicht man eine Probentemperatur von 1520 K.

Die genaue Justierung der Probe in der Streuebene des Molekularstrahls ist ausschlaggebend für die Aussagekraft und Interpretierbarkeit der Haftfaktor- und Streumessungen. Die Justierung verläuft in mehreren Justierschritten. Ziel des 1. Justierschritts ist, daß die Drehachse des Manipulators (parallel zur z-Richtung) in der Mitte des Kristalls in der Ru(001)-Oberfläche zu liegen kommt. Zunächst muß bereits beim Punktschweißen der Probe sorgfältig auf die richtige Ausrichtung geachtet werden. Die Feinjustierung des Kristalls erfolgt dann mit Stellschrauben am Justiertisch (siehe Abbildung 2-17). Am Silber-Kühlkopf ist der Justiertisch-Basiskörper fest mit dem Manipulator verbunden. Die Cu-Zuführungen, in denen die Wolframstäbe befestigt sind, können durch die Verwendung von Cu-Litzen innerhalb gewisser Grenzen frei bewegt werden. Sie sind auf dem Justiertisch elektrisch isolierend verschraubt. Der Tisch bietet in x- und y-Richtung sowohl linear Verstellmöglichkeiten wie auch Verkippungen mittels jeweils 3 Stellschrauben. Die Einstellung der verschiedenen Richtungskomponenten verläuft jedoch nicht unabhängig, so daß die Einstellung einer Richtungskomponente die Veränderung der anderen unmittelbar zur Folge hat. Die optimale Justierung kann also nur durch iterative Annäherung geschehen.

Mit Hilfe von zwei Justierlasern wurde der Kristall ausgerichtet. Mit dem ersten wurde sichergestellt, daß die Oberfläche parallel zur Drehachse ausgerichtet ist. Zu diesem Zweck wurde er senkrecht zur z-Achse orientiert und auf die Probe gerichtet. Sobald die Ru(001)-Oberfläche beim Drehen des Manipulators um die Drehachse den Laserstrahl in sich selbst

zurückreflektiert, ist sie parallel zur Drehachse. Der zweite Laserstrahl wurde so ausgerichtet, daß er in der Oberfläche zu liegen kommt und durch den Mittelpunkt verläuft. Beim Drehen der Probe um die Manipulatorachse durfte der Laserstrahl seine Lage bezüglich der Probe nicht ändern. Ansonsten mußte die Probenposition weiter korrigiert werden. Mit dieser Methode ließ sich die Probe auf weniger als  $1^\circ$  genau orientieren. Die Probenoberfläche war dabei höchstens einen Millimeter von der Drehachse entfernt.

Im 2. Justierschritt wird der Molekularstrahl in der Streuebene der Streukammer ausgerichtet. Zu diesem Zweck läuft der Molekularstrahl in einer Wanne, in der er mit Feingewindeschrauben verschoben werden kann. Die Grobeinstellung findet auch wieder mit Hilfe eines Justierlasers, wie er bereits bei der Messung der Verzögerungszeit verwendet wurde, statt. Am Eintritts- und Austrittsflansch der Streukammer kann so der Laserstrahl zentriert werden. Für die Feinjustierung wird bei einer kleinen Molekularstrahlblende direkt das Profil des Molekularstrahls mit dem QMS als Funktion des Winkels für einfallenden und ausfallenden Strahl aufgenommen, und so justiert, daß die Intensitätsmaxima des Strahls jeweils bei  $0^\circ$  und  $180^\circ$  zu liegen kommen. Damit ist gewährleistet, daß der Molekularstrahl durch den Mittelpunkt des durch das rotierbare QMS beschriebenen Streukreises führt.

Im 3. Justierschritt wird die Probe auf die Molekularstrahlachse ausgerichtet. Dafür werden Haftfaktormessungen bei senkrechtem Einfall des Molekularstrahls für unterschiedliche Probenpositionen bezüglich der Projektionsebene des Strahls durchgeführt (Abbildung 2-18). Der Anfangshaftfaktor  $S_0$  ist dann maximal, wenn der Molekularstrahl vollständig auf die Oberfläche auftrifft. Der „scheinbare“ Anfangshaftfaktor sinkt proportional zum Anteil der Strahlfläche, die an der Probe vorbeischießt und dementsprechend nicht am Haften teilnehmen kann.  $S_0$  ist Null bei einem Abstand von 7 mm von der Molekularstrahlachse ( $d_{\text{Molekularstrahl}} + d_{\text{Probe}}/2$ ), wenn kein Überlapp der beiden Flächen mehr stattfindet. In der Mitte bildet sich ein Plateau mit konstantem  $S_0$  mit  $d_{\text{Plateau}} = d_{\text{Probe}} - d_{\text{Molekularstrahl}}$  aus. Mit dieser Methode läßt sich die Probe sehr gut zur Strahlachse orientieren. Die genaue Probenposition ist insbesondere bei der 2 mm-Blende wichtig, da der Überlapp der Probe hier nur 1 mm beträgt.

Der 4. und letzte Justierschritt setzt die Probe in den Mittelpunkt des Streukreises. Nachdem sie über die x- und z-Achse bereits auf der Strahlachse liegt muß hierfür nur noch die y-Richtung parallel zur Strahlachse variiert werden. Zu diesem Zweck wird He-Streuung an der Oberfläche gemessen. Bei einer Orientierung der Oberfläche von  $30^\circ$  zum einfallenden Strahl sollte das Maximum des elastisch reflektierten Strahls im  $60^\circ$  Winkel zum einfallenden Strahl detektiert werden. In Abbildung 2-19 ist der Winkel unter dem das Peak-Maximum der He-Winkelverteilung beobachtet wird über die y-Position der Oberfläche bezüglich der

Mikrometerschrauben-Skala am Manipulator aufgetragen. Verschiebt man die Oberfläche in Richtung zur Düse, so verkürzt man den tatsächlichen Streukreis. Der spekulare Stahl wird dementsprechend scheinbar unter einem kleineren Winkel detektiert.

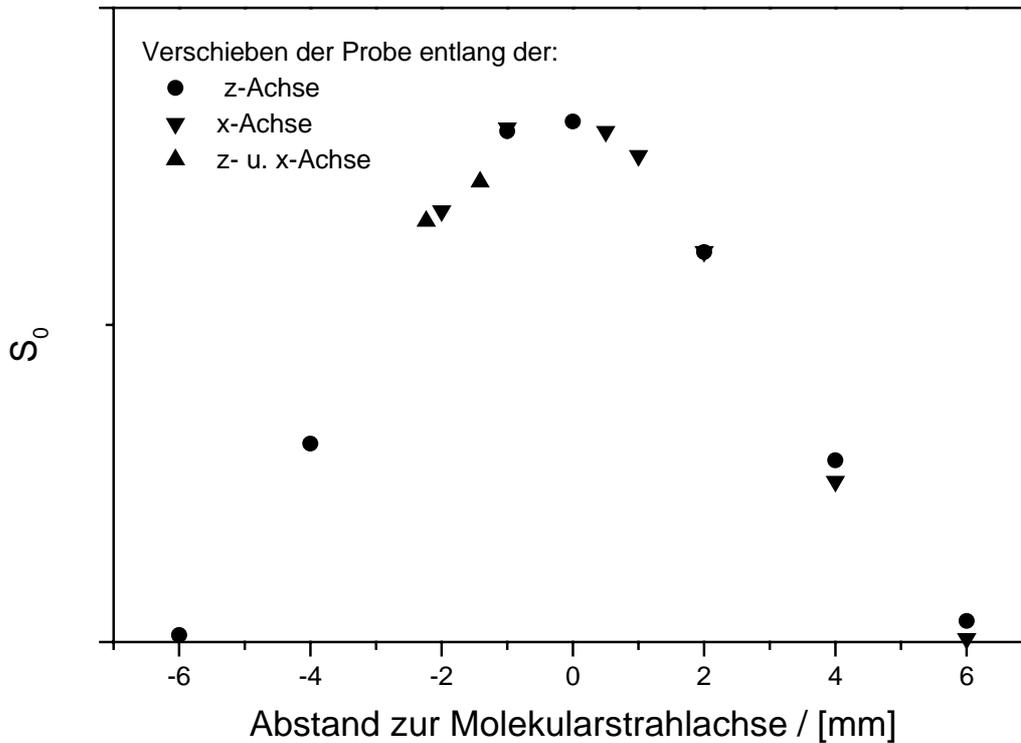


Abbildung 2-18: Haftfaktormessungen mit der 2 mm Blende auf unterschiedlichen Probenpositionen bezüglich der Molekularstrahlachse.

Die theoretisch gerechnete Kurve (Gleichung 2-12), die für kleine Abweichungen vom Mittelpunkt den spekularen Winkel als Funktion der y-Position beschreibt, läßt sich gut anfitten.

$$\Delta\alpha = (y - y_0) \cdot \sin(\alpha) \cdot \frac{360^\circ}{2\pi \cdot r_{QMS}} \quad (2-12)$$

Der Mittelpunkt des Streukreises in y-Richtung konnte mit dieser Methode zu  $y_0 = 23,7 \text{ mm}^*$  bestimmt werden.

\*  $y_0$  entspricht der Anzeige der y-Mikrometerschraube am x-y-Manipulatortisch (y kann zwischen 0 und 50 mm variiert werden).

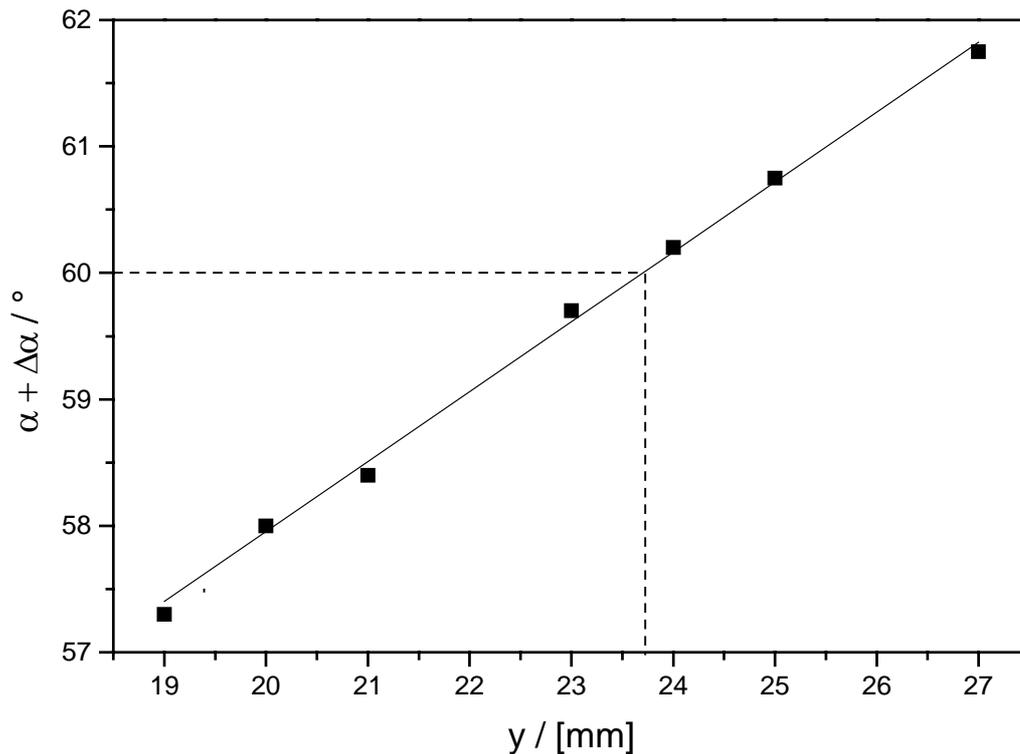


Abbildung 2-19: Bestimmung des Streukreismittelpunkts mittels He-Streuung.

In einem weiteren Experiment wurde die Flugzeit der spekulär im Streukreis gestreuten Heliumatome mit der Flugzeit der ungestreuten He-Atome verglichen. Die maximale Flugzeitdifferenz, die für den gesamten Winkelbereich von  $\pm 10^\circ$  bis  $\pm 170^\circ$  gemessen wurde, betrug eine Kanalbreite von  $2 \mu\text{s}$ . Das entspricht bei einer Geschwindigkeit  $v$  der thermischen Heliumatome von  $1750 \text{ m/s}$  und einer Flugstrecke  $l = 834,4 \text{ mm}$  der ungestreuten Heliumatome einem mittleren Fehler in der Fluglänge von  $\pm 1,8 \text{ mm}$  für die gestreuten Heliumatome. Diese Berechnung bildet eine obere Abschätzung des Fehlers, weil die zeitliche Auflösung der Flugzeitspektren auf  $2 \mu\text{s}$  begrenzt ist. Für die in dieser Arbeit untersuchten Streu- und Flugzeitmessungen wird dieser Fehler berücksichtigt. Er fällt jedoch für die meisten beobachteten Effekte nicht ins Gewicht.

## 2.5 Rotierbares Quadrupol-Massenspektrometer (RQMS)

### 2.5.1 Aufbau und Prinzip des RQMS

Zur winkel- und flugzeitaufgelösten Messung des Partialdrucks wurde ein auf einen DN250CF-Flansch aufgebautes Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMA 150) mit Steuergerät (Balzers QMG 311) verwendet. Das QMA 150 besteht aus 3 Einheiten: der Cross-Beam-Ionenquelle, dem Stabsystem als massenselektives Element und dem  $90^\circ$  dazu orientierten Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV), mit dem die selektierten Ionen detektiert werden. (vgl. Abb. 2-20). Das QMA 150 wurde so auf dem Basisflansch aufgebaut, daß der Formationsraum der Ionenquelle in der Streuebene auf einem Kreisradius von 90 mm um den Streukammermittelpunkt zu liegen kommt. Der Quadrupolaufbau ist über einen zweifach-differentiell gepumpten Drehflansch rotierbar mit dem Bodenflansch der Streukammer verbunden. Durch diese Konstruktion

erreicht man, daß das QMS frei in der Streukammer drehbar ist, gleichzeitig die elektrischen Zuleitungen aber fest im UHV verlegt sind. Das reduziert die Störungsanfälligkeit des Meßaufbaus. Die Kapazität der Zuleitungen zum Stabsystem, die einen Teil des Schwingkreises in der Erzeugung des hochfrequenten Wechselfeldes darstellen, bleibt in diesem Aufbau nahezu

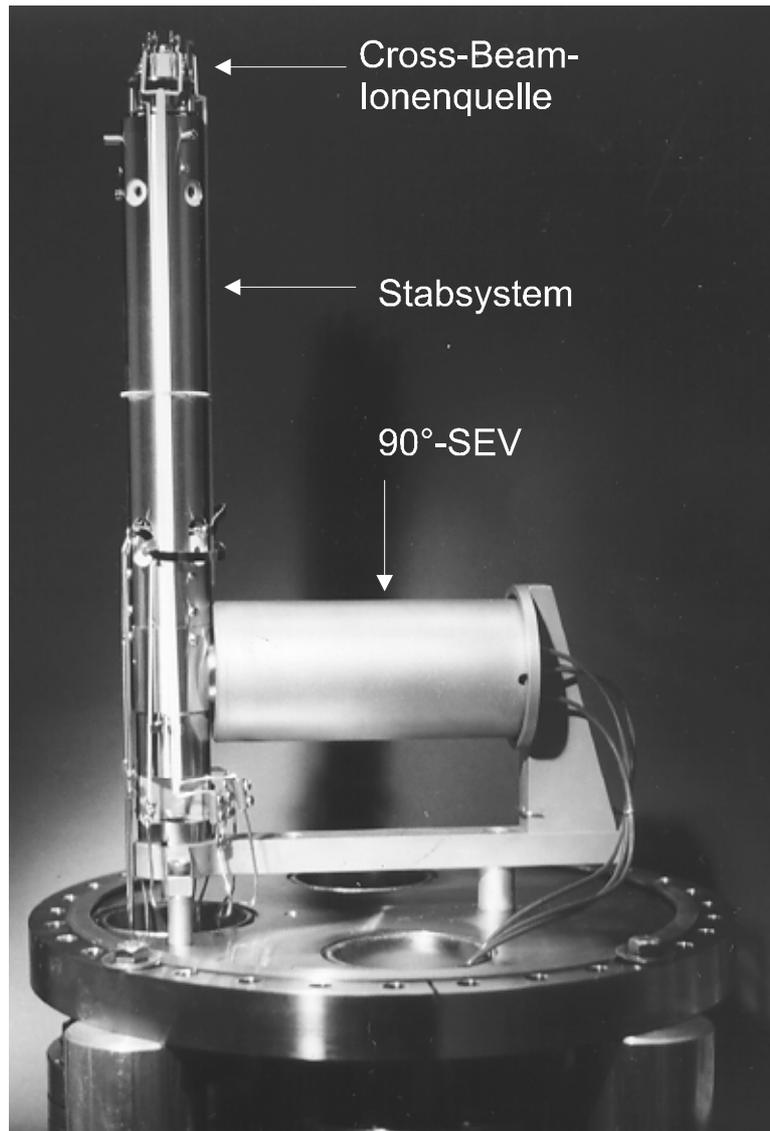


Abbildung 2-20: Balzers QMA 150 auf DN250CF-Flansch.

unbeeinflusst und für jede Winkelposition des QMS konstant. Die Signalleitung bleibt möglichst kurz und bis zum Vorverstärker komplett geschirmt. Die hohe Empfindlichkeit (Partialdrücke  $< 10^{-14}$  Torr) und das rauscharme Signal (1 count/10s), das den festen QMS-Aufbau auszeichnet, konnte so im rotierbaren Aufbau zu 100% erhalten bleiben.

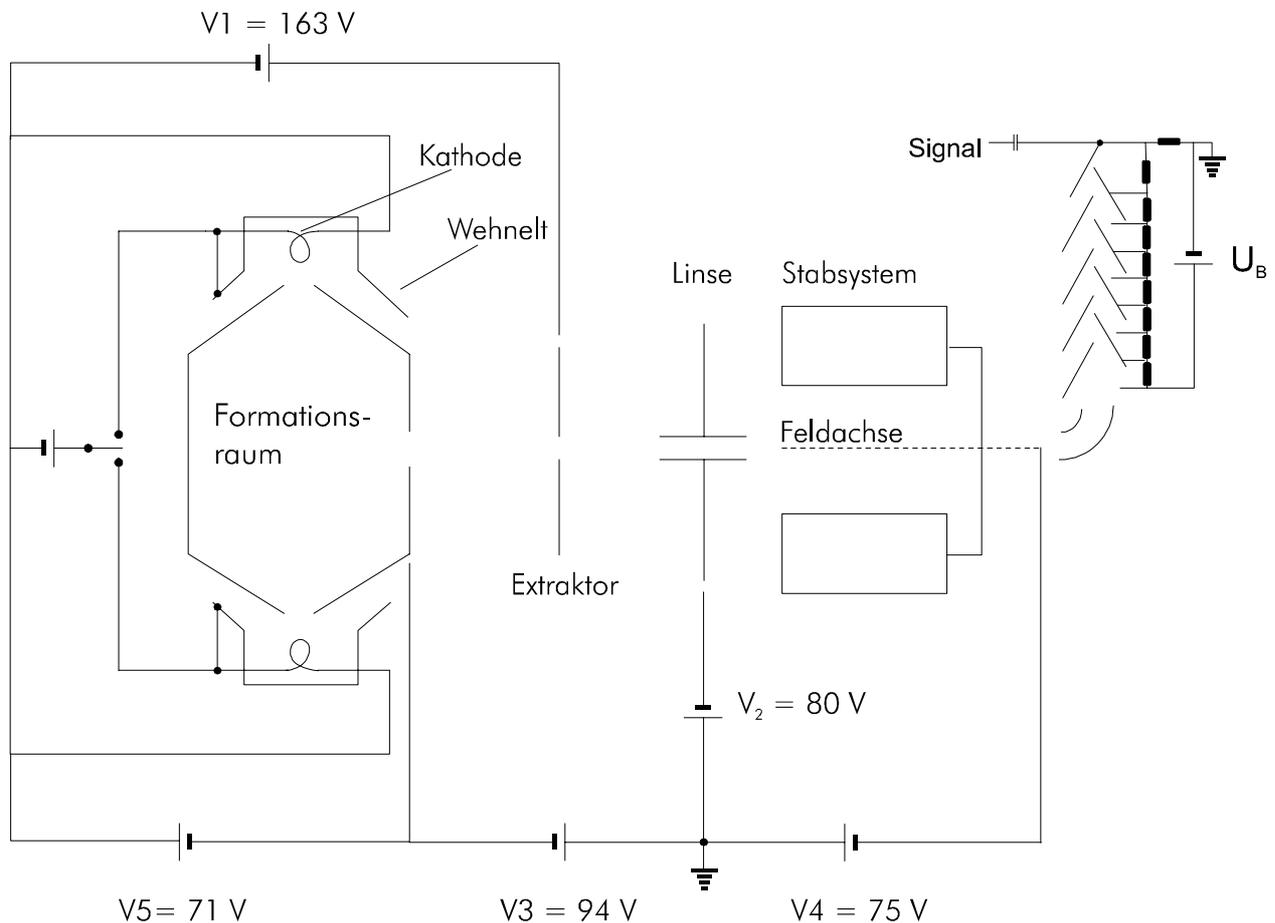


Abbildung 2-21: Schematischer Aufbau des QMS mit Potentialverlauf.

In Abbildung 2-21 ist der schematische Aufbau des QMS mit dem Potentialverlauf dargestellt [36]. Die angegebenen Spannungen entsprechen den Einstellungen bei den Messungen. Der Formationsraum ist zum Streumittelpunkt und nach außen offen, so daß von der Oberfläche desorbierende oder gestreute Gasteilchen ungehindert durch den Formationsraum durchtreten können. Von den zwei Seiten werden wahlweise von einer Glühkathode emittierte und mit einer Wehnelt-Elektrode fokussierte Elektronen durch einen ca. 1 cm langen Spalt in den Formationsraum injiziert. Um zu verhindern, daß Elektronen die Cross-Beam-Ionenquellen-Einheit verlassen, muß  $V_3 > V_5$  gewählt werden. Mit den Elektronen wird das Restgas im Formationsraum entsprechend der Ionisierungswahrscheinlichkeit teilweise ionisiert. Die Ionen

werden über eine Extraktionsspannung senkrecht nach unten abgezogen und über eine Ionenlinse auf die Eintrittsblende des Stabsystems fokussiert.

Ihre kinetische Energie beim Eintritt parallel zur Feldachse des Stabsystems beträgt  $e \cdot (V_3 - V_4)$ . In einem hochfrequenten, elektrischen Quadrupolfeld, das mit hinreichender Genauigkeit durch vier kreiszylindrische Stabelektroden mit Abstand  $r_0$  zur Feldachse erzeugt wird, können die Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis ( $e/m$ ) getrennt werden [37, 38]. Sie haben aufgrund ihrer kinetischen Energie parallel zur Feldachse eine gewisse Verweildauer im Quadrupolfeld. Während dieser Zeit führen die Ionen aufgrund des Hochfrequenzfeldes Schwingungen senkrecht zur Feldachse aus. Nur die Ionen mit einem  $e/m$ -Verhältnis, das eine konstante Schwingungsamplitude  $< r_0$  erlaubt bzw. deren Schwingungsamplitude während der Verweildauer  $< r_0$  bleibt, werden nicht aus dem Stabsystem herausgestreut und passieren die Austrittsblende des Stabsystems. Das Auflösungsvermögen des Massenfilters ist somit nicht allein über Gleich- und Wechselspannungsanteil des Hochfrequenzfeldes bestimmt [36], sondern auch über  $V_3 - V_4$ .

Über eine Ablenkspannung werden die selektierten Ionen um  $90^\circ$  abgelenkt und dann um 2,5 kV nachbeschleunigt. Mit dieser Energie treffen sie auf die Konversionsdynode des SEV und lösen dort Elektronen aus. Diese werden in einer Dynodenkaskade durch eine Beschleunigungsspannung  $U_D$  vervielfacht und induzieren an der letzten Dynode dann einen Spannungsimpuls in die Signalleitung. Der Impuls wird unmittelbar an der elektrischen Durchführung des Basisflansches mit dem Ionenzähler-Vorverstärker (CP400) nachverstärkt (minimaler Pulsabstand =  $10^{-8}$  s) und auf den Logikwandler (PL410) gegeben. Hier wird der Spannungsimpuls in einen definierten TTL Impuls umgewandelt, um mittels einer Vielkanalzählerkarte (EG&G) ausgelesen zu werden. Im Gegensatz zum Elektrometerverstärker benötigt man im Ionenzählmodus eine Mindestanzahl an Elektronen an der letzten Dynode um einen Zählimpuls auszulösen. Dies hat den Vorteil, daß man ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht. Der SEV muß jedoch bei hohen Spannungen betrieben werden, damit der Schwellenstrom  $I_s$  zum Auslösen eines Zählimpulses überschritten wird. In Abbildung 2-22 ist die Zählrate von Helium für  $p_{\text{He}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$  mbar und einem Emissionsstrom  $I_{\text{em}} = 1$  mA über die Beschleunigungsspannung  $U_B$  aufgetragen. Die Einsatzspannung des SEVs liegt bei 2,1 kV, die Betriebsspannung liegt bei 3 kV, wo die Zählrate ein Plateau erreicht. Im Laufe der Zeit verschlechtert sich die Elektronenausbeute im SEV aufgrund von Kontaminationen auf der Dynodenoberfläche und einer daraus resultierenden Austrittsarbeitssteigerung. Die Einsatzspannung schiebt dadurch mit der Betriebszeit zu immer höheren Spannungen. Der SEV muß deshalb in gewissen Intervallen ausgetauscht werden.

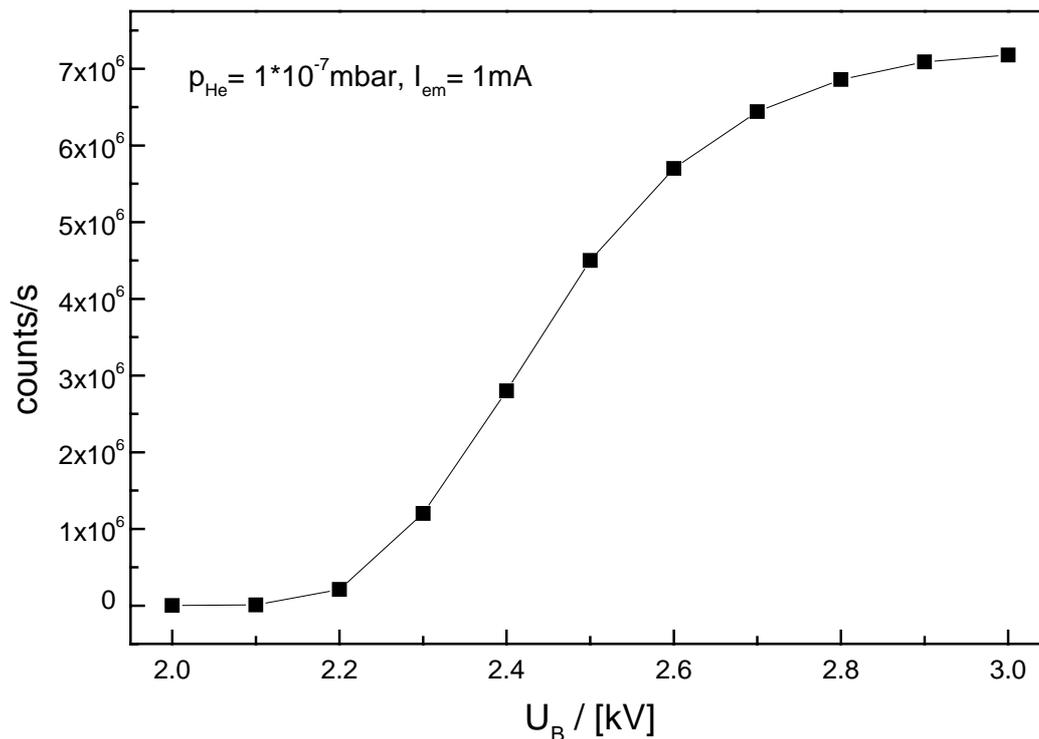


Abbildung 2-22: Zählrate für  $m_{\text{He}}$  als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U_B$ .

## 2.5.2 Driftzeit der Ionen

Bei der Auswertung der Flugzeitspektren führt die Driftzeit der Ionen im QMS von dem Zeitpunkt der Ionisation bis zum Zeitpunkt der Generierung des Signalimpulses zu einer zusätzlichen Verzögerungszeit, die von den gemessenen Spektren subtrahiert werden muß, um die tatsächlichen Flugzeiten zu erhalten.

### 2.5.2.1 Berechnung der Driftzeit

Ein ionisiertes Gasteilchen durchläuft mehrere Potentiale (vgl. Abb. 2-21). Der Driftweg läßt sich in mehrere Potentialabschnitte unterteilen, für die jeweils die Driftzeit berechnet wird. Die Flugzeit ist bei gegebener Energie und Flugstrecke abhängig von der Masse des Gasteilchens. Sie wurde exemplarisch für CO und He berechnet:

- Beschleunigung der Ionen vom Formationsraum zum Extraktor:

Näherungsweise gleichförmige Beschleunigung entlang  $D_1 = 7,3 \text{ mm}$  mit  $U_1 = V_1 + V_5$

$$t_1 = \sqrt{\frac{2mD_1^2}{eU_1}} \quad \Rightarrow \quad t_{1,He} = 0,1 \mu s, \quad t_{1,CO} = 0,4 \mu s \quad (2-13)$$

- Abbremsen der Ionen vom Extraktor bis zum Anfang des Stabsystems:

Näherungsweise gleichförmige Beschleunigung (negativ) mit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  entlang  $D_2 = 16,2 \text{ mm}$  mit  $U_2 = V_3 - V_5 - V_1 - V_4$

$$t_2 = \frac{-v_0 \pm \sqrt{v_0^2 + \frac{2eU_2}{m}}}{\frac{eU_2}{mD_2}} \quad \text{mit} \quad v_0 = \frac{eU_1}{mD_1} \cdot t_1 \quad \Rightarrow \quad t_{2,He} = 0,2 \mu s, \quad t_{2,CO} = 0,3 \mu s \quad (2-14)$$

- Gleichförmige Bewegung der Ionen entlang der Feldachse von  $D = 0,25 \text{ m}$  (Anfang Stabsystem - Anfang SEV) mit einer nominellen Energie von  $E_{nom} = 19 \text{ eV}$  ( $V_3 - V_4$ ):

$$E_{nom} = \frac{1}{2} m \frac{D^2}{t_D^2} \Rightarrow t_D = \sqrt{\frac{mD^2}{2E_{nom}}} \quad \Rightarrow \quad t_{D,He} = 8 \mu s, \quad t_{D,CO} = 22 \mu s \quad (2-15)$$

- 16-malige Beschleunigung der, aus den Dynoden herausgeschlagenen Elektronen:

Beschleunigung von 0 auf 150 eV entlang Strecken  $D_3$  von je 1 cm Länge:

$$t_3 \approx 16 \cdot \sqrt{\frac{2m_e D_3^2}{eU_3}} = 0,04 \mu s \quad (2-16)$$

Damit können die Driftzeiten mit  $t_{He} = 8,34 \mu s$  und  $t_{CO} = 22,74 \mu s$  abgeschätzt werden, wobei man neben der maßgeblich beitragenden Driftzeit im Stabsystem die anderen Beiträge vernachlässigen kann, zumal die maximale Zeitauflösung des Vielkanalanalysators  $2 \mu s$  beträgt.

### 2.5.2.2 Experimentelle Bestimmung der Driftzeit

Die Flugzeitspektren von CO bzw. He wurden mit unterschiedlicher nomineller Energie  $E_{nom}$  der Ionen im Stabsystem aufgenommen. Die Variation von  $E_{nom}$  erfolgt durch die Änderung der Feldachsenspannung  $V_4$ . Die Form der Flugzeitverteilungen blieb für unterschiedliche  $E_{nom}$  gleich. Die Zählrate war jedoch stark beeinflusst und mit zunehmender  $E_{nom}$  sank die gemessene Flugzeit entsprechend dem kürzeren Driftzeit-Anteil (siehe Abbildung 2-23).

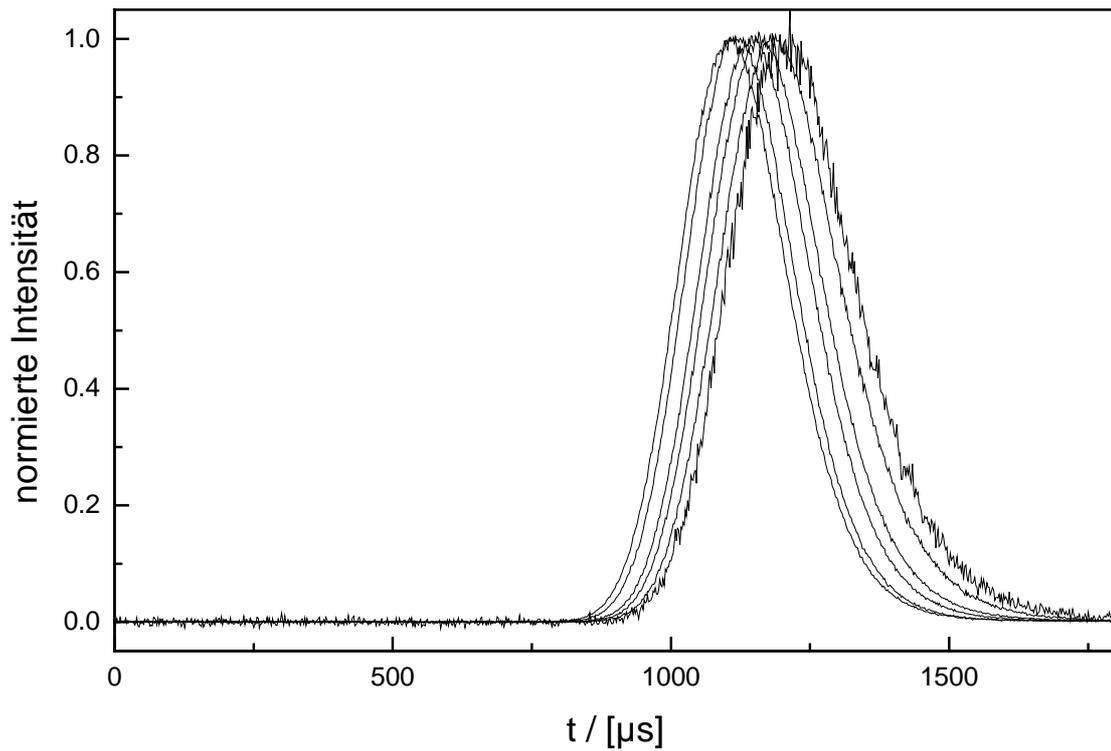


Abbildung 2-23: Flugzeitverteilung des reinen CO-Strahls.  $E_{nom}$  nimmt zu höheren Flugzeiten ab: ( $E_{nom}$  von links nach rechts 92 eV, 19 eV, 8 eV, 7 eV, 5 eV, 2 eV).

Auf der Basis dieser Flugzeitmessungen wurden die Maxima der Flugzeitverteilung  $t_{ges}$  als Funktion der nominellen Energie aufgetragen (siehe Abb. 2-24 für CO und Abb. 2-25 für He). Der Zeitnullpunkt ist hier wie in Abb. 2-23 das Triggersignal der Chopper-Lichtschranke. Um nun aus diesen Meßdaten die Driftzeit zu bestimmen, legt man dieselbe theoretische Driftzeitberechnung wie in Gleichung 2-15 zugrunde:

$$t_{ges} = t_D + t_{FZ} = \sqrt{\frac{mD^2}{2e \cdot (U_{nom} - \Delta U)}} + t_{FZ} \quad (2-17)$$

Dabei ist  $t_{FZ}$  das Zeitintervall zwischen Choppersignal und der Ionisation der Gasteilchen im Formationsraum. Eine Korrektur der an den Formationsraum angelegten Spannung  $U_{nom}$  um  $\Delta U$  ist notwendig, da die Ionisierung der Gasteilchen nicht direkt an den Formationsraumwänden stattfindet. Im Formationsraumvolumen existiert ein Potentialgefälle zur Extraktor-Blende. Das mittlere Ionisierungspotential  $U_M$  ist dementsprechend  $U_{nom} - \Delta U$ . Den funktionalen Zusammenhang kann man an die Meßwerte anpassen und aus dem „best fit“  $t_D$ ,  $D$ , und  $\Delta U$  bestimmen.

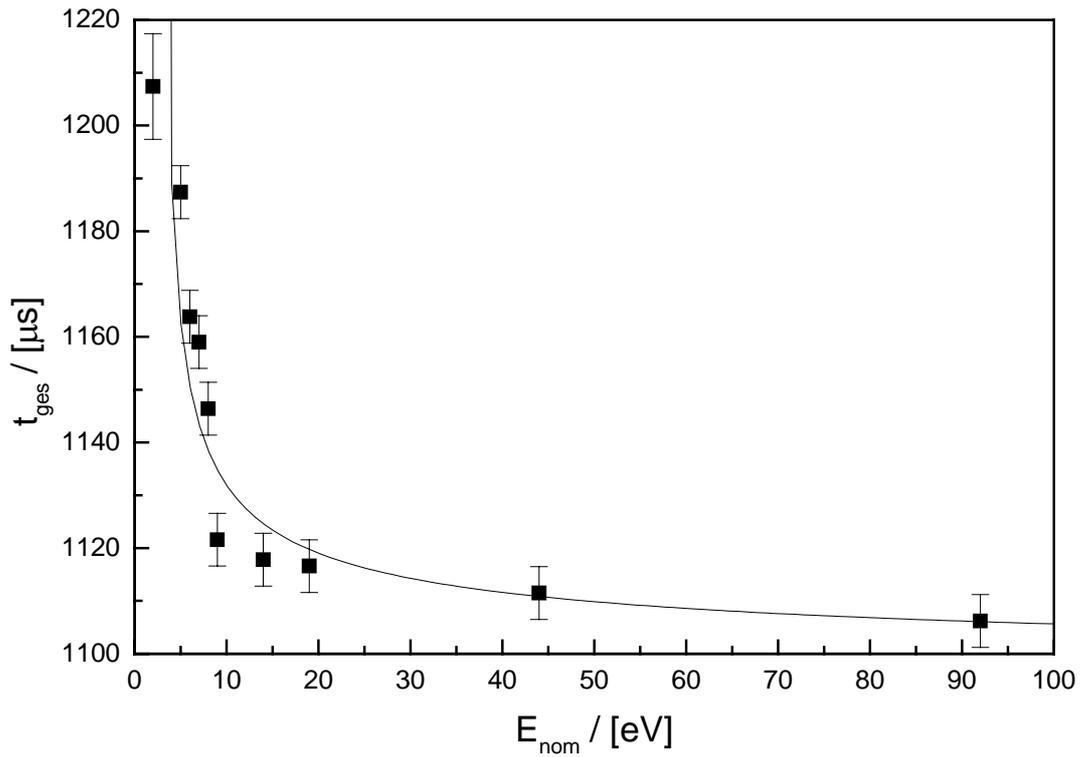


Abbildung 2-24: Maximum der Flugzeitverteilung des thermischen CO-Strahls als Funktion der nominellen Energie und „best fit“ nach Gleichung 2-17.

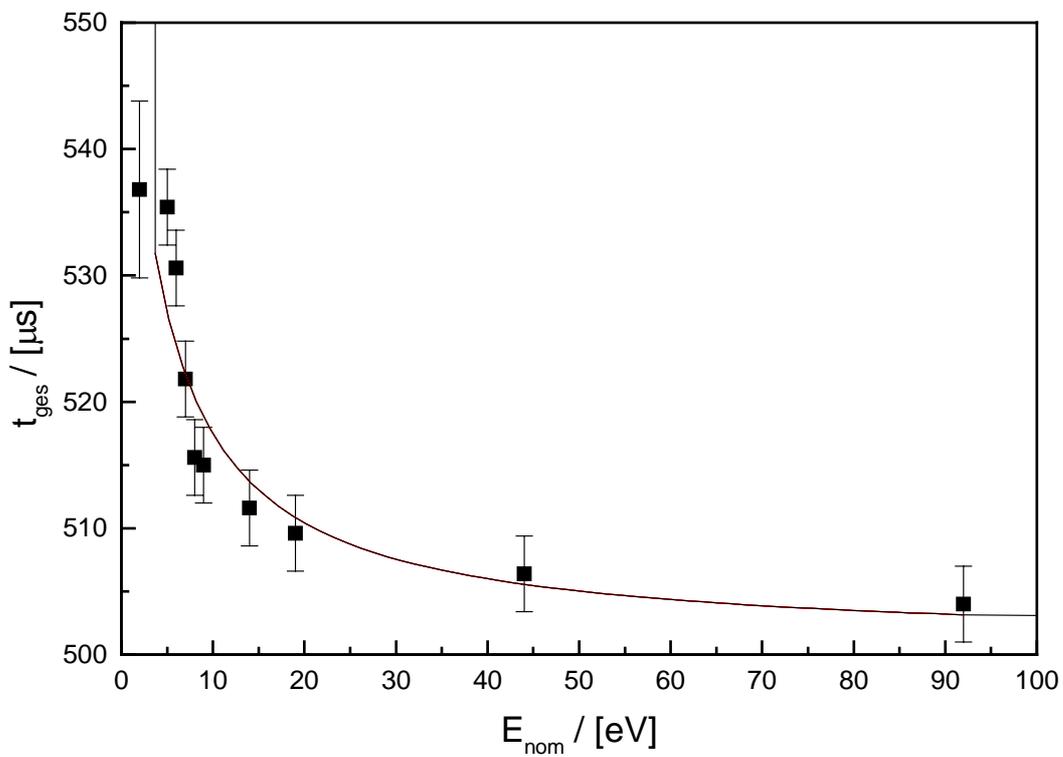


Abbildung 2-25: Maximum der Flugzeitverteilung des thermischen He-Strahls als Funktion der nominellen Energie und „best fit“ nach Gleichung 2-17.

Die Driftzeiten für  $E_{\text{nom}} = 19 \text{ eV}$  ergaben sich zu:

$$t_{D,\text{He}} = 9 \pm 3 \mu\text{s} \quad , \quad t_{D,\text{CO}} = 24 \pm 5 \mu\text{s}$$

Die Fehler wurden durch Anpassen des „worst fit“ bestimmt. Für die Länge  $D$  des Stabsystems ergab die Auswertung für Helium wie für CO  $D = 25 \text{ cm}$ . Dies entspricht der Länge des Stabsystems, wie sie auch aus den maßstabgerechten Zeichnungen des Massenspektrometers hervorgehen. Die Bestimmung  $\Delta U$  ergab, daß das mittlere Ionisierungspotential  $U_M$  um  $\Delta U = 3 \text{ V}$  niedriger liegt als das angelegte Potential  $U_{\text{nom}}$ .

Die Ergebnisse der experimentellen Driftzeitbestimmung stimmen gut mit den berechneten Driftzeiten überein. Da die experimentellen Ergebnisse eine direkte Beschreibung des QMS-Aufbaus darstellen, wird auf der Basis dieser Werte die Korrektur der Flugzeitmessungen vorgenommen.

## 2.5.3 Formationsraum

Ziel des Aufbaus eines RQMS ist die winkelabhängige Flugzeitmessung von an der Oberfläche gestreuten Gasteilchen. Eine entscheidende Größe, die im Rahmen des Aufbaus spezifiziert werden mußte, ist die Winkelauflösung der Apparatur. Das Winkelsegment, über das man bei der Messung mittelt, wird bestimmt durch den Abstand des Formationsraums zur Oberfläche (90 mm) und der Größe der Formationsraumöffnung senkrecht zur Strahlrichtung, innerhalb der die Ionisierung von Gasteilchen erfolgt.

In Strahlrichtung hat der Formationsraum die Form eines langgezogenen Sechsecks mit 10 mm Breite und 5 mm Höhe. Die Elektronen aus der Glühkathode werden durch einen seitlichen Schlitz in den Formationsraum injiziert. Es existiert eine Elektronendichteverteilung innerhalb des Formationsraumvolumens. Die Elektronen besitzen in Abhängigkeit vom Potentialverlauf innerhalb des Formationsraumvolumens unterschiedliche kinetische Energie. Damit erhält man eine vom Ort abhängige Ionisierungswahrscheinlichkeit. Mittels eines schmalen Heliumstrahls (0,5 mm-Blende) wurde die Ionisierungswahrscheinlichkeit im Formationsraum entlang dem Streukreisradius gemessen, wobei die von außen gesehen rechte Kathode (CB1 entsprechend der Beschriftung am QMS-Controller) in Betrieb war. Für jede QMS-Position wurde ein Flugzeitspektrum gemessen. In Abbildung 2-26 ist das integrierte Flugzeitspektrum und die Flugzeit des Maximums als Funktion der QMS-Position aufgetragen. Das Maximum der Ionisierungswahrscheinlichkeit wird bei  $0^\circ$  erreicht, da so der Molekularstrahl einjustiert wurde. Dieses Maximum liegt von außen gesehen 1,5 mm rechts

neben dem Formationsraummittelpunkt in Richtung Glühkathode. Die Ionisierbarkeit der Gasteilchen ist nur auf einen schmalen Ausschnitt des Formationsraumvolumens beschränkt. Die Winkelauflösung (FWHM)  $\Delta\beta$  für die 0,5 mm-Blende ist kleiner als  $1^\circ$ . Es existieren jedoch noch 2 stark ausgeprägte Nebenmaxima an den Stellen, an denen der Strahl auf die seitlichen Wandungen des Formationsraums trifft. Die Maxima der Flugzeit für alle innerhalb des Formationsraums detektierten He-Strahlen sind konstant. He-Atome die am Formationsraum vorbei fliegen zeigen eine geringe aber meßbare Wahrscheinlichkeit ionisiert zu werden. Die Maxima der Flugzeit unter diesen QMS-Positionen sind aber deutlich zu längeren Flugzeiten verschoben ( $\Delta t = 24 \mu\text{s}$ ). Diese hohe zeitliche Verschiebung der Flugzeitmaxima kann nur dadurch erklärt werden, daß die He-Atome an den Wänden bzw. Aufbauten der Ionenquelle in das Volumen hoher Ionisierungswahrscheinlichkeit hinein gestreut werden. Entsprechend der Zeitverzögerung  $\Delta t$  legt ein gestreutes He-Atom ( $v_{\text{therm. He}}=1050 \text{ m/s}$ ) im Mittel 2,5 cm zurück, bevor es ionisiert wird. Eine mit dem winkelintegrierten He-Signal gewichtete mittlere Flugzeitverzögerung bestimmt sich zu  $\Delta t_{\text{mittel}} = 3 \mu\text{s}$ .

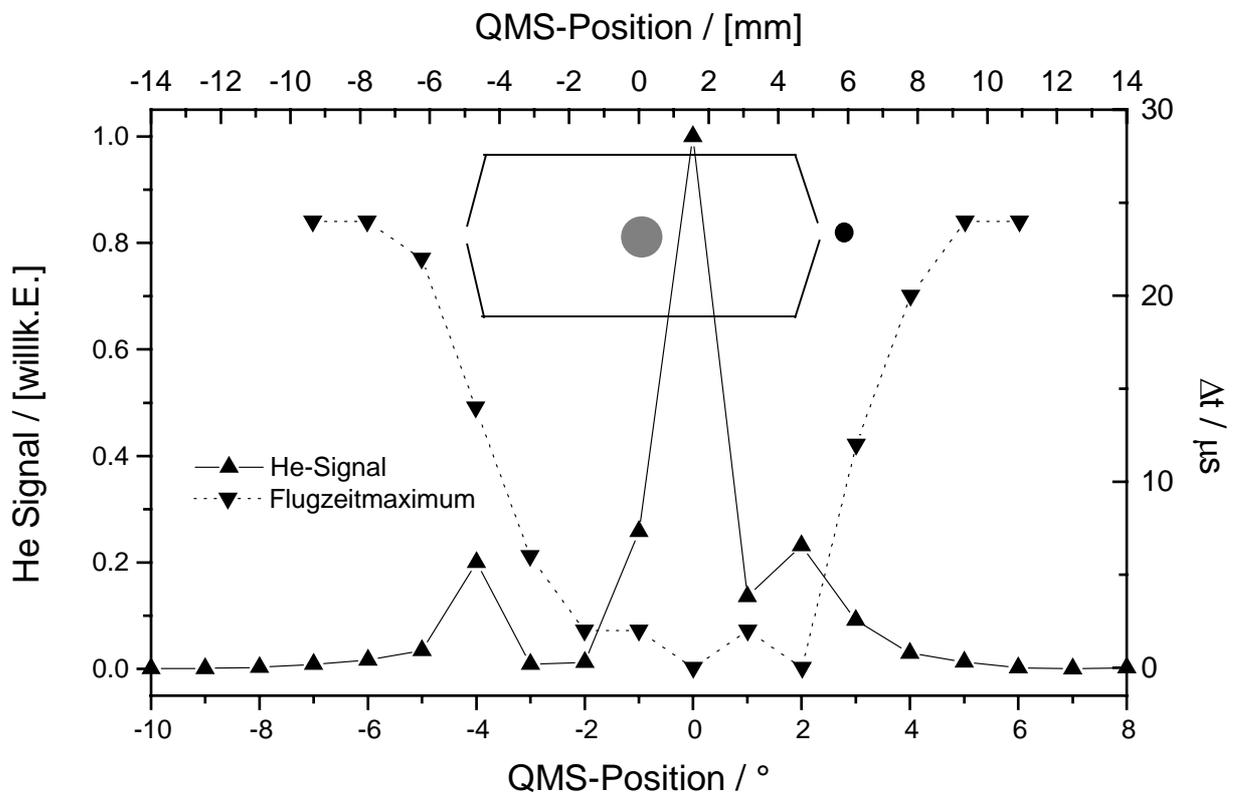


Abbildung 2-26: Integriertes He-Flugzeitspektrum und Flugzeitmaximum als Funktion der QMS-Position. Eine schematische Projektion des Formationsraums ist maßstabsgerecht zur oberen Achsenbeschriftung eingezeichnet. Die Projektion des Molekularstrahls für die 0,5 mm-Blende ist ebenfalls abgebildet.

Variiert man den Blendendurchmesser des Molekularstrahls, so wird der „ausgeleuchtete“ Bereich des Formationsraums größer. Es findet eine Faltung der Projektionsfläche des He-Strahls mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit im Formationsraum statt. Dementsprechend wird die scheinbare Winkelauflösung schlechter. In Abbildung 2-27 wird die 0,5 mm-Blende mit der 2,0 mm-Blende verglichen. Die Winkelverteilung ist wesentlich breiter und die Nebenmaxima liegen in den Flanken des Hauptmaximums. Bei der 2 mm-Blende streift der obere und unter Teil des He-Strahls die Formationsraumwandung, und wird daran diffus gestreut. Dies führt zu einem Beitrag zur Flugzeitverzögerung, der die Flugzeitmaxima der 2,0 mm-Blende um  $5 \mu\text{s}$  langsamer macht als die der 0,5 mm-Blende.

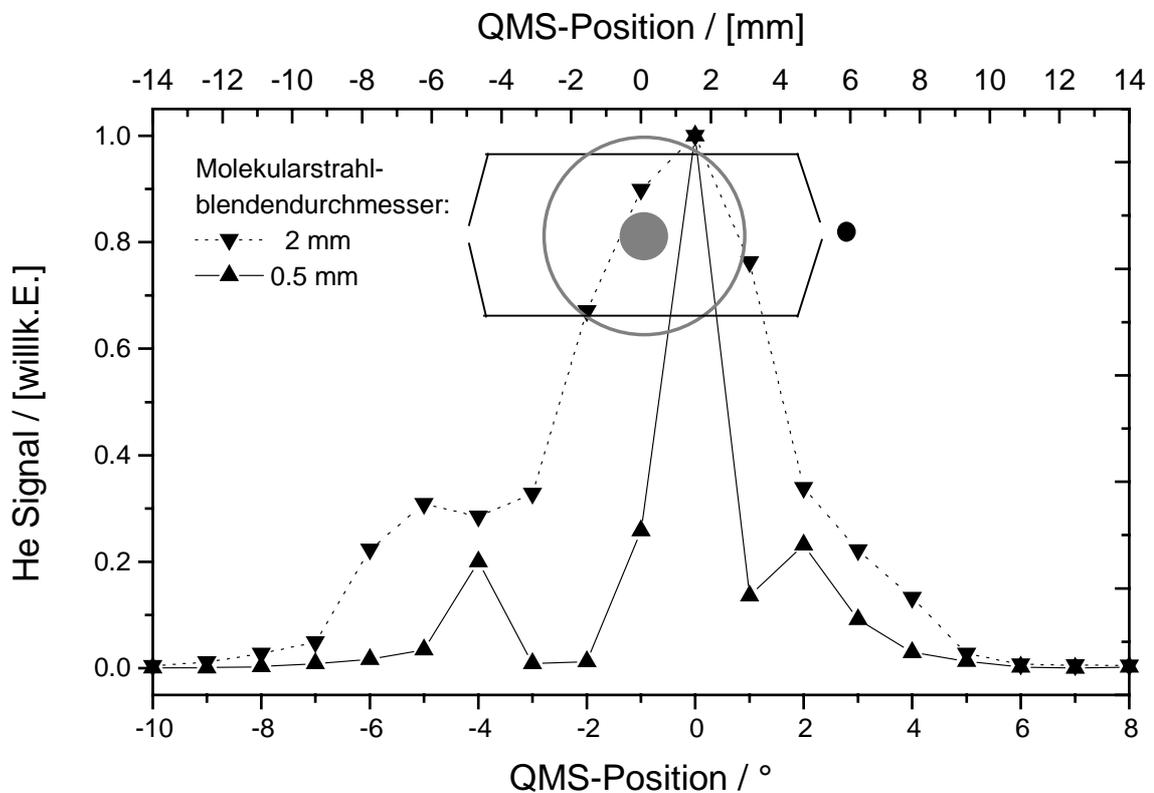


Abbildung 2-27: Integriertes He-Flugzeitspektrum als Funktion der QMS-Position für die 0,5 mm-Blende und 2,0 mm-Blende.

Führt man nun die gleichen Messungen des integrierten He-Strahls der 2,0 mm-Blende aus, wobei anstatt der von außen gesehen rechten Kathode die linke Kathode im Betrieb ist, so fällt das Intensitätsmaximum nicht mehr auf die  $0^\circ$ , wie es für die rechte Kathode einjustiert ist, sondern es ist um  $2^\circ$  nach links verschoben. Der Grund dafür liegt darin, daß auch für die linke

Kathode die höchste Ionisierungswahrscheinlichkeit nicht in der Mitte des Formationsraums, sondern um 1,5 mm zur Kathodenseite hingewandt liegt.

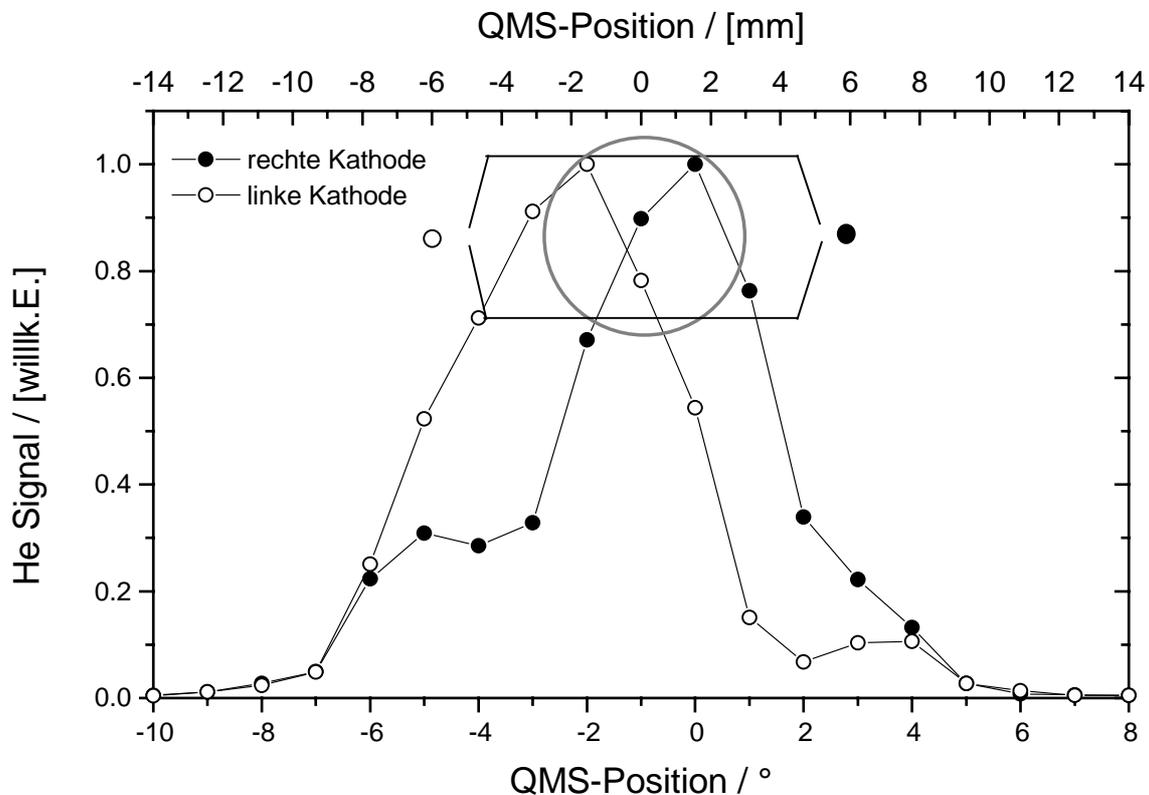


Abbildung 2-28: Integriertes He-Flugzeitspektrum mit eingeschalteter rechter bzw. linker Kathode als Funktion der QMS-Position für die 2 mm-Blende.

Zusammenfassend heißt das: Die Winkelauflösung des „ungestreuten“ Strahls beträgt  $\beta_{\text{ideal}} = \pm 1^\circ$ . Durch Streuung an den Formationsraumwänden und Ionen-Quellen-Aufbauten findet allerdings eine Verbreiterung der Auflösung auf  $\beta_{\text{eff}} = \pm 3^\circ$  statt. Für die damit verbundene mittlere Zeitverzögerung resultiert  $\Delta t_{\text{mittel}} = 5 \mu\text{s}$ . Meßergebnisse aus Streuexperimenten können nur im Rahmen der damit definierten Meßgenauigkeit diskutiert werden. Für die im Rahmen dieser Promotionsarbeit durchgeführten Streuexperimente ist diese Winkelauflösung ausreichend. Um die Winkelauflösung entscheidend zu verbessern ohne große Intensitätsverluste in Kauf nehmen zu müssen, bietet sich jedoch ein Blendensystem an, das die Detektion gestreuter Gasteilchen reduziert [39].

## 3 Der Molekularstrahl

### 3.1 Theorie des Molekularstrahls

Ein Molekularstrahl ist ein kollimierter Fluß elektrisch neutraler Gasteilchen innerhalb eines Volumens, dessen Druck niedrig genug ist, um Kollisionen der Strahlmoleküle mit dem Restgas vernachlässigen zu können. Ein Molekularstrahl kann durch die Expansion eines Gases aus einer Öffnung in eine Region niedrigen Drucks erzeugt werden. Durch mehrere Blenden wird der Molekularstrahl danach kollimiert. Es gibt zwei Arten von Molekularstrahlen, den Knudsen-Strahl und den Düsenstrahl. Im folgenden werden deren physikalische Eigenschaften beschrieben.

#### 3.1.1 Knudsen-Strahl

Im einfachsten Fall läßt sich ein Molekularstrahl mit sogenannten effusiven bzw. Knudsen-Quellen realisieren. Als erster hat Dunoyer mit dieser Art Molekularstrahl gearbeitet [40]. Bekanntheit erreichte diese Technik durch die Stern-Gerlach-Experimente zum Nachweis des Elektronenspins [41, 42].

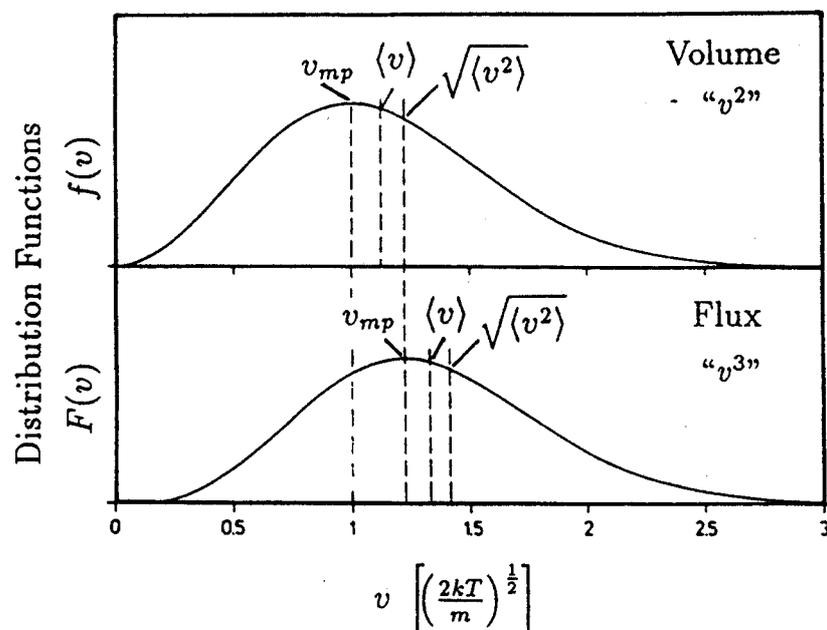


Abbildung 3-1: Oben Volumen- und unten Fluß-Geschwindigkeitsverteilung des Maxwellgases im Knudsenstrahl.

Die Gasteilchen befinden sich innerhalb der Quelle im thermischen Gleichgewicht. Ein geringer Druck innerhalb der Knudsen-Quelle ermöglicht eine freie Molekularströmung durch die Öffnung der Quelle ( $K_n = \lambda/d \gg 1$ ,  $\lambda$  = mittlere freie Weglänge der Gasteilchen,  $d$  = Durchmesser der Quellenöffnung). Die Winkelverteilung der Intensität der austretenden Gasteilchen lautet:  $I_\beta = \cos \beta$ . Die Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen entlang der Strahlachse ist eine Maxwellverteilung. Sie ist durch die Temperatur der Quelle bestimmt. Ebenso sind die inneren Freiheitsgrade der Gasteilchen durch die Quelltemperatur bestimmt [43]. Für die mathematische Beschreibung müssen zwei Fälle unterschieden werden.

Die Geschwindigkeitsverteilung eines Gases im Einheitsvolumen im Gleichgewicht lautet:

$$f(v) = 4\pi n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 \quad (3-1)$$

$v$ : Geschwindigkeit der Gasteilchen

$n$ : Teilchendichte

$m$ : Masse eines Teilchens

$k$ : Boltzmann-Konstante

$T$ : Temperatur der Quelle

Die Geschwindigkeitsverteilung für einen Fluß von Gasteilchen lautet:

$$F(v) = n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^3 \quad (3-2)$$

Beide Gleichungen sind äquivalente Beschreibungen desselben Gases im thermodynamischen Gleichgewicht. Im ersten Fall betrachtet man die Teilchen, die sich zu einem bestimmten Zeitpunkt im Einheitsvolumen befinden (Volumenmessung). Die zweite Gleichung bezieht sich auf die pro Zeiteinheit durch die Einheitsfläche tretenden Teilchen (Flußmessung) [44]. Dies führt zu unterschiedlichen Ausdrücken für die charakteristischen Geschwindigkeiten (vgl. Abb.3-1):

	$v_{mp}$	$\langle v \rangle$	$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$
Volumen	$\sqrt{\frac{2kT}{m}}$	$\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$	$\sqrt{\frac{3kT}{m}}$
Fluß	$\sqrt{\frac{3kT}{m}}$	$\sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}$	$\sqrt{\frac{4kT}{m}}$

Für die mittleren Energien erhält:

$$\langle E \rangle_{Vol} = \frac{3}{2} kT \quad , \quad \langle E \rangle_{Fluß} = 2kT \quad (3-3)$$

Dieser Unterschied war selbst Otto Stern nicht bewußt, als er fälschlicherweise den Formalismus für eine Volumenmessung verwendete [46]. Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen muß man ebenfalls unterscheiden. Wenn Gasteilchen auf eine Oberfläche auftreffen und dort gestreut werden, so entspricht das dem Passieren einer Einheitsfläche bzw. einer Flußmessung. Die tatsächliche Messung der Flugzeitverteilung findet jedoch als Volumenmessung im Formationsraum statt.

### 3.1.2 Der (Überschall-)Düsenstrahl

Das Konzept eines Düsenstrahls von Kantrowitz und Gray [47] wurde von Becker und Bier [48] zum ersten Mal realisiert. Vom experimentellen Aufwand ist dieses Konzept im allgemeinen erheblich aufwendiger. Der Düsenstrahl hat allerdings auch entscheidende Vorteile gegenüber dem Knudsen-Strahl. In einer adiabatischen (isentropischen) Expansion eines Gases aus einer Düse hohen Drucks ( $K_n \ll 1$ ) in eine Hochvakuum-Umgebung wird die ungerichtete thermische Bewegung der Gasteilchen in gerichtete Bewegung konvertiert [49]. Dabei entsteht ein monochromatisierter Molekularstrahl, der stärker fokussiert ist und eine höhere Intensität besitzt als der Knudsen-Strahl. Durch Heizen der Düse und Anwendung der Seeding-Technik (vgl. Kapitel 3-3-2) kann die kinetische Energie des Strahls im Gegensatz zum Knudsen-Strahl in einem weiten Bereich variiert werden.

Für eine theoretische Beschreibung der Düsenstrahlexpansion kann man drei Gebiete unterscheiden in denen das Gas verschieden definiert ist:

- Quellenkontinuum
- Übergangszustand
- Stoßfreie Molekularströmung

Im Stauraum vor der Düsenöffnung befindet sich das Gas als Kontinuum im thermischen Gleichgewicht. Die Temperatur bestimmt die Energie der ungeordneten, thermischen Translationsbewegung  $E_{tr,D}$ , bei mehratomigen Molekülen auch die Rotationsenergie  $E_{rot,D}$  und die Vibrationsenergie  $E_{vib,D}$  [50]. Die Besetzung der quantenmechanischen Energieniveaus erfolgt nach dem Boltzmann-Gesetz.

Für die Enthalpie  $H_D$  vor der Düsenöffnung (Quellenenthalpie) gilt:

$$H_D = E_{tr,D} + E_{rot,D} + E_{vib,D} + p_D V \quad (3-4)$$

Das ergibt einen temperaturabhängigen Verlauf, wie er in Abbildung 3-2 für CO dargestellt ist. Man kann erkennen, daß die Vibrationsniveaus im Gegensatz zu den Rotationsniveaus erst bei sehr hohen Temperaturen angeregt sind. Die Anteile der Translation und der Expansion ergeben einen temperaturunabhängigen Beitrag. Die Expansion wird dabei von einem Druckgradienten angetrieben, der die Verdrängungsarbeit  $p_D \cdot V$  leistet.

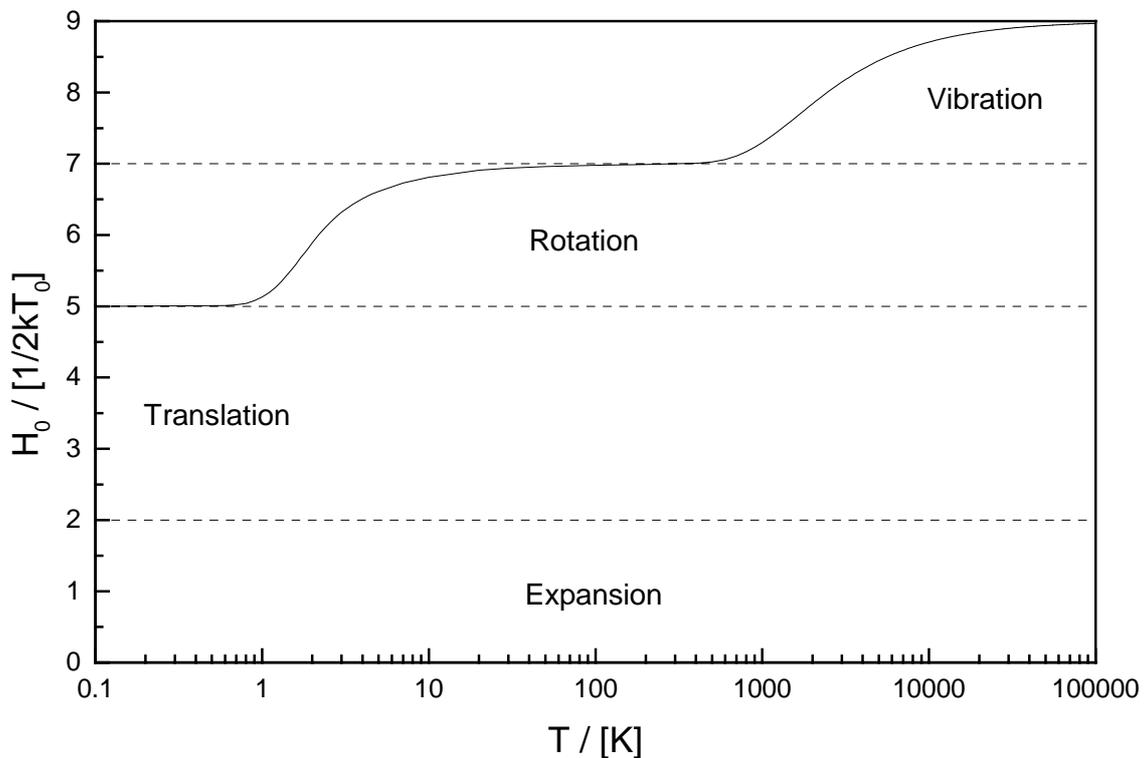


Abbildung 3-2: Enthalpie von CO in Abhängigkeit der Temperatur. Die Berechnung erfolgte nach dem Boltzmann-Gesetz, Gleichung 3-4 und  $E_{rot,n} = k\Theta_{rot}n(n+1)$  bzw.  $E_{vib,n} = \hbar\omega_{vib}(n+1/2)$  mit  $\Theta_{rot} = 2,78 K$  [51] und  $\omega_{vib} = 4,037 rad/s$  [51].

In der Düsenstrahlexpansion kommt es aufgrund des Überschallcharakters zur Ausbildung der charakteristischen Stoßwellenstruktur (Abbildung 3-3). Dabei bilden Stoßwellen die Begrenzung der Region hoher Monochromasie des Düsenstrahls ( $M \gg 1$ , Zone der Stille). Die genaue Lage und Form der Stoßwellen hängt von den Druckverhältnissen ab. (vgl. Gleichung 2-7). Es ist wichtig, daß die Position der Skimmeröffnung zentrisch zur Strahlachse in der Zone der Stille liegt.

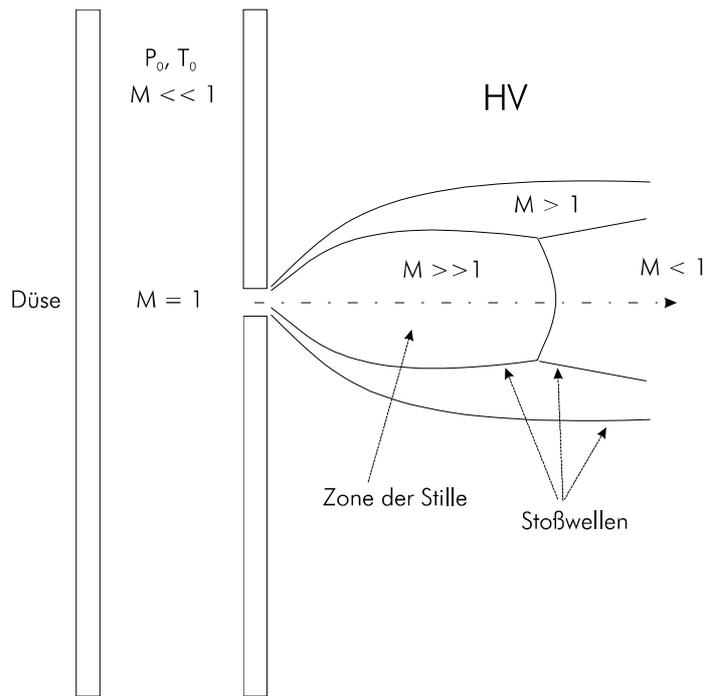


Abbildung 3-3: Charakteristische Stoßwellenstruktur der Düsenstrahlexpansion.

Im Übergangszustand expandiert das Gas adiabatisch. Durch intermolekulare Stöße wird die ungerichtete thermische Bewegung in eine gerichtete Translationsbewegung konvertiert (Translations-Translations-Relaxation [52]). Durch den Energietransfer reduziert sich die Breite der Energieverteilung. In einem mit der mittleren Geschwindigkeit der Gasteilchen mitbewegten Bezugssystem kann die entsprechende Energieverteilung wieder über eine Maxwell-Verteilung angepaßt werden. Die diesem Bezugssystem zuweisbare Temperatur kann je nach Düsenstrahleinstellung wenige Kelvin

betragen. Ebenso wie die thermische Bewegung stark abgekühlt wird, erfahren auch innere Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade eine deutliche Abkühlung [53]. Diese Energie wird in Translationsenergie konvertiert. Die Effizienz der Konversion steigt mit dem Produkt aus  $p_D \cdot d_D$  und der Kollisionszahl  $Z_D$  [54]. Die Kollisionszahl der Rotation  $Z_{rot}$  ist definiert als Anzahl der Stöße, die während einer charakteristischen Relaxationszeit für Rotation passieren. Die gleiche Definition gilt entsprechend für  $Z_{vib}$  und  $Z_{trans}$ . Die Anzahl der Stöße während einer typischen Düsenstrahlexpansion ist von der Größenordnung  $Z_D = 10^2$ . Nachdem im allgemeinen gilt  $Z_{trans} < Z_{rot} < Z_D < Z_{vib}$  heißt das, daß die Rotationsfreiheitsgrade während der Expansion sehr effizient relaxieren, wohingegen Vibrationsfreiheitsgrade nach der Expansion noch die gleiche, durch die Düsentemperatur bestimmte Maxwell-Boltzmann-Vibrationsverteilung besitzen [55]. Für höhere Düsentemperaturen nimmt allerdings auch die Rotations-Translations-Relaxation ab, da für höher besetzte Rotationsniveaus  $Z_r$  zunimmt.

Der Endzustand der Düsenstrahlexpansion ist ein gerichteter Fluß nicht miteinander wechselwirkender Gasteilchen, die stoßfreie Molekularströmung. Der Molekularstrahl befindet sich in einem extremen Nichtgleichgewichtszustand. Im theoretischen Grenzfall besitzen alle Moleküle die gleiche Strömungsgeschwindigkeit.

Da der Wirkungsquerschnitt für die Relaxationsmechanismen kleiner als eins ist, behält der Düsenstrahl eine gewisse Geschwindigkeitsverteilung bei. Typische Energiebreiten sind dabei

$\Delta E/E = 10\%$ . Eine Charakterisierung der Monochromasie des Strahls ist über die Bestimmung der Temperatur im mitbewegten Bezugssystem möglich. Die Temperatur des Strahls wird allerdings während der Expansion anisotrop. Das heißt, daß die Bewegung der Teilchen, und damit die Temperatur  $T_{\parallel}$ , parallel zum Strahl und die Bewegung, bzw. die Temperatur  $T_{\perp}$ , senkrecht dazu verschieden sind. Mit zunehmendem Abstand von der Quelle strebt  $T_{\parallel}$  einem asymptotischen Grenzwert zu und bleibt im Bereich der stoßfreien Molekularströmung konstant.  $T_{\perp}$  entlang der Strahlachse sinkt mit dem Quadrat des Abstandes. Die Abnahme von  $T_{\perp}$  nennt man „geometrische Kühlung“. Sie ist mit keinem Energietransfer verbunden, sondern ein reiner Auswahleffekt. Zum Zeitpunkt des Strahleintritts in die Streukammer kann  $T_{\perp}$  vernachlässigt werden. Typische Werte bei dieser Arbeit liegen im Millikelvin-Bereich und darunter.

Für die Enthalpie  $H_S$  des Strahls erhält man dann:

$$H_S = \frac{m\langle v \rangle^2}{2} + \frac{1}{2}kT_{\parallel} + E_{rot,S} + E_{vib,S} + kT_{\parallel} \quad (3-5)$$

$\langle v \rangle$ : Strömungsgeschwindigkeit (mittlere Geschwindigkeit)

$1/2kT_{\parallel}$ : Energie des einen Freiheitsgrades parallel zum Strahl

$kT_{\parallel}$ : „Flow Work“ (Rest, der in der Quelle vorhandenen Verdrängungsarbeit  $p_0 \cdot V$ )

Da es sich um eine adiabatische Expansion handelt, können  $H_0$  und  $H_S$  gleichgesetzt werden:

$$\begin{aligned} H_0 = H_S &\Rightarrow \frac{3}{2}kT_0 + E_{rot,0} + E_{vib,0} + kT_0 = \frac{m\langle v \rangle^2}{2} + \frac{1}{2}kT_{\parallel} + E_{rot,S} + E_{vib,S} + kT_{\parallel} \\ &\Rightarrow \frac{m\langle v \rangle^2}{2} = k\left(\frac{5}{2}T_0 - \frac{3}{2}T_{\parallel}\right) + (E_{rot,0} - E_{rot,S}) + (E_{vib,0} - E_{vib,S}) \end{aligned} \quad (3-6)$$

### 3.1.3 Seeding-Technik

Bei einer Düsenstrahlexpansion eines Gemisches von leichten Molekülen mit einem kleinen Anteil schwerer Moleküle, kommt es aufgrund von intermolekularen Stößen zu einer Beschleunigung der schweren Moleküle, die unter bestimmten Bedingungen annähernd die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases erreichen können [56]. Diese experimentelle Methode wird als Seeding bezeichnet. „Seeded Beams“ mit Helium als Trägergas, in das wenige Prozent CO „hineingesät“ wird, können die Translationsenergie der CO Moleküle theoretisch bis

um maximal den Faktor 7 ( $m_{CO}/m_{He}$ ) erhöhen. Durch im folgenden noch beschriebene Verlustprozesse wird dieser Grenzwert jedoch nicht erreicht. Experimentell konnte für hohe Seeding-Verhältnisse (CO:He = 2:80) der Faktor 4,7 bestimmt werden.

Im Idealfall besitzen beide Gassorten in der stoßfreien Molekularströmung die gleiche Endgeschwindigkeit. Unter dieser Annahme liefert die Enthalpiebilanz für die mittlere Geschwindigkeit:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{5kT_0 + 2A_{CO}[(E_{rot,0} - E_{rot,S}) + (E_{vib,0} - E_{vib,S})] - 3k(A_{He}T_{\parallel,He} + A_{CO}T_{\parallel,CO})}{A_{He}m_{He} + A_{CO}m_{CO}}} \quad (3-7)$$

$A_{He}$ ,  $A_{CO}$ : Anteil der He-Atome bzw. CO-Moleküle an der Gesamtzahl der Teilchen

$m_{He}$ ,  $m_{CO}$ : Masse eines He-Atoms bzw. CO-Moleküls

Für Gleichung 3-7 sind allerdings weder die Parallelttemperaturen bekannt, noch inwieweit die Rotations- bzw. Vibrationsniveaus von CO relaxieren. Zum anderen findet kein vollständiger Angleich der Geschwindigkeit zwischen den leichten und den schweren Gasteilchen statt („Velocity Slip“) [55]. Dies führt dazu, daß Berechnungen der Strahlparameter aus den Quellenbedingungen mit hohen Fehlern behaftet sind und mit genügend hoher Genauigkeit nur in direkten Flugzeitmessungen bestimmt werden können.

### 3.1.4 Vergleich von Knudsen-Strahl und Düsenstrahl

Der Düsenstrahl ist von den experimentellen Anforderungen erheblich aufwendiger als der Knudsen-Strahl. Er bietet allerdings auch entscheidende Vorteile gegenüber dem Knudsen-Strahl. So ist der Düsenstrahl stärker in Strahlrichtung fokussiert als bei der cosinusförmigen Winkelverteilung der Knudsen-Quelle. Eine stärkere Fokussierung in Strahlrichtung ohne gravierende Intensitätseinbußen ließe sich allerdings für die Knudsen-Quelle erreichen, indem man anstatt der einfachen Öffnung ein „channel plate array“ verwendet. Die mittlere Energie des Düsenstrahls bei gegebener Quellentemperatur ist aufgrund der freiwerdenden Expansionsarbeit und der Relaxation der inneren Freiheitsgrade immer höher als beim Knudsen-Strahl. Aufgrund der konstruktionstechnischen Randbedingungen können Düsenquellen im allgemeinen auch wesentlich höher geheizt werden, wodurch höhere Translationsenergien erreicht werden. Eine zusätzliche Erhöhung der Translationsenergie bietet das Seeden, wodurch für CO Energien bis 2,0 eV erreicht werden können, was einem Knudsen-Strahl mit einer Quellentemperatur von 7800 K entspricht. Die schmale Energieverteilung des Düsenstrahls kann mit dem Knudsen-

Strahl nur durch Geschwindigkeitsselektoren erreicht werden. Damit ist dann allerdings eine Reduktion des Teilchenflusses verbunden. Durch geschickte Kombination von Seeden und Heizen können bei gleichzeitig hoher kinetischer Energie Rotationsfreiheitsgrade eingefroren werden oder umgekehrt, wodurch man Zugang zu interessanten physikalischen Effekten erhält. In Abbildung 3-4 ist die CO-Geschwindigkeitsverteilung eines Düsenstrahls aus einem Gemisch von CO und Helium aufgetragen. Zum Vergleich ist die entsprechende Maxwell-Verteilung eines Gases gleicher mittlerer Geschwindigkeit dargestellt. Während die Düsentemperatur des geseedeten Strahls auf Raumtemperatur lag, ist für den Maxwell-Strahl eine Temperatur von 2580 K nötig.

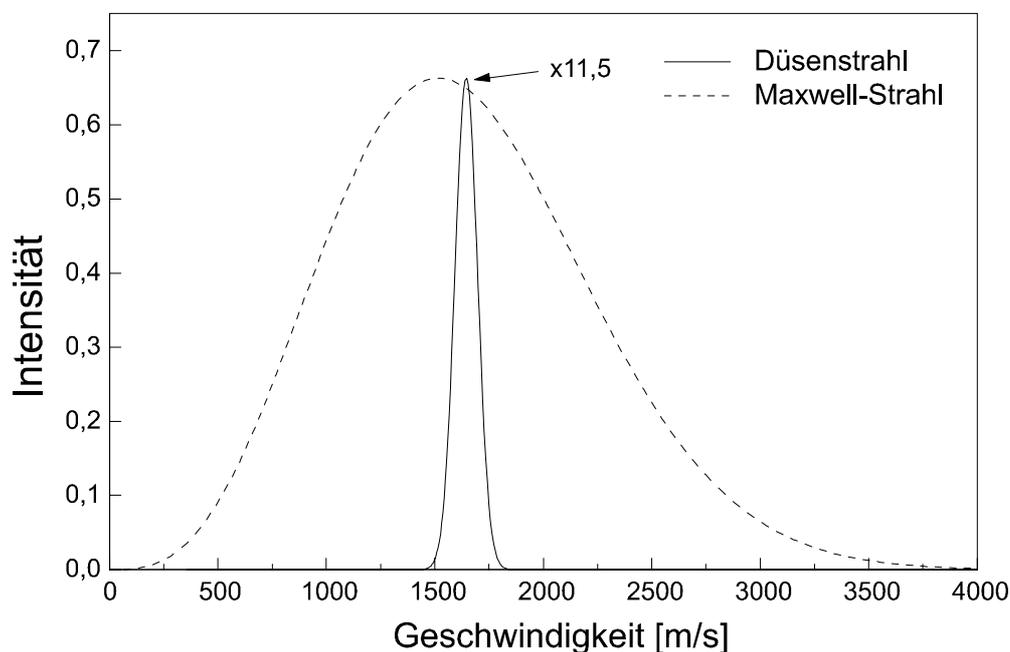


Abbildung 3-4: Gemessene CO-Geschwindigkeitsverteilung eines Gasgemisches aus CO und He im Verhältnis 2:72,7 bei Raumtemperatur. Zum Vergleich ist die aus Gleichung 3-2 berechnete Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung von CO mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit von 1645 m/s aufgetragen. Die Verteilung des Düsenstrahls ist aus Gründen der Übersichtlichkeit um den Faktor 11,5 komprimiert dargestellt.

## 3.2 Flugzeitspektren

Bei der Messung von energieabhängigen Haft- und Streumessungen ist es unabdingbar die Molekularstrahlparameter wie Translationsenergie und Paralleltemperatur genau zu kennen. Eine theoretische Berechnung aus den Randbedingungen der Düsenexpansion kann nur Anhaltspunkte

liefern, da zum einen die Theorie nur approximierte Formeln liefert, die nur unter bestimmten Randbedingungen gültig sind. Zum anderen sind auch die Anfangsbedingungen wie Düsentemperatur und Düsendurchmesser mit großen Fehlern behaftet.

Im Rahmen der Diplomarbeit von Jürgen Gemeinhardt wurde eine Meß- und Auswerteroutine entwickelt, die eine Bestimmung der kinetischen Parameter der Flugzeitspektren aus den Flugzeitmessungen mit hoher Genauigkeit erlaubt [57].

### 3.2.1 Messung

Der kontinuierliche Düsenstrahl wird in der 2. Pumpstufe der Molekularstrahlapparatur von einem Chopper in einzelne Molekülpakete zerhackt. Für die Flugzeitmessungen wurden die auf der Chopperscheibe gegenüberliegenden 1°-Spalte benutzt. Die Drehfrequenz des Choppers betrug 200 Hz. Das heißt, alle 2,5 ms wird ein Molekülpaket mit einer Breite von  $28 \mu\text{s}$  erzeugt (vgl. Kap. 2.2.4). Die Flugstrecke der Molekülpakete zwischen Chopper und Formationsraum beträgt  $834,4 \pm 2,0 \text{ mm}$  (s. Abb. 3-5).

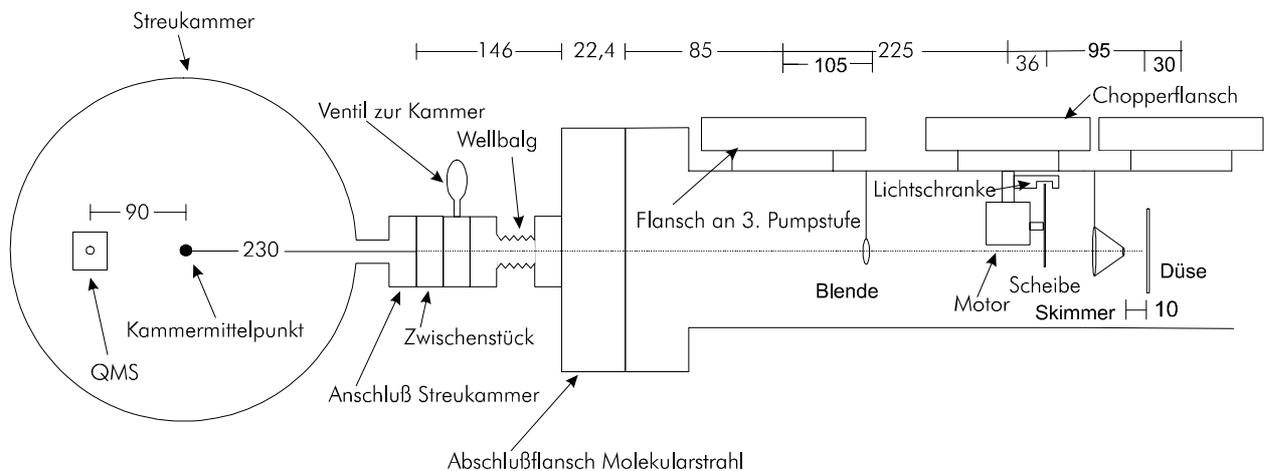


Abbildung 3-5: Aufschlüsselung der Entfernungen entlang der Flugstrecke des Molekularstrahls in mm.

Das TTL-Signal der Lichtschranke startet die Flugzeitmessung. Ein Durchlauf besteht aus 1200 Kanälen mit einer Breite von  $2 \mu\text{s}$  ( $= 2,4 \text{ ms}$  pro Durchlauf). Für ein Flugzeitspektrum wird über mehrere tausend Durchläufe in den jeweiligen Kanälen aufsummiert bis die Statistik ausreichend ist. Gasteilchen aus dem Restgas, die dementsprechend nicht mit der Chopperfrequenz moduliert sind, liefern einen konstanten Beitrag zum Flugzeitspektrum. Dieser Untergrund wird vor der Auswertung der Spektren subtrahiert. Zur Bestimmung der tatsächlichen Flugzeitverteilung werden die Flugzeitmessungen mit der Differenz aus

Lichtschranken-Triggersignal und tatsächlicher Startzeit und der jeweiligen Driftzeit der Ionen im QMS korrigiert (vgl. Kap. 2.2.4.3 & 2.5.2.1):

$$t_{K,He} = 35 \pm 5 \mu s, \quad t_{K,CO} = 50 \pm 7 \mu s \quad (3-8)$$

## 3.2.2 Aufbereitung der Flugzeitmessungen

### 3.2.2.1 Von der Volumen- zur Flußmessung

Das QMS mißt die Teilchendichte im Ionisierungsvolumen des Formationsraums [45]. Die Wahrscheinlichkeit eines Strahlmoleküls beim Passieren des Formationsraums ionisiert und damit detektiert zu werden ist proportional zur Verweildauer innerhalb des Formationsraums, also umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit [58]. Die Flugzeitverteilung  $G(t)$  für eine Flußmessung erhält man aus der gemessenen Verteilung  $g(t)$ , indem man sie mit der Geschwindigkeit multipliziert oder durch die Zeit dividiert:

$$G(t) \propto v \cdot g(t) = \frac{L}{t} \cdot g(t) \propto \frac{g(t)}{t} \quad (3-9)$$

Das Ergebnis (siehe Abbildung 3-6) ist ein zu kürzeren Zeiten verschobenes Flugzeitspektrum.

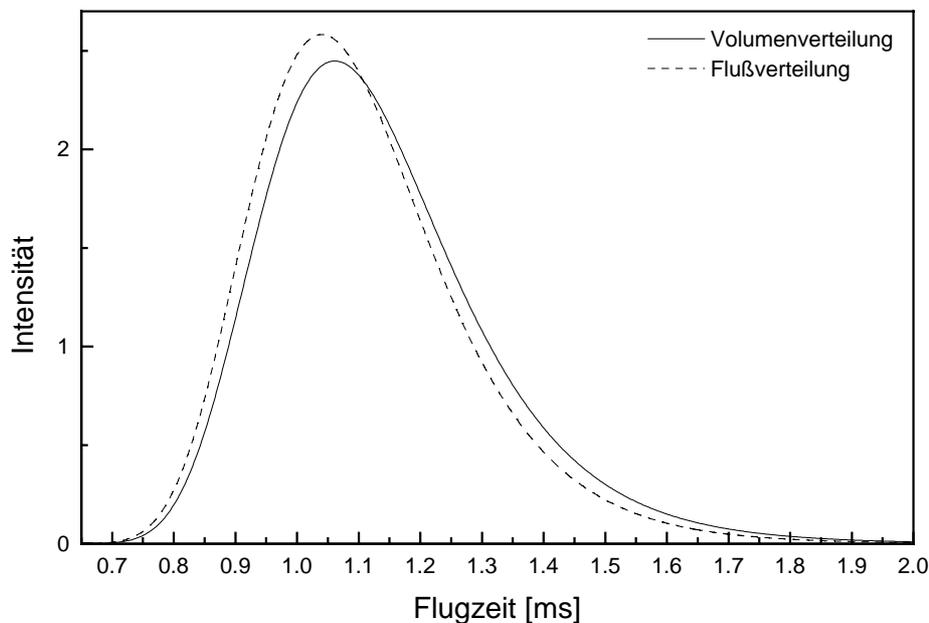


Abbildung 3-6: Flugzeitverteilung (Volumenmessung) eines CO-Strahls bei Raumtemperatur und Ergebnis der Umrechnung in eine Flußmessung.

### 3.2.2.2 Maxwell-Fit

Die Flugzeitspektren konnten in guter Näherung durch eine „strömende Maxwell-Verteilung“ beschrieben werden (siehe Abbildung 3-7) [45, 47, 49, 54, 58, 59, 60]:

$$v(v) = A \cdot v^3 \cdot \exp\left[-\left(\frac{v-v_0}{\alpha}\right)^2\right] \quad (3-10)$$

$$\Rightarrow G(t) = \frac{B}{t^5} \cdot \exp\left[-\left(\frac{L/t - v_0}{\alpha}\right)^2\right] \quad (3-11)$$

$$\Rightarrow g(t) = \frac{C}{t^4} \cdot \exp\left[-\left(\frac{L/t - v_0}{\alpha}\right)^2\right] \quad (3-12)$$

C (Normierungsvariable),  $v_0$  (Strömungsgeschwindigkeit der Maxwell-Verteilung) und  $\alpha$  (Maß für die energetische Breite) sind Fitparameter. Mit der Levenberg-Marquardt-Methode werden sie nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt.

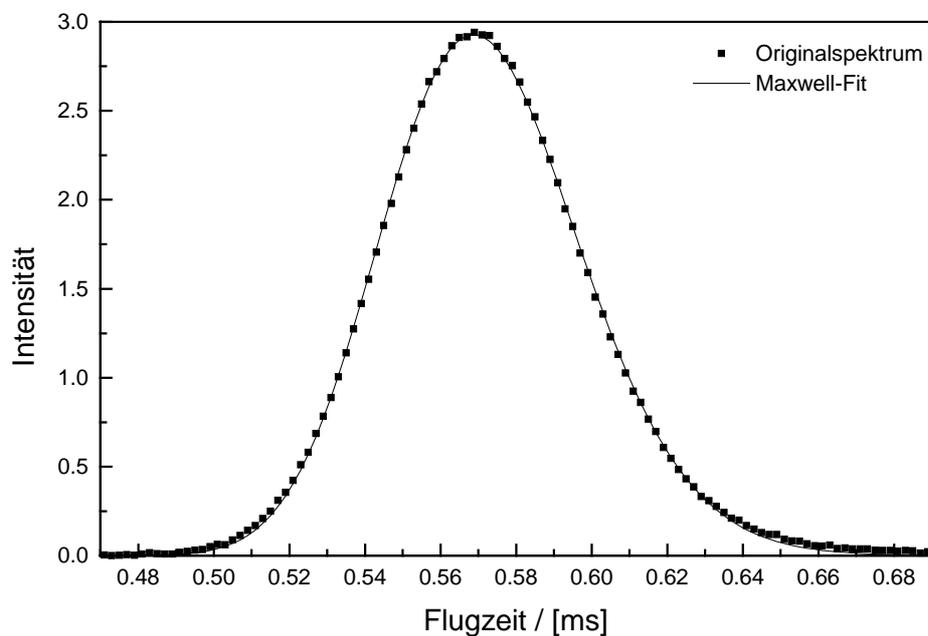


Abbildung 3-7: CO-Flugzeitspektrum eines Gasmischtes von CO und He im Verhältnis 2:29,1 bei Raumtemperatur und Maxwell-Fit.

Die Beschreibung der Flugzeitspektren einer Düsenstrahlexpansion durch eine „strömende“ Maxwell-Verteilung erlaubt die Charakterisierung und den Vergleich durch die zwei Parameter  $v_0$  und  $\alpha$ .

Es lassen sich Artefakte in der Flugzeitmessung erkennen und korrigieren. So kann man in Flugzeitspektren mit hohen kinetischen Energien einen niederenergetischen (lange Flugzeit) „Schwanz“ des Spektrums erkennen, wenn für den Molekularstrahl die 2 mm-Blende verwendet wurde (siehe Abbildung. 3-8). Der Ursprung dieses Artefakts liegt in der zeitverzögerten Detektion von Gasteilchen, die an den Formationsraumwandungen gestreut werden, bevor sie ionisiert werden (vgl.Kap. 2.5.3). Aufgrund der energieabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeit macht sich dieser Effekt vor allem bei hohen Strahlenergien bemerkbar. Reduziert man den Molekularstrahldurchmesser, so daß der komplette Strahl ungestreut den Formationsraum passieren kann, dann verschwindet der niederenergetische Schwanz im Flugzeitspektrum.

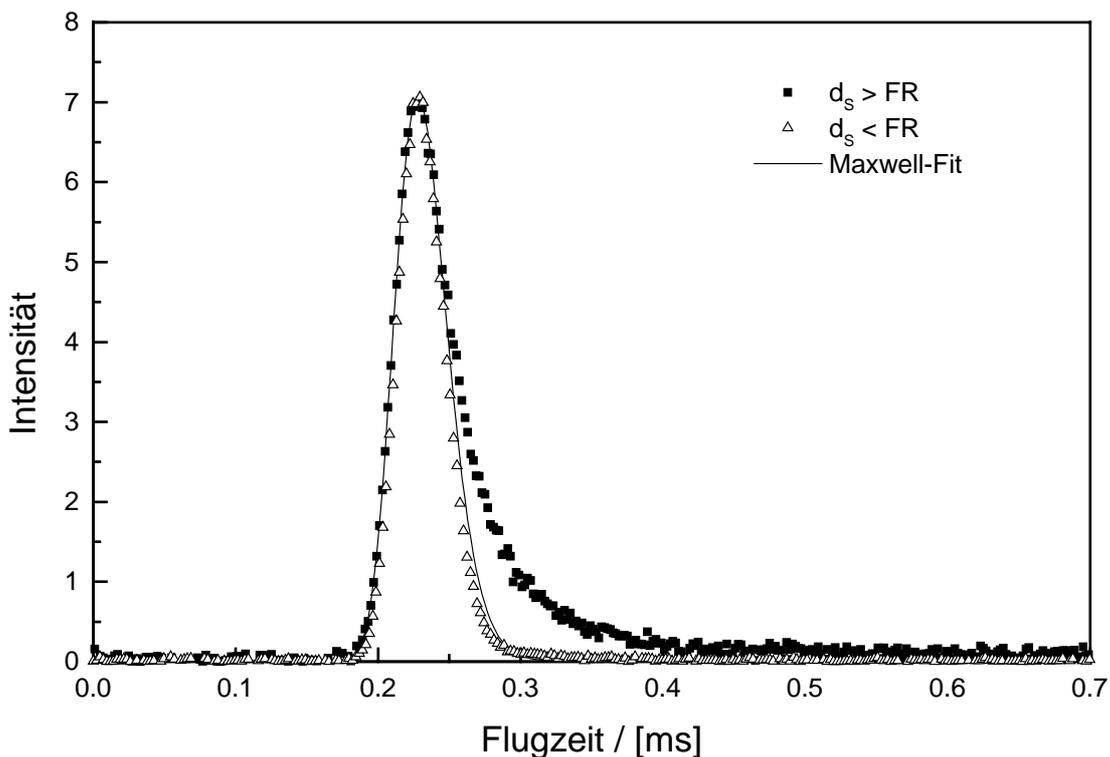


Abbildung 3-8: CO-Flugzeitspektrum eines Gasgemisches von CO und Helium im Verhältnis  $CO:He = 2:72,7$  bei  $T_D = 1730$  K. Vergleich der Flugzeitspektren mit unterschiedlichen Strahldurchmessern  $d_s$  im Vergleich zur Formationsraumöffnung FR.

## 3.2.3 Auswertung

### 3.2.3.1 Grundlagen

Bei der Umrechnung der Flugzeitverteilung  $G(t)$  in die Energieverteilung  $\varepsilon(E)$  und die Geschwindigkeitsverteilung  $\nu(v)$  gelten folgende Gesetzmäßigkeiten [28, 45]:

Die Fläche unter den Spektren ist ein Maß für die detektierte Gesamtteilchenzahl. Die Gesamtteilchenzahl bleibt bei der Umrechnung erhalten:

$$G(t)dt = -\varepsilon(E)dE = -\nu(v)dv \quad (3-13)$$

Die Differentiale  $dE$  bzw.  $dv$  können durch den funktionalen Zusammenhang mit  $dt$  substituiert werden:

$$E = \frac{1}{2} m \frac{L^2}{t^2} \Rightarrow dE = -\frac{mL^2}{t^3} dt \quad (3-14)$$

$$v = \frac{L}{t} \Rightarrow dv = -\frac{L}{t^2} dt \quad (3-15)$$

Damit erhält man für die Energie- bzw. Geschwindigkeitsverteilung:

$$\varepsilon\left(\frac{1}{2} m \frac{L^2}{t^2}\right) = \frac{t^3}{mL^2} G(t) \propto t^3 \cdot G(t) \quad (3-16)$$

$$\nu\left(\frac{L}{t}\right) = \frac{t^2}{L} G(t) \propto t^2 \cdot G(t) \quad (3-17)$$

Aus diesen Verteilungen lassen sich direkt die wahrscheinlichste Energie  $E_{\text{mp}}$  und die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $v_{\text{mp}}$  ablesen.

Für die mittlere Energie  $\langle E \rangle$  und Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  gelten:

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \frac{L^2}{t^2} \right\rangle = \frac{mL^2}{2} \cdot \left\langle \frac{1}{t^2} \right\rangle = \frac{mL^2}{2} \cdot \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{t^2} G(t) dt}{\int_0^{\infty} G(t) dt} \quad (3-18)$$

$$\langle v \rangle = \left\langle \frac{L}{t} \right\rangle = L \cdot \left\langle \frac{1}{t} \right\rangle = L \cdot \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{t} G(t) dt}{\int_0^{\infty} G(t) dt} \quad (3-19)$$

Zur Charakterisierung der energetischen Breite findet man in der Literatur mehrere Definitionen. Je nach Anwendung ist die eine oder andere Definition zu bevorzugen.

### Paralleltemperatur $T_{\parallel}$

Für die mittlere Energie  $\langle E_{\parallel} \rangle$  in bezug auf ein mit  $\langle v \rangle$  mitbewegtes Koordinatensystem parallel zur Strahlachse gilt [52]:

$$\langle E_{\parallel} \rangle = \frac{1}{2} kT_{\parallel} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{2} m(v - \langle v \rangle)^2 \nu(v) dv}{\int_0^{\infty} \nu(v) dv} \quad (3-20)$$

Diese Gleichung ist gleichzeitig Definition für  $T_{\parallel}$  [60].

Man erhält:

$$T_{\parallel} = \frac{m}{k} \cdot \frac{\int_0^{\infty} \left( \frac{L}{t} - \langle v \rangle \right)^2 G(t) dt}{\int_0^{\infty} G(t) dt} \quad (3-21)$$

Je breiter ein Spektrum ist, desto größer ist  $T_{\parallel}$ .  $T_{\parallel}$  darf aber nicht mit der Quelltemperatur  $T_0$  einer Knudsen-Quelle gleichgesetzt werden. Für einen Knudsen-Strahl gilt [45]:

$$T_{\parallel}^{MB} = \left( 4 - \frac{9\pi}{8} \right) \cdot T_0 \approx \frac{T_0}{2} \quad (3-22)$$

### Breite der Geschwindigkeitsverteilung $\Delta v_s$

Sie ist definiert als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eines Maxwell-Gases im Einheitsvolumen bei der Temperatur  $T_{\parallel}$ :

$$\Delta v_s = \sqrt{\frac{2kT_{\parallel}}{m}} \quad (3-23)$$

## Hydrodynamisches Geschwindigkeitsverhältnis (speed ratio) S

$$S = \frac{\langle v \rangle}{\Delta v_s} \quad (3-24)$$

Das Geschwindigkeitsverhältnis S findet zur Zeit am häufigsten Anwendung in der Literatur, um die energetische Breite zu charakterisieren. Im Gegensatz zu  $T_{\parallel}$  ist S um so größer, je höher die Monochromasie des Düsenstrahls ist.

## Mach-Zahl M

$$M = \frac{\langle v \rangle}{c_s} \quad \text{mit} \quad c_s = \sqrt{\kappa \frac{kT_{\parallel}}{m}} \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (3-25)$$

$c_s$ : lokale Schallgeschwindigkeit

$\kappa$ : Adiabatenkoeffizient

Die Mach-Zahl ist häufig in älteren Publikationen zu finden [47, 48, 54, 56, 61], heute ist sie jedoch kaum mehr in Gebrauch.

Mit Hilfe von Gleichung 3-9 können sämtliche Ergebnisse auch in Abhängigkeit von  $g(t)$  anstatt  $G(t)$  angegeben werden. Die entsprechenden Formeln bilden die Grundlage für die Auswertung der in dieser Arbeit untersuchten Flugzeitspektren:

$$\varepsilon \left( \frac{1}{2} m \frac{L^2}{t^2} \right) \propto t^2 \cdot g(t) \quad (3-26)$$

$$v \left( \frac{L}{t} \right) \propto t \cdot g(t) \quad (3-27)$$

$$\langle E \rangle = \frac{mL^2}{2} \cdot \frac{\int_0^{\infty} \frac{g(t)}{t^3} dt}{\int_0^{\infty} \frac{g(t)}{t} dt} \quad (3-28)$$

$$\langle v \rangle = L \cdot \frac{\int_0^{\infty} \frac{g(t)}{t^2} dt}{\int_0^{\infty} \frac{g(t)}{t} dt} \quad (3-29)$$

$$T_{\parallel} = \frac{m}{k} \cdot \frac{\int_0^{\infty} \left( \frac{L}{t} - \langle v \rangle \right)^2 \cdot \frac{g(t)}{t} \cdot dt}{\int_0^{\infty} \frac{g(t)}{t} \cdot dt} \quad (3-30)$$

### 3.2.3.2 Numerische Auswertung

Eine typische Messung besteht aus  $i=1200$  Kanalnummern mit einer Kanalbreite  $\Delta t = 2 \mu\text{s}$  und den dazugehörigen Häufigkeiten  $g(i)$  mit  $g(t) = g(2 \cdot i - 1)$ . Die Energieverteilung in den Spektren ist unabhängig von Vor- und Normierungsfaktoren. Deshalb kann jeder Meßwert  $g$  mit dem ihm zugeordneten Wert von  $t^2$  bzw.  $t$  multipliziert werden, um die (nicht normierten) Energie- und Geschwindigkeitsverteilungen zu erhalten (siehe Gleichung 3-26 bzw. 3-27). Die Integrale werden numerisch gelöst. Dazu ist der Übergang vom Integral zur Summe notwendig:

$$\begin{aligned} \int \frac{g(t)}{t^3} dt &\rightarrow \sum \frac{g(t)}{t^3} \Delta t \\ \int \frac{g(t)}{t} dt &\rightarrow \sum \frac{g(t)}{t} \Delta t \\ \int \frac{g(t)}{t^2} dt &\rightarrow \sum \frac{g(t)}{t^2} \Delta t \\ \int \left( \frac{L}{t} - \langle v \rangle \right)^2 \frac{g(t)}{t} dt &\rightarrow \sum \left( \frac{L}{t} - \langle v \rangle \right)^2 \frac{g(t)}{t} \Delta t \end{aligned} \quad (3-31)$$

Da  $\Delta t$  immer gleich ist ( $2\mu\text{s}$ ) kann es vor die Summenzeichen gezogen werden. Für die Ergebnisse benötigt man die Quotienten von jeweils zwei der Summen. Das heißt, daß  $\Delta t$  gekürzt werden kann. Es genügt also die Berechnung von:

$$\sum_i \frac{g_i}{t_i^3}, \quad \sum_i \frac{g_i}{t_i}, \quad \sum_i \frac{g_i}{t_i^2}, \quad \sum_i \left( \frac{L}{t_i} - \langle v \rangle \right)^2 \cdot \frac{g_i}{t_i} \quad (3-32)$$

Die Summation erfolgt über alle Kanäle  $i$ .

Eine Fehlerabschätzung erhält man durch Wiederholung der gesamten Rechnung (inklusive Fit) mit den „schlechtesten“ Werten (Fehlergrenzen) der Flugstrecke  $L$  und Zeitkorrektur  $t_K$ . Für die Fehler der wahrscheinlichsten Energie bzw. Geschwindigkeit müssen noch die Ablesegenauigkeiten berücksichtigt werden.

### 3.2.4 Entfalten der Flugzeitspektren

Aus den Flugzeitmessungen erhält man ein Spektrum  $G(t)$ , das einer Faltung der tatsächlichen Flugzeitverteilung  $Z(t)$  der Gasteilchen mit der Öffnungsfunktion  $S(t)$  des Choppers (siehe Kap. 2.2.4.2) entspricht [58]:

$$G(t) \propto \int_0^t S(t - \tau) Z(\tau) d\tau \quad (3-33)$$

Nach dem Entfaltungstheorem erhält man  $Z(\omega)$  aus der Division des fouriertransformierten Spektrums  $G(\omega)$  durch die fouriertransformierte Chopperöffnungsfunktion  $S(\omega)$ :

$$Z(\omega) = \frac{G(\omega)}{S(\omega)} \quad (3-34)$$

Die Rücktransformation von  $Z(\omega)$  liefert die Flugzeitverteilung  $Z(t)$ .

Für die Fouriertransformation der Meßdaten wurde der FFT-(Fast-Fourier-Transform)-Algorithmus angewandt [62]. Damit vernünftige Resultate bei der Anwendung des FFT-Algorithmus erzielt werden, müssen die Meßdaten aufbereitet werden [57]:

- Auffüllen der Anzahl der Datenpunkte mit Nullen auf eine Potenz von 2.
- Normierung der Spektren auf 1.
- Einfügen einer kleinen asymmetrischen Komponente in symmetrische Funktionen, um im Frequenzraum die Division durch Null zu vermeiden (Öffnungsfunktion).
- Multiplikation der Fouriertransformierten mit Frequenzfilter.

Die Bestimmung der tatsächlichen Flugzeitverteilung auf dem oben beschriebenen Weg ist mit erheblichem Aufwand verbunden und aufgrund der notwendigen Manipulationen auch fehleranfällig. Ein Vergleich von entfaltenen Flugzeitmessungen mit ungefalteten Messungen gibt Aufschluß über den Fehler, der aus einer direkten Auswertung der Flugzeitparameter von den ungefalteten Daten resultiert. Die Entfaltungen wurden für einige repräsentative Messungen durchgeführt. In Abbildung 3-9 ist das Beispiel einer Flugzeitverteilung „mittlerer Breite“ und

kinetischer Energie abgebildet. Man kann erkennen, daß sich die Entfaltung hauptsächlich auf die Flanken des Spektrums auswirkt. Folglich wird die Breite reduziert. Die mittlere kinetische Energie bzw. Geschwindigkeit wird kaum beeinflusst.

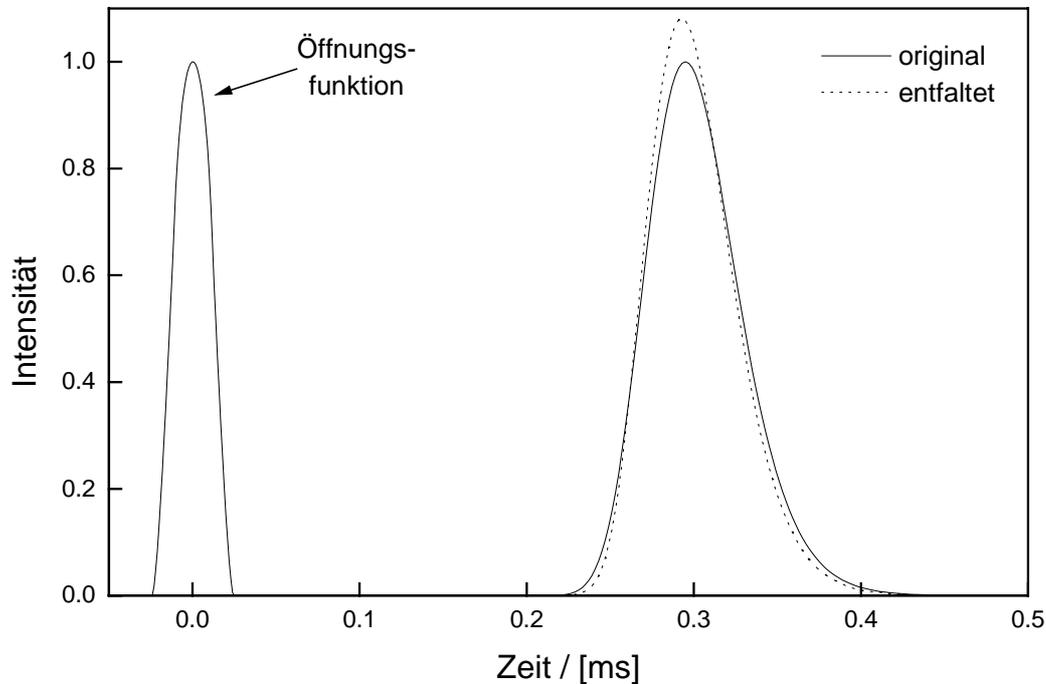


Abbildung 3-9: Original und entfaltetes CO-Flugzeitspektrum eines Gasgemisches von CO und He im Verhältnis 2:29,1 bei einer Quellentemperatur von  $T_0 = 1298$  K. Bei  $t = 0$  die Chopperöffnungsfunktion. Für die charakteristischen Größen erhält man:

$$\begin{array}{llll}
 \langle E \rangle_{org} = 1,152 \text{ eV}, & \langle v \rangle_{org} = 2806 \text{ m/s}, & T_{||,org} = 226 \text{ K}, & S_{org} = 7,7 \\
 \langle E \rangle_{entf} = 1,141 \text{ eV}, & \langle v \rangle_{entf} = 2794 \text{ m/s}, & T_{||,entf} = 199 \text{ K}, & S_{entf} = 8,1
 \end{array}$$

Die mittlere kinetische Energie wird bei allen Messungen mit dem  $1^\circ$ -Spalt durch das Entfalten um 1% reduziert und die mittlere Geschwindigkeit um  $\leq 1\%$ . Der Fehler in der energetischen Breite ist um so größer je schmaler und energiereicher das Spektrum ist. Für den reinen CO-Strahl liegt der Fehler bei 2% für die Paralleltemperatur und bei  $< 1\%$  für das hydrodynamische Geschwindigkeitsverhältnis. Dagegen ergeben sich bei Gasgemischen (2:29,1 und 2:72,7) Fehler zwischen 5 und 20% für  $T_{||}$  und 3 bis 10% für  $S$ . Der Grund liegt im starken Anwachsen der Energie bei gleichzeitiger Erhöhung der Monochromasie durch das „Seeding“. Es handelt sich dabei jedoch um systematische Fehler, wodurch die Auswertung der ungefalteten Spektren eine untere Grenze der energetischen Breite darstellt und mit oben genannten Fehlern eine entsprechende Abschätzung für die tatsächlichen Werte gegeben werden kann.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist die experimentelle Bestimmung der mittleren kinetische Energie  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  des Molekularstrahls eine entscheidende Voraussetzung für die richtige Interpretation der Meßdaten. Ein systematischer Fehler von 1% oder weniger für  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  ist jedoch klein genug, um auf eine Entfaltung der Spektren verzichten zu können. Die Strahlparameter  $T_{\parallel}$  und  $S$ , für die der Fehler bei der Auswertung der ungefalteten Flugzeitverteilung auch größer sein kann, spielen bei der Interpretation der Meßergebnisse eine untergeordnete Rolle. Deshalb ist im Rahmen der angegebenen Meßgenauigkeit eine Entfaltung der Spektren nicht notwendig.

### 3.3 Charakterisierung des Molekularstrahls

Für die in dieser Arbeit präsentierten energieabhängigen Streu- und Haftfactormessungen ist es notwendig, daß die Eigenschaften des Molekularstrahls ( $E_{\text{kin}}$ ,  $E_{\text{rot}}$ ,  $E_{\text{vib}}$ ,  $T_{\parallel}$ ,  $S$ ) in Abhängigkeit der Düsenparameter ( $p_D$ ,  $T_D$ ,  $d_D$ , Seeding-Verhältnis) genau bekannt sind. Im Rahmen der Diplomarbeit von Jürgen Gemeinhardt wurde deshalb der Molekularstrahl charakterisiert [57].

#### 3.3.1 Reiner Strahl

Die Energie des Düsenstrahls wurde durch Änderung der Quelltemperatur variiert. Bei den Messungen wurde ein konstanter Fluß von 72,7 sccm und 2,00 sccm für He bzw. CO eingestellt. Mit der Temperatur erhöhte sich gleichzeitig der Staudruck hinter der Düse, da der Leitwert der Düse mit steigender Temperatur sinkt (vgl. Gl. 2-4).

Mit steigender Temperatur steht dem Gas immer mehr Quellenenthalpie zur Umwandlung in gerichtete Translationsenergie zur Verfügung (siehe Abbildung 3-1). Folglich nehmen die mittlere Geschwindigkeit und die Energie zu [47]. Zwar stehen dem CO mehr Freiheitsgrade zur Verfügung, trotzdem besitzt He, aufgrund seiner kleineren Masse bei der gleichen Temperatur eine entsprechend größere Geschwindigkeit (siehe Abbildung 3-10).

Die mittleren kinetischen Energien beider Strahlen zeigen einen Verlauf, der im ganzen Temperaturbereich unterhalb der verfügbaren Quellenenthalpie liegt (vgl. Abbildung 3-11).

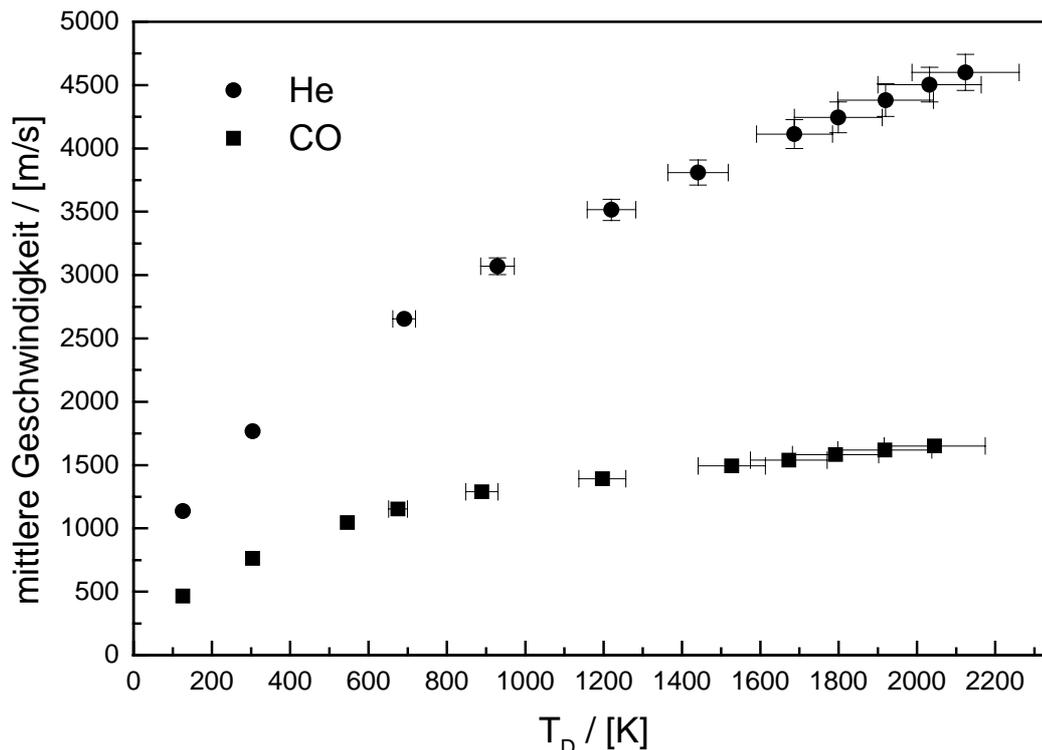


Abbildung 3-10:  $\langle v \rangle$  des He- bzw. CO-Strahls als Funktion der Quelltemperatur  $T_D$ .

Helium erreicht mit  $4,97/2$  kT bei  $T_D = 120$  K jedoch eine Konversionsrate von 99,4%, die auch bei  $T_D = 2100$  K nur auf 97,2% abfällt. CO steht in dem gemessenen Temperaturbereich eine Quellenenthalpie von  $7/2$  kT zur Verfügung. Davon werden bei  $T_D = 120$  K  $6/2$  kT in kinetische Energie umgewandelt. Mit steigender Temperatur steigt mit  $p_D$  die Stoßrate  $Z_D$  in der Düse. Dies führt zu einem Anstieg der Konversionsrate auf knapp unter  $7/2$  kT bei  $T_D = 500$  K. Danach fällt die kinetische Energie kontinuierlich bis auf  $4,7/2$  kT bei  $T_D = 2050$  K. Bei hohen Düsentemperaturen werden höhere Rotationsniveaus angeregt, die eine höhere Stoßzahl  $Z_r$  zur Rotations-Translations-Relaxation benötigen [45]. Das führt zu einer Abnahme der Konversionsrate.

Die spektrale Breite nimmt mit steigender Düsentemperatur zu (vgl. Abbildung 3-12): Zum einen findet, analog zum Maxwell-Gas, eine Verbreiterung bei einer Temperaturerhöhung statt. Zum anderen sinkt die Effizienz der Translations-Translations-Relaxation, wie man für He in Abbildung 3-11 erkennen kann. Der Anteil der ungerichteten Translationsenergie wird durch  $T_{\parallel}$  charakterisiert. Mit zunehmender Düsentemperatur nimmt  $T_{\parallel}$  überproportional zu; die Monochromasie, ausgedrückt durch das hydrodynamische Geschwindigkeitsverhältnis, nimmt ab.

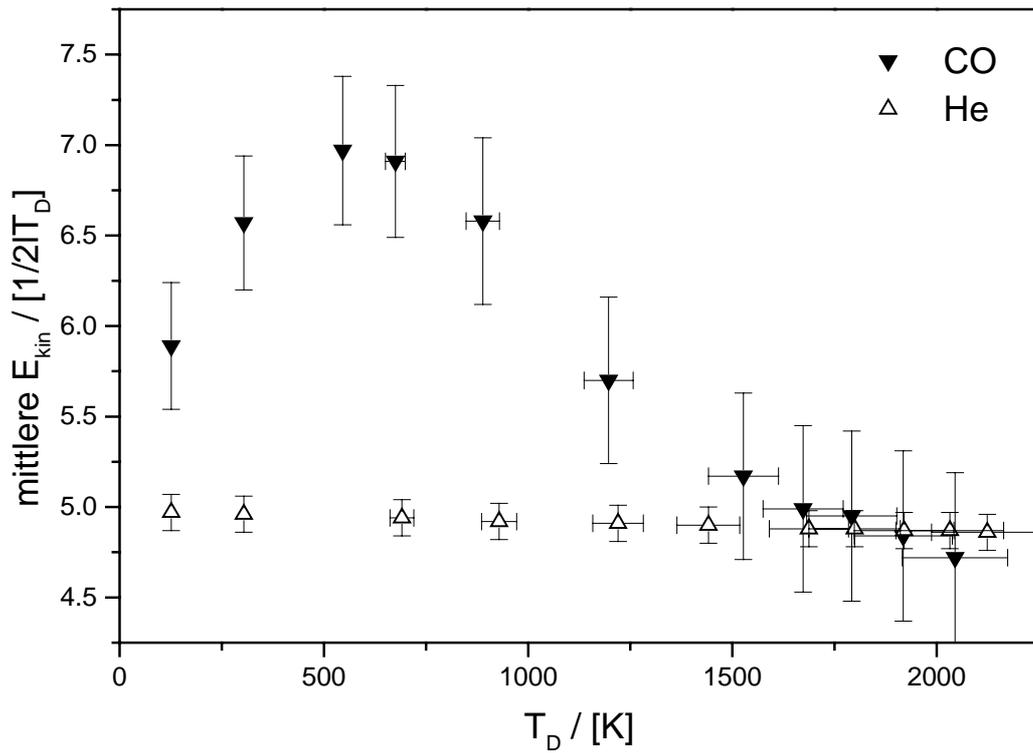


Abbildung 3-11:  $\langle E_{kin} \rangle$  des He- bzw. CO-Strahls als Funktion der Quelltemperatur  $T_D$ .

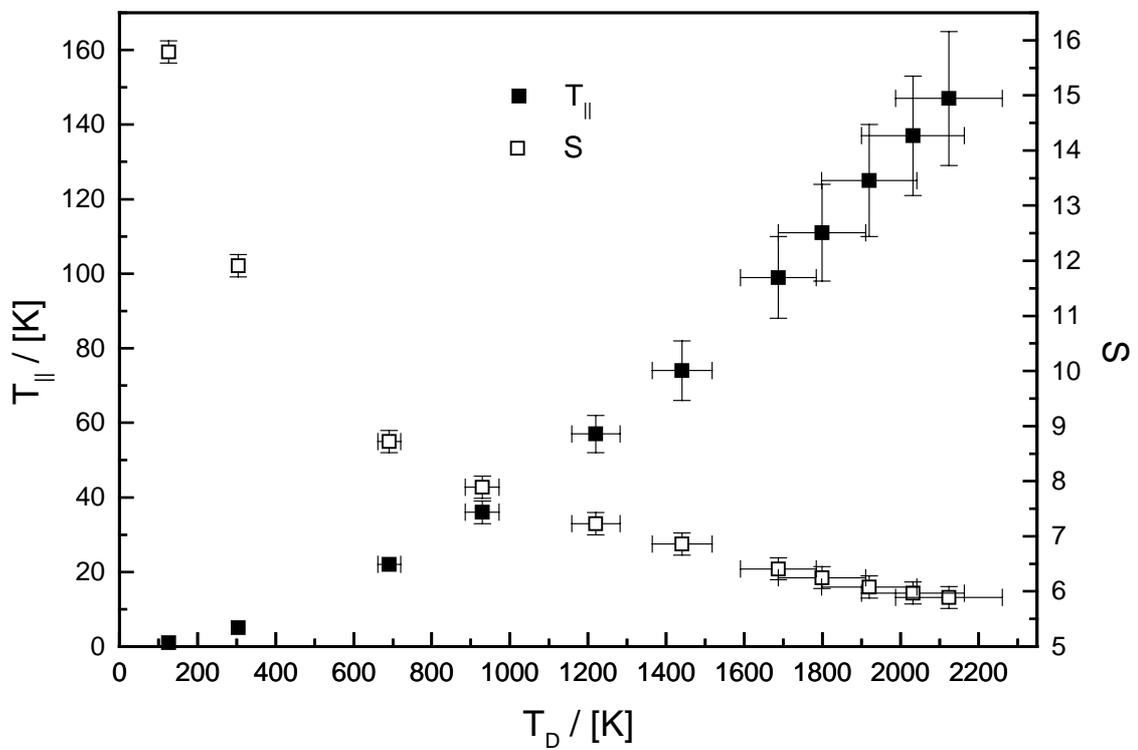


Abbildung 3-12:  $T_{||}$  und  $S$  des He-Strahls als Funktion der Quelltemperatur  $T_D$ .

### 3.3.2 Binäre Gasgemische

Die Messungen wurden für zwei verschiedene „Seeding-Verhältnisse“ (2:29,1 und 2:72,7) durchgeführt. Wie beim reinen Strahl wurde auch hier die Quelltemperatur variiert. Bei jeder Temperatur wurde je ein Spektrum für He und eines für CO aufgenommen.

Im Idealfall beschreibt Gleichung 3-7 die resultierende mittlere Geschwindigkeit des Gasgemisches. Geht man von einem durchschnittlichen Energiegewinn von  $1/2 kT_0$  durch die Relaxation der inneren Freiheitsgrade aus (siehe Kapitel 3-3-1) und vernachlässigt  $T_{\parallel,CO}$  bzw.  $T_{\parallel,He}$  gegen  $T_0$ , erhält man in grobe Näherung:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{(5 + A_{CO})kT_0}{A_{He}m_{He} + A_{CO}m_{CO}}} \quad (3-35)$$

Der Vergleich der Näherungsformel mit dem Experiment ergibt Abweichungen von bis zu 30% für CO und bis zu 5% für He. Diese Abweichungen resultieren aus einer unvollständigen Angleichung der Geschwindigkeiten von He und CO, dem sogenannten „Velocity Slip“ (vgl. Abb. 3.3-1)

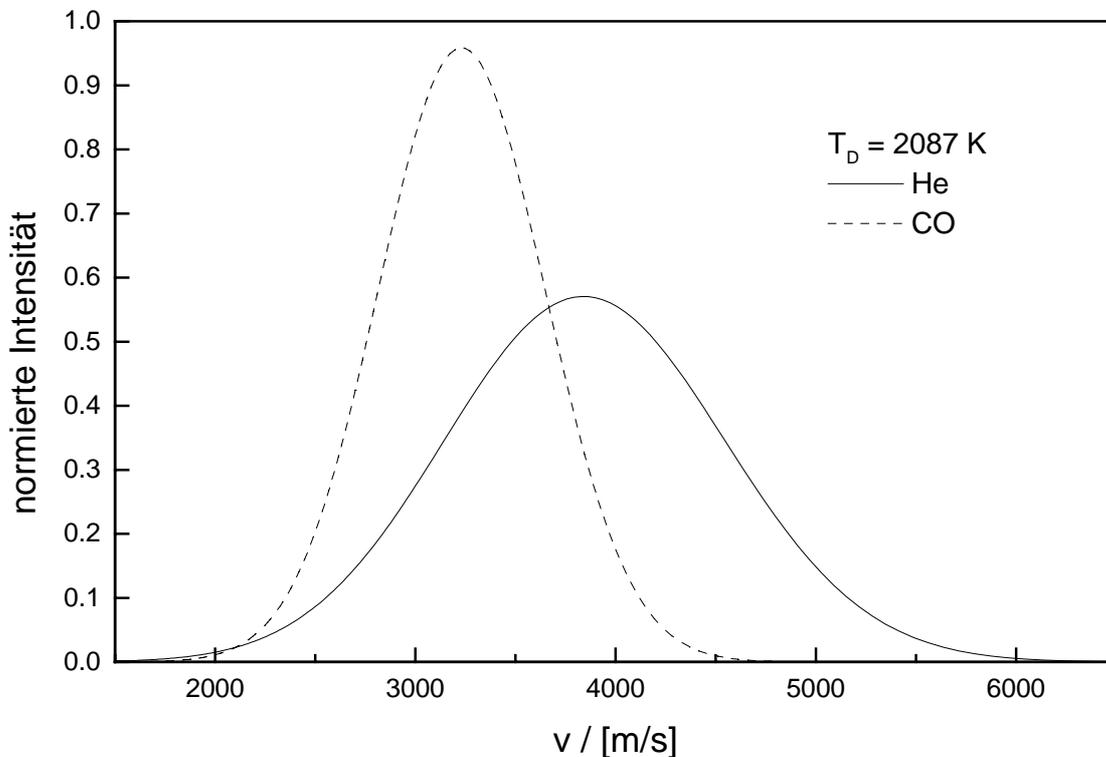


Abbildung 3-13: Velocity-Slip für ein Gasgemisch aus CO und He im Verhältnis 2:29,1.

Der Velocity Slip hängt vom Massen- und Mischungsverhältnis, wie auch vom Quellendruck und der Quelltemperatur ab [60]. Mit zunehmender Temperatur wird das Seeding immer ineffizienter, das heißt der Velocity Slip nimmt zu (s. Abb. 3-14). Die Abnahme des Velocity Slip bei dem höheren Mischungsverhältnis liegt an der Zunahme des Drucks und der damit verbundenen Zunahme der intermolekularen Stöße während der Expansion

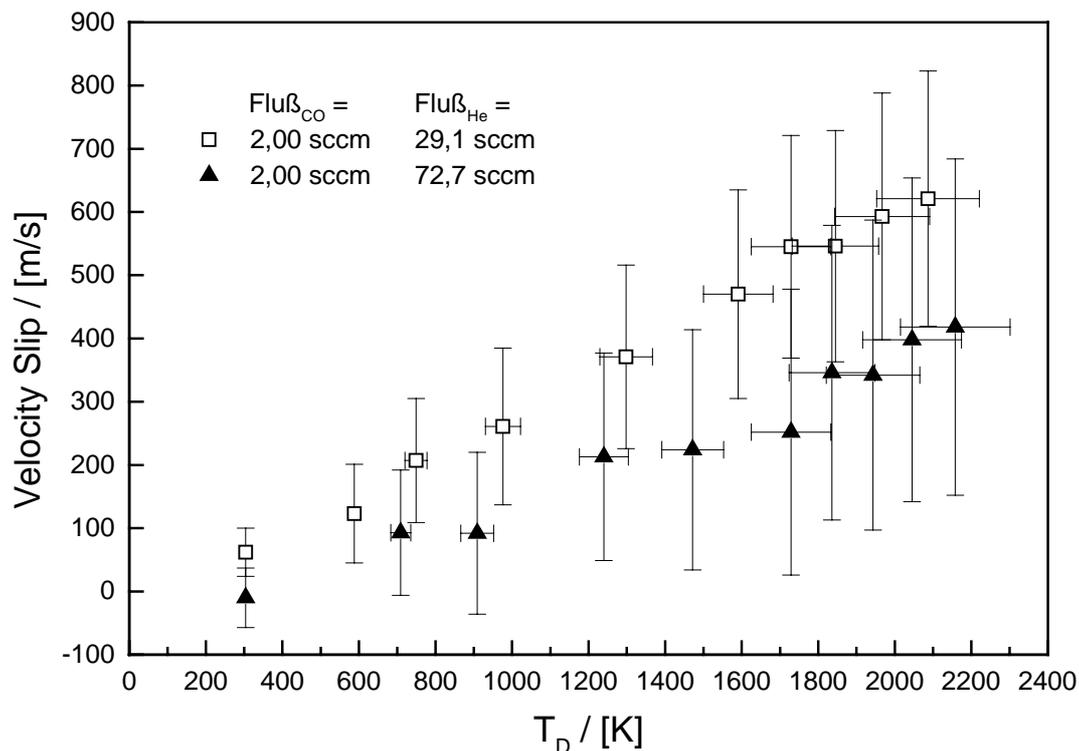


Abbildung 3-14: Velocity Slip zwischen CO und He in zwei Gasmischungen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (2:29,1 und 2:72,7) in Abhängigkeit von der Quelltemperatur  $T_D$ .

Je höher die Stoßzahl der CO-Moleküle mit den schnellen He-Atomen ist, desto besser ist der Geschwindigkeitsangleich. Durch den Energieverlust bei den Stößen nimmt die mittlere Energie der He-Atome ab. Die Geschwindigkeit des reinen He-Strahls können CO-Moleküle also nur im Grenzfall hoher Mischungsverhältnisse erreichen. Durch die Variation des Mischungsverhältnisses kann also die Geschwindigkeit des geseedeten CO Strahls zwischen  $v_{CO}$  und  $v_{He}$  variiert und damit dessen Energie eingestellt werden (vgl. Abb. 3-15). Aufgrund des höheren Düsendrucks und der niedrigeren Düsentemperatur eines geseedeten CO-Strahls im Vergleich zum ungeseedeten CO-Strahl bei gleicher mittlerer kinetischer Energie ergibt sich für den geseedeten CO-Strahl eine entscheidend höhere Monochromasie.

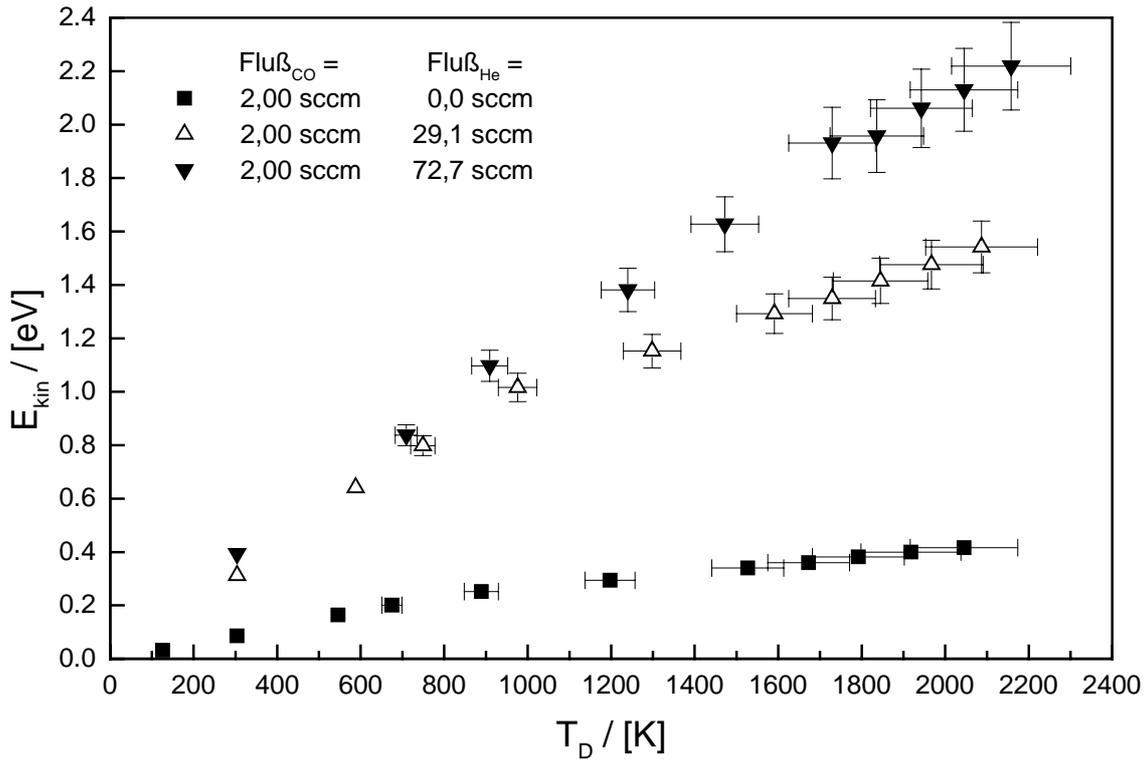


Abbildung 3-15: Mittlere kinetische Energie von CO bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (2:29,1 und 2:72,7) im Vergleich zum reinen CO-Strahl.

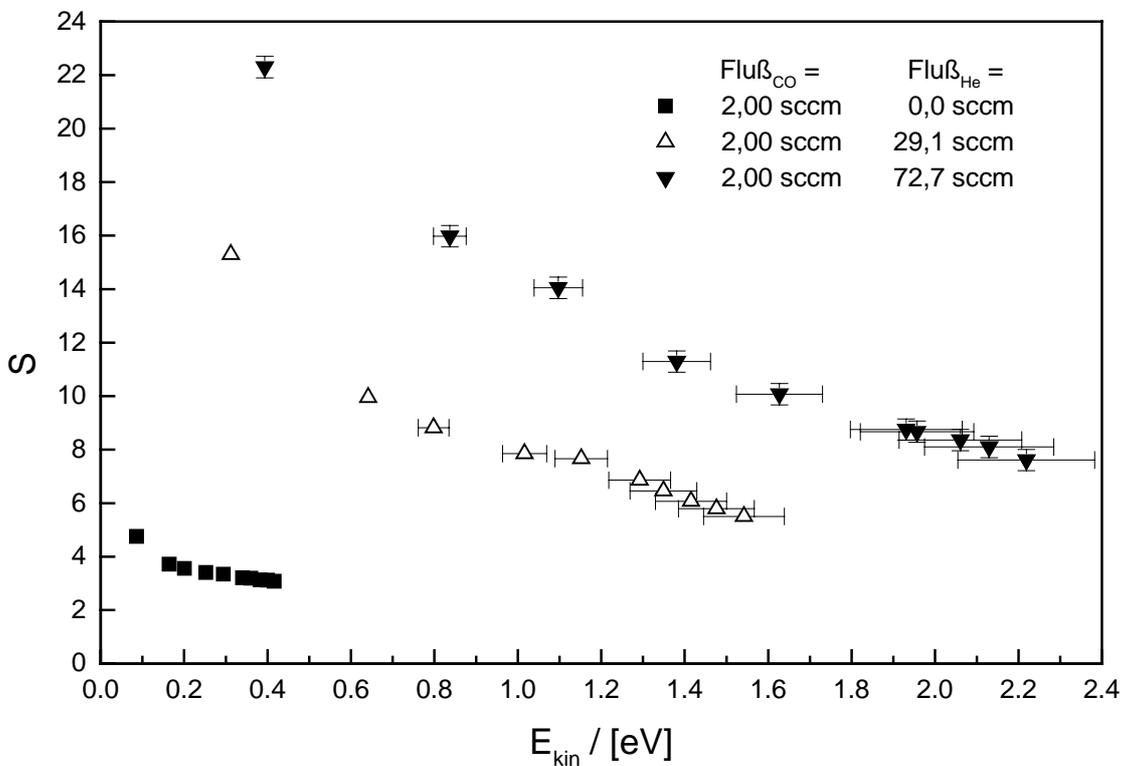


Abbildung 3-16: Hydrodynamisches Geschwindigkeitsverhältnis  $S$  von CO bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (2:29,1 und 2:72,7) im Vergleich zum reinen CO-Strahl.

### 3.3.3 Druckabhängigkeit

Bei konstanter Düsentemperatur  $T_D$  wurde der Druck in der Düse  $p_D$  für den reinen Heliumstrahl variiert. Die Auswertung der Flugzeitspektren ergab, daß die mittlere kinetische Energie im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant bleibt. Das hydrodynamische Geschwindigkeitsverhältnis steigt mit zunehmendem Druck an.

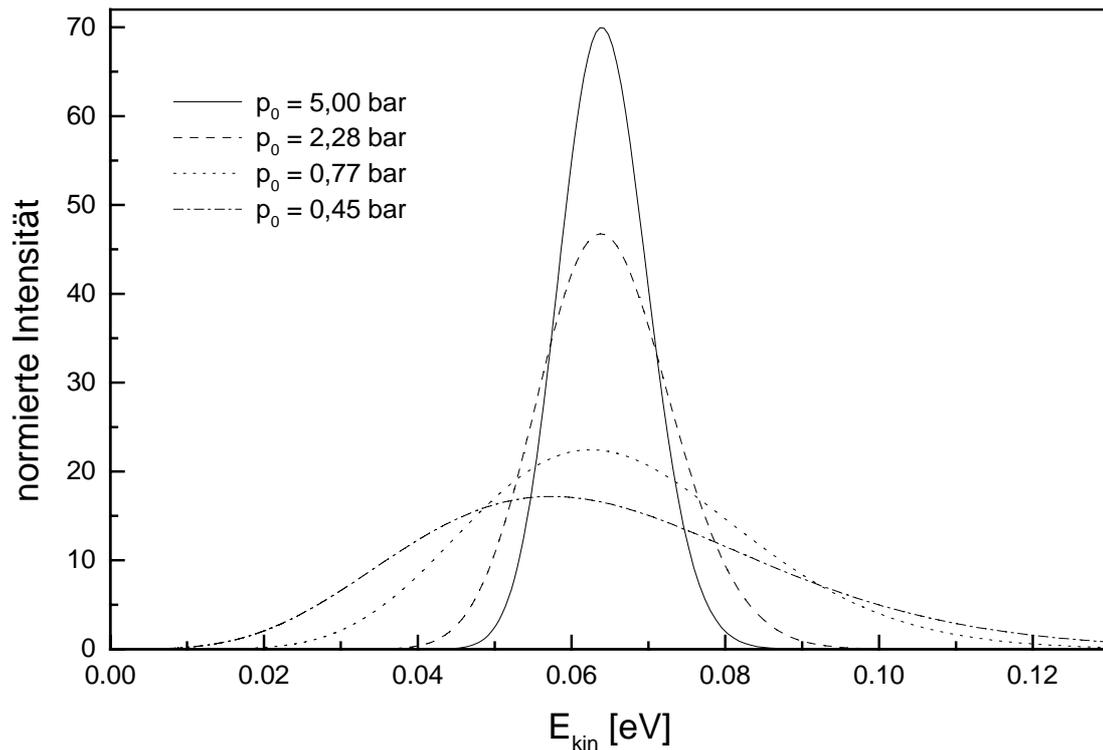


Abbildung 3-17: Druckabhängige Energiespektren eines reinen Heliumstrahls bei Raumtemperatur

Will man diesen Effekt theoretisch beschreiben, so muß man die Boltzmann-Gleichung für die Verteilungsfunktion des expandierenden Gases lösen. Eine näherungsweise Lösung bietet folgenden funktionellen Zusammenhang zwischen  $p_D$  und  $S$  [64]:

$$S = A(x) \cdot \left( p_0 \cdot d_{Düse} \cdot C_6^{\frac{1}{3}} \cdot T_0^{-\frac{3}{4}} \right)^{B(\kappa)} \quad (3-36)$$

$\kappa$  : Adiabatenkoeffizient

Bei konstanter Temperatur  $T_D = 300$  K folgt:  $\kappa$ ,  $A$ ,  $B = \text{const.}$  Für Helium ergibt sich damit folgender vereinfachter funktioneller Zusammenhang:

$$S_{He} = C_{He} \cdot p_0^{0,545} \quad (3-37)$$

In Abbildung 3-18 wurden die experimentell ermittelten Geschwindigkeitsverhältnisse des reinen He-Strahls nach Gleichung 3-37 angepaßt. Man erkennt, daß der theoretische Ansatz den Düsenstrahl innerhalb des gemessenen Druckbereichs gut beschreibt

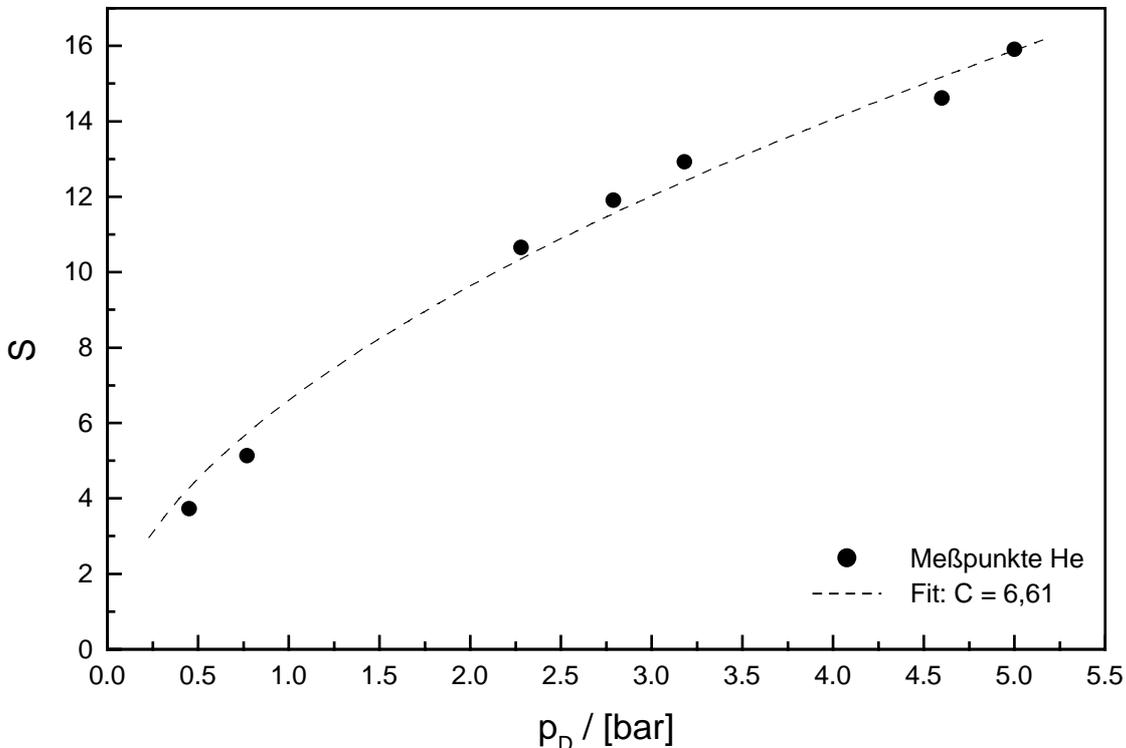


Abbildung 3-18: Aus den Flugzeitspektren ermittelte hydrodynamische Geschwindigkeitsverhältnisse des reinen He- und CO-Strahls bei Raumtemperatur. Die Daten wurden nach Gleichung 3-37 angepaßt.

### 3.3.4 Düsendurchmesser

Der experimentelle Aufbau erlaubt ein einfaches Wechseln des Düsenkopfs (Röhrchen mit Düsenbohrung, die an beiden Enden in Kupferzylinder eingelötete sind). Neben der 50  $\mu\text{m}$ -Düse, mit der die Streu- und Hauffaktormessungen durchgeführt wurden, konnte so auch für eine zweite Düse mit einer Öffnung von  $d_D = 100 \mu\text{m}$  eine Meßreihe aufgenommen und die Ergebnisse verglichen werden.

Der Vergleich der beiden Düsen bei identischen Düsenparametern ( $T_D$ , Fluß an der Düse, Seeding-Verhältnis) zeigte keine Veränderung in der mittleren kinetischen Energie aber eine deutliche Verbreiterung der energetischen Breite der Spektren (siehe Abbildung 3-19). Eine Vergrößerung von  $d_D$  führt zu einer Erniedrigung des Produkts aus  $p_D \cdot d_D$  (siehe Gleichung 2-3), weil die Verdopplung der Düsenöffnung, bei gleichem Fluß eine überproportionale Senkung des

Drucks zur Folge hat. Gleichzeitig reduziert sich der Fluß an der Probe im Vergleich zur 50  $\mu\text{m}$ -Düse um den Faktor 4, da der Düsenstrahl weniger stark nach vorne fokussiert ist.

Die 50 $\mu\text{m}$ -Düse ist, aufgrund der besseren Monochromasie und des höheren Flusses auf der Probe bei ansonsten identischen Düsenparametern, der 100 $\mu\text{m}$ -Düse vorzuziehen. Der klare Nachteil der 50  $\mu\text{m}$ -Düse ist jedoch die hohe Empfindlichkeit der Düsenöffnung zu verstopfen.

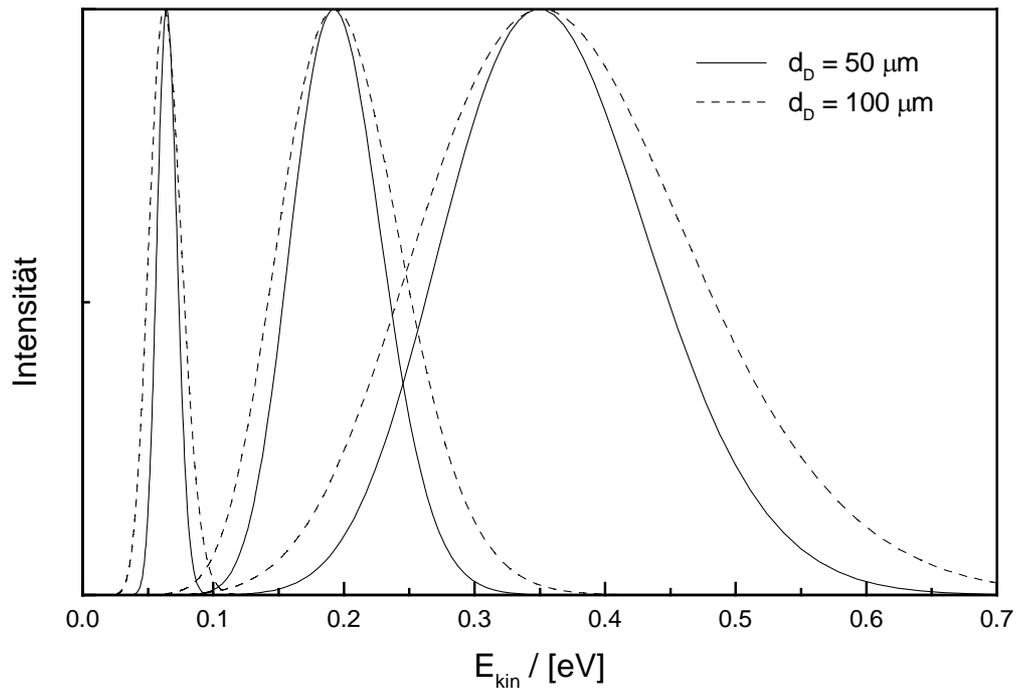


Abbildung 3-19: Vergleich der Energieverteilung des reinen He-Strahls für zwei Düsen mit verschiedenen Öffnungen (50 $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$ ). Die Spektren wurden bei 303 K, 964 K, 1810 K und je einem Fluß von 72,7 sccm aufgenommen.



## 4 Experimentelle Methoden

Um das Adsorptions-, Desorptions- und Streuverhalten von CO auf Metallschichtsystemen experimentell zu erfassen, wurden verschiedene Meßmethoden verwendet und zum Teil auch weiterentwickelt. Die physikalischen Grundlagen und auch die Grenzen dieser Methoden werden im folgenden Kapitel dargestellt.

### 4.1 Temperatur Programmierte Desorption (TPD)

Desorption kennzeichnet das Aufbrechen chemischer Bindungen und Entfernen adsorbierter Teilchen von der Oberfläche. Dies kann zum Beispiel durch (statistisch auf alle Freiheitsgrade verteilte) thermische Anregung erfolgen [12]. Die Temperatur Programmierte Desorption (auch Thermische Desorptionsspektroskopie TDS) ist eine relativ einfach zu realisierende Untersuchungsmethode, die angewendet wird, um Bindungsstärken von Adsorbaten auf Oberflächen abzuschätzen. Dazu wird das Adsorbat auf die Substratoberfläche gebracht, das Substrat anschließend mit einer meist linearen Heizrate  $\beta$  geheizt und die desorbierenden Adsorbateilchen massenselektiert in einem Massenspektrometer in Abhängigkeit von der Substrattemperatur detektiert.

#### 4.1.1 Experimentelles

Damit die TPD-Spektren sinnvoll ausgewertet und mit theoretischen Modellen verglichen werden können ist eine lineare Heizrate notwendig. Über eine Widerstandsheizung und einen programmierbaren PID-Regler (vgl. Kap. 2.4) konnten verschiedene Heizrampen zwischen 1 K/s und 10 K/s eingestellt werden. Für das Setzen höhere Heizrampen ist eine Änderung der im Regler softwaremäßig eingestellten maximalen Heizraten notwendig. Das Meßprogramm startet die Messung, wenn die Heizrampe einen Schwellenwert der Temperatur  $T_{\min}$  überschreitet. Es wird ein Kanal der Zählerkarte geöffnet, in den für die Kanalbreite von standardmäßig 100 ms die counts der von der Probe in diesem Zeitintervall desorbierenden Teilchen hineingezählt werden. Während dieser Zeit fragt der Rechner die aktuelle Temperatur vom PID-Regler ab. Nach 100 ms wird der Kanal geschlossen und die Summe der counts zusammen mit der entsprechenden Temperatur in die Meßdatei geschrieben. Danach wird ein neuer Kanal geöffnet. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis ein zweiter Schwellenwert  $T_{\max}$  überschritten wird.

Die Totzeit zwischen Schließen des alten und Öffnen des neuen Kanals beträgt ca. 2 ms (entspricht bei 100 ms Kanalbreite 2%). Die Temperaturauflösung variiert mit Kanalbreite und Heizrate  $\beta$ . Bei einer Kanalbreite von 100 ms und einer Heizrate  $\beta = 2$  K/s ist sie entsprechend 0,2 K.

## 4.1.2 Theoretische Ansätze zur Beschreibung der TPD-Spektren

Eine einfache phänomenologische Beschreibung der kinetischen Vorgänge stellt das Polanyi-Wigner Modell dar [65]. Ausgehend von der Vorstellung eines an einem festen Adsorptionsplatz gebundenen Teilchens, beschreibt es den einfachen Übergang dieses gebundenen Teilchens zum freien Gasteilchen, wobei keinerlei Zwischenzustände (Precursor, 2D-Gas) berücksichtigt werden. Zur mathematischen Beschreibung verwendet man eine allgemeine Übergangsgleichung, die durch die Identifizierung der drei freien Parameter zur Polanyi-Wigner-Gleichung wird.

$$r = -\dot{\Theta} = \beta \cdot \frac{d\Theta}{dT} = k_d(\Theta) \cdot \Theta^n = \nu \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (4-1)$$

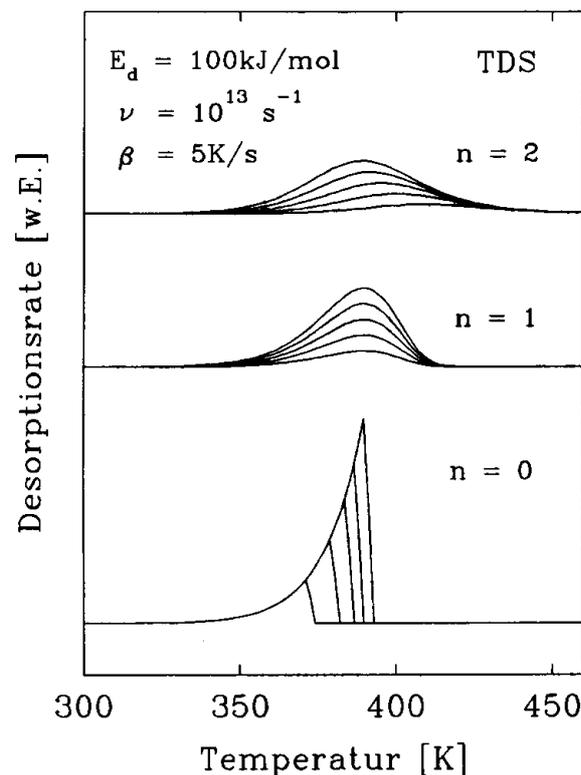
Sie beschreibt die Desorptionsrate  $r$ , d.h. die negative Änderung der Bedeckung  $\Theta$  mit der Zeit. Der Boltzmannfaktor  $\exp(-E_d/kT)$  gibt die Wahrscheinlichkeit für die Überwindung der Potentialbarriere an.  $E_d$  ist dabei der Potentialunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand, d.h.  $E_d$  ist die Bindungsenergie des Adsorbatteilchens auf der Oberfläche. Wenn zwischen Anfangs- und Endzustand ein Zwischenzustand höherer Energie existiert [66], so muß die entsprechende Aktivierungsenergie für  $E_D$  eingesetzt werden.  $\nu$  wird als Frequenzfaktor bezeichnet. Anschaulich kann man  $\nu$  als Schwingungsfrequenz des Adsorbatteilchens in dem Wechselwirkungspotential der Oberfläche interpretieren. Die Reaktionsordnung geht mit  $n$  in die Gleichung ein.

Eine Desorptionscharakteristik nullter Ordnung ( $n = 0$ ) findet man z.B. bei der Sublimation eines homogenen Festkörpers. Die Desorptionsrate der Teilchen ist unabhängig von der Bedeckung. Charakteristisch sind übereinanderliegende Anstiegsflanken der TPD-Spektren unterschiedlicher Anfangsbedeckungen (vgl. Abb. 4-1). Im Falle der Desorption von voneinander unabhängigen Adsorbatatomen bzw. Molekülen von einer Oberfläche handelt es

sich im allgemeinen um eine Desorption 1. Ordnung. Die Lage der Desorptionsmaxima ist bedeckungsunabhängig.

Falls ein zweiatomiges Molekül auf der Oberfläche dissoziativ adsorbiert ist und wieder assoziativ desorbiert (z.B.  $O_2$ ), dann ist eine Voraussetzung für die Desorption, daß sich zwei entsprechende Atome auf benachbarten Plätzen befinden. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist proportional zur Wurzel der Oberflächenkonzentration dieser Adsorbatatome. Falls der Schritt der Rekombination von auf der Oberfläche dissoziierten Molekülen der geschwindigkeitslimitierende Schritt für die Desorption ist, dann kann eine Desorption mit  $n = 2$  erwartet werden. Hier verschieben die Desorptionsmaxima mit steigender Bedeckung zu tieferen Temperaturen.

Um laterale Wechselwirkungen unter den Adsorbatmolekülen zu berücksichtigen, werden die kinetischen Parameter  $n$ ,  $\nu$  und  $E_d$  als bedeckungsabhängig angenommen. Dies kann zu einer gebrochenen Desorptionsordnung führen.



**Abbildung 4-1:** Mit der Polanyi-Wigner-Gleichung berechnete TPD-Spektren für verschiedene Desorptionsordnungen  $n$  mit den angegebenen Werten für  $E_d$  und  $\nu$ . Die Bedeckungen variieren zwischen 0,2 ML und 1,0 ML.

Neben der rein konzeptionellen Polanyi-Wigner-Gleichung werden Desorptionsprozesse häufig mit der Theorie des aktivierten Übergangskomplexes TST (transition state theory) beschrieben [67]. Demnach liegt ein thermisches Gleichgewicht zwischen den adsorbierten Teilchen im Grundzustand und denen in einem sogenannten Übergangszustand vor. Von diesem Übergangszustand können die Teilchen mit einer Wahrscheinlichkeit  $\kappa$  desorbieren oder in ihren Grundzustand zurückfallen. Man erhält einen ähnlichen funktionellen Zusammenhang wie in der Polanyi-Wigner-Gleichung. Die Theorie erlaubt jedoch Vorhersagen über die Größe des präexponentiellen Faktors. Die Gleichung lautet [66]:

$$-\dot{\Theta} = \Theta^n \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{Z^{A^*}}{Z^A} \cdot \kappa \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (4-2)$$

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum,

$Z^{A^*}$ : Zustandssumme des aktivierten Komplexes

$Z^A$ : Zustandssumme der adsorbierten Teilchen

$E_d$ : Differenz zwischen der Teilchenenergie im angeregten Zustand und Grundzustand

$\kappa$ : Zusammenhang zwischen Adsorption und Desorption (entspricht Haftfaktor  $S$ )

Die Wahrscheinlichkeit auf einer Fläche zu adsorbieren oder von dieser Fläche zu desorbieren sind gleich groß. Das Modell erfüllt die Forderung nach mikroskopischer Reversibilität.

Die Zustandssummen werden durch die Translations-, Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade bestimmt.  $Z^{A^*}/Z^A$  variieren im allgemeinen zwischen 1 und  $10^6$  [203]. Damit ergibt sich für die wechselwirkungsfreien Teilchen durch einen Vergleich mit Gleichung 4-1 ein Frequenzfaktor in der Größenordnung von:

$$10^{18} \text{ s}^{-1} \leq \nu = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Z^{A^*}}{Z^A} \leq 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (4-3)$$

Mit der Annahme eines Gittergasmodells<sup>1</sup> ist die Bedeckungsabhängigkeit des Frequenzfaktors leicht einzusehen. Im Falle lateral wechselwirkungsfreier Teilchen ist  $Z^A$  gewichtet mit der Anzahl der Möglichkeiten  $k$  Teilchen auf  $n$  Adsorptionsplätze zu verteilen. Die Teilchen haben, da sie fest gebunden sind, keine Translations- und Rotationsfreiheitsgrade.

<sup>1</sup> Die Teilchen sind auf definierten Adsorptionsplätzen lokalisiert

Es ist:

$$Z^A = \binom{n}{k} \cdot z_{vib}^k \quad (4-4)$$

Damit wird der Frequenzfaktor in Gleichung 4-2 bedeckungsunabhängig.

Die Einführung lateraler Wechselwirkung  $w_{AA}$  zwischen zwei Teilchen im Gittergasmodell führt zu einer Wichtung energetisch günstiger Konfigurationen:

$$Z^A = \binom{n}{k} \cdot z_{vib}^k \cdot \exp\left(-c \frac{k w_{AA}}{n kT}\right) \quad (4-5)$$

Dadurch wird der Energieterm in Gleichung 4-2 bedeckungsabhängig. In der Bragg-Williams-Approximation ist:

$$E = E_d + c \cdot \Theta \cdot \varpi_{AA} \quad (4-6)$$

Mit der Beziehung zwischen Entropie und Zustandssumme  $S = k \cdot \ln Z$  erfährt der Frequenzfaktor eine thermodynamische Interpretation. Aus Gleichung 4-2 folgt:

$$\nu = \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (4-7)$$

Damit beschreibt der präexponentielle Faktor die Entropie des Systems. Diese Tatsache macht letztlich eine quantitative Auswertung der TPD-Spektren schwierig. Sowohl eine Erhöhung der Entropie als auch eine Erniedrigung der Enthalpie führen zu einer Stabilisierung des Systems. Dadurch wird die Desorption zu höheren Temperaturen verschoben (Kompensationseffekt).

In der vorliegenden Arbeit werden die TPD-Spektren überwiegend qualitativ diskutiert. Quantitative Analysen sind stark modellabhängig, und lassen sich bei komplexeren Systemen kaum quantitativ erfassen.

## 4.2 Haftfaktoren

Wenn Teilchen aus der Gasphase auf die Festkörperoberfläche treffen, werden sie adsorbiert oder reflektiert. Adsorptionsgeschwindigkeiten werden über den Haftfaktor  $S$  charakterisiert. Er ist definiert als das Verhältnis der Teilchenstöße mit der Oberfläche, die zur Adsorption führen, zur Gesamtzahl der Teilchenstöße mit der Oberfläche [12]:

$$S = \frac{\dot{N}_{ad}}{\dot{N}_{auf}} \quad (4-8)$$

Für den Haftfaktor  $S$  findet ferner eine Unterscheidung in den Anfangshaftfaktor  $S_0$  und den bedeckungsabhängigen Haftfaktor  $S_\Theta$  statt.  $S_0$  ist definiert als der Haftfaktor eines auf eine unbedeckte Oberfläche auftreffenden Gasteilchens.

$$S_0 = S(\Theta = 0) \quad (4-9)$$

$S_\Theta$  beschreibt den Haftfaktorverlauf während der Adsorption der Gasteilchen als Funktion der Bedeckung. Der Anfangswert für  $\Theta = 0$  entspricht  $S_0$ . Für  $\Theta = \Theta_{\text{Sat}}$  geht  $S_\Theta$  gegen Null. Der Verlauf von  $S_\Theta$  zwischen diesen beiden Grenzwerten kann durch verschiedene Modelle beschrieben werden. Darüber können Rückschlüsse auf die Adsorptionskinetik des jeweiligen Adsorbatsystems geführt werden (vgl. Kap. 5.2). Der Haftfaktor  $S$  ist eine charakteristische Größe für ein Adsorbat-Substratsystem. Man kann  $S$  nicht nur in Abhängigkeit der Vorbedeckung  $\Theta$  untersuchen, sondern auch als Funktion der Substrattemperatur  $T$ , des Auftreffwinkel  $\vartheta$  und der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  (bzw. Rotations- und Vibrationsenergie) der auftreffenden Gasteilchen.

$$S = S(\Theta, T, E_{\text{kin}}, E_{\text{rot}}, E_{\text{vib}}, \vartheta) \quad (4-10)$$

Die detaillierte Untersuchung des Haftfaktors in Abhängigkeit dieser Größen liefert wichtige Informationen zum Verständnis der Adsorptionsmechanismen.

### 4.2.1 Experimentelles

Für die Bestimmung des Haftfaktors wurde die direkte Methode von King and Wells angewandt [68]. Sie basiert auf dem Masse-Gleichgewicht des zu untersuchenden Adsorbatsgases im Hintergrunddruck der UHV-Kammer. Für hohe Pumpgeschwindigkeiten ist der Druckanstieg

$\Delta p_i$ , wenn der Molekularstrahl durch das Öffnen der Strahl-Flag in die Streukammer injiziert wird (vgl. Abb. 2.1), direkt proportional zum Fluß des Molekularstrahls. Zu diesem Zeitpunkt steht eine Proben-Flag vor der Probe und verhindert das direkte Auftreffen des Molekularstrahls auf die Probe. Öffnet man die Proben-Flag, so treffen die gesamten Gasteilchen des gut kollimierten Molekularstrahls unmittelbar auf die zu untersuchende Oberfläche. Nach der Definition des Haftfaktors wird ein Teil der auftreffenden Gasteilchen gestreut und der andere Teil haftet. Dementsprechend reduziert sich der Fluß des Molekularstrahls, der in der Kammer gestreut wird. Man erhält beim Öffnen der Proben-Flag einen Druckabfall  $\Delta p_0$ . Der Anfangshaftfaktor  $S_0$  ergibt sich somit zu:

$$S_0 = \frac{\Delta p_0}{\Delta p_i} \quad (4-11)$$

$S_0$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gasteilchen auf einer nicht vorbedeckten Oberfläche haftet.

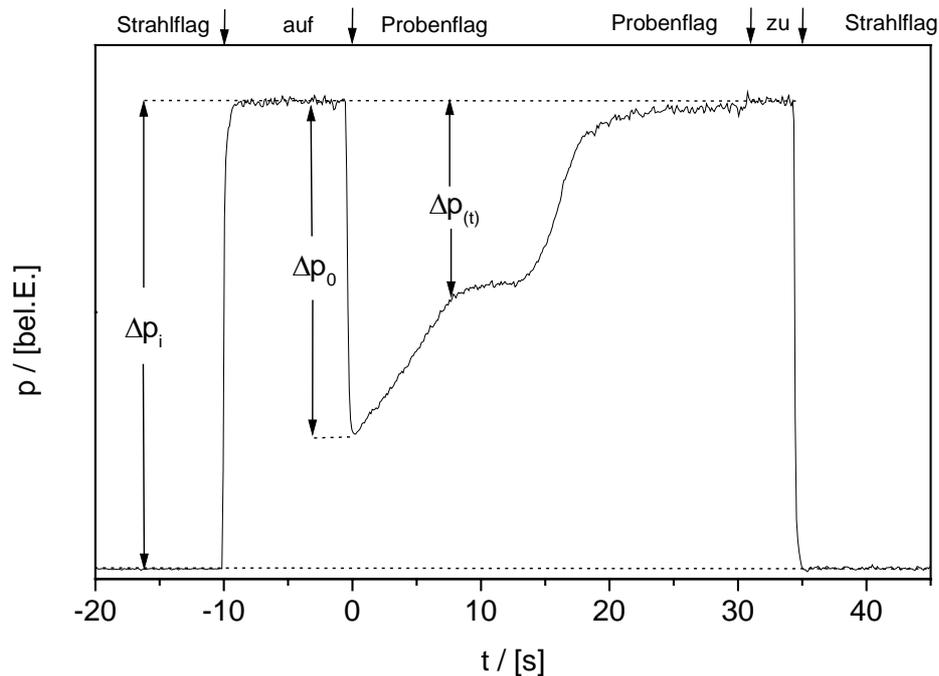


Abbildung 4-2: Exemplarische CO-Haftfaktormessung nach der Methode von King and Wells [68].

In der Zeit, in der die Proben-Flag geöffnet ist steigt die Bedeckung der Oberfläche  $\Theta$  kontinuierlich mit der Zeit  $t$  bis die Sättigungsbedeckung  $\Theta_{\text{Sat}}$  erreicht ist. In der Messung erhält

man aufgrund der Änderung des Haftfaktors mit der Bedeckung einen Druckverlauf  $\Delta p_{(t)}$  über die Zeit.

Der zeitabhängige Haftfaktor ist darüber bestimmt zu:

$$S_{(t)} = \frac{\Delta p_{(t)}}{\Delta p_i} \quad (4-12)$$

Am Ende der Messung wird die Proben-Flag geschlossen und nach weiteren 5-10 s der Molekularstrahl ausgeschaltet. Im Anschluß wird mittels einer TPD-Messung die Endbedeckung  $\Theta_f$  am Ende der Haftfaktormessung ermittelt. Dazu wird die integrierte Fläche unter dem TPD-Spektrum mit der Fläche eines TPD-Spektrums bekannter Bedeckung  $\Theta$  ins Verhältnis gesetzt. Dabei ist wichtig, daß beide Spektren unter identischen experimentellen Randbedingungen gemessen werden (Pumpleistung der Kammer, QMS-Einstellung). Nur so sind die Desorptionsflächen vergleichbar. Aus der Abhängigkeit von  $S_{(t)}$  zu  $\Theta_{(t)}$  kann bei bekanntem  $\Theta_f$  der Fluß bestimmt werden:

$$\Theta_{(t)} = F \cdot \int_0^t S_{\tau} d\tau \quad (4-13)$$

Aus diesem Zusammenhang läßt sich dann bei bekanntem Fluß zu jedem Zeitpunkt  $t_x$  eine Bedeckung  $\Theta_x$  zuordnen, worüber dann  $S_{\Theta_x} = S_{(t_x)}$  bestimmt wird.

## 4.2.2 Kompensation der Kryopumpleistung

Aufgrund der hohen Pumpleistung (siehe Kapitel 2.1) ist zu erwarten, daß bei Änderung der CO-„Leckrate“  $L_{CO}$  (Ein-, Ausschalten des Molekularstrahls, Adsorption auf der Oberfläche) der Partialdruck von CO innerhalb der zeitlichen Meßauflösung instantan dieser Änderung folgt ( $L_{CO} \sim p_{CO}$ ) [12]. CO hat jedoch die Eigenschaft an den Kammerwänden und am Kryostaten zu physisorbieren. Nach Änderungen im CO-Partialdruck muß immer wieder ein neues Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht gefunden werden. Das heißt, daß für steigenden Partialdruck CO-Moleküle aus der Gasphase an den Kammerwänden adsorbieren, und daß für fallenden CO-Partialdruck eine CO-Desorption in die Gasphase stattfindet. Die Zeitkonstante, mit der dieses Gleichgewicht eingestellt wird, ist in der Größenordnung der Meßzeit für die Bestimmung des Haftfaktors. Deshalb wird die Messung durch diesen Effekt beeinflusst. Durch das Einkühlen des Kryostaten wird dieser Effekt noch erheblich verstärkt, da auf den kalten Kryostatenflächen ein höherer Anteil an CO physisorbieren kann (vgl. Abb. 4-3).

Da dieser Effekt die eigentliche Haftfaktormessung überlagert, wurde zunächst versucht den Effekt selbst zu reduzieren. Dafür wurde ein Kapton-Schild um den Kühlkopf des Kryostaten gelegt. Damit wird der Leitwert für den im Druckanstieg als Kryopumpe wirkenden Kühlkopf verringert. Der Effekt konnte damit jedoch nur teilweise reduziert werden.

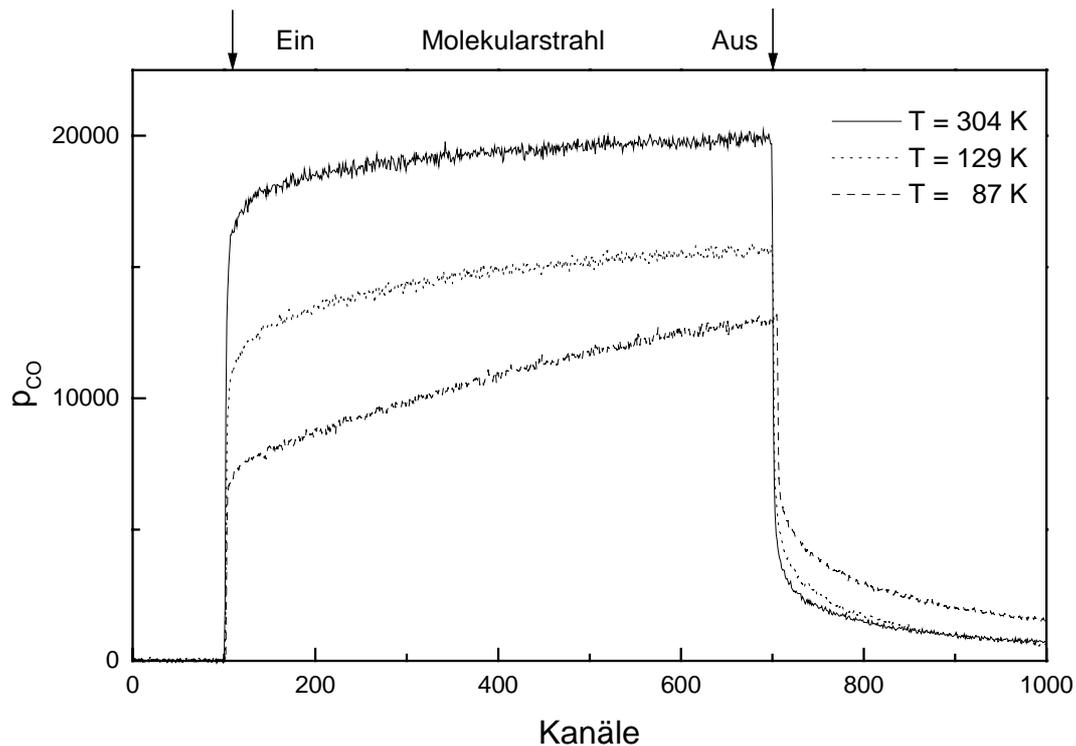


Abbildung 4-3: Ein- und Ausschalten des Molekularstrahls. Einfluß der CO-Physisorption beim Einkühlen des Kryostaten ( $T$  gibt die Temperatur an der Probe beim Einkühlen an).

Deshalb wurde ein physikalisches Modell entwickelt, mit dem man den Druckverlauf aufgrund der Physisorption von CO beschreiben kann. Findet man eine korrekte Beschreibung, so läßt sich der Effekt aus der Messung herausrechnen, und man erhält die direkte Messung des Haftfaktors. Das Modell basiert auf folgenden Annahmen:

Es existiert eine effektive Adsorptionsfläche  $s$  mit einer Oberflächentemperatur  $T_s$ . Die CO Moleküle adsorbieren auf und desorbieren von dieser Oberfläche. Die Desorptionswahrscheinlichkeit  $\lambda_{Ds}$  in einem gegebenen Zeitintervall  $i$  steigt mit der Temperatur, und ist aber für die gegebene Temperatur  $T_s$  konstant.

Für die Anzahl  $D_{s,i}$  der im Zeitintervall  $i$  von der Oberfläche desorbierenden Teilchen gilt:

$$D_{s,i} = H_{s,i} \cdot \lambda_{Ds} \quad (4-14)$$

$H_{s,i}$ : Anzahl der an der Oberfläche  $s$  zum Zeitintervall  $i$  haftenden CO-Moleküle

Die Adsorptionswahrscheinlichkeit  $\lambda_{As,i}$  fällt linear mit der Bedeckung:

$$\lambda_{As,i} = \lambda_{As,max} \left( 1 - \frac{H_{s,i}}{B_{s,max}} \right) \quad (4-15)$$

$\lambda_{As,max}$ : Maximale Adsorptionswahrscheinlichkeit der unbedeckten Oberfläche  $s$

$B_{s,max}$ : Maximale Bedeckung der Oberfläche  $s$

Für die Anzahl  $A_{s,i}$  der im Zeitintervall  $i$  adsorbierenden CO-Moleküle ergibt sich:

$$A_{s,i} = M_i \cdot \lambda_{As,i} \quad (4-16)$$

$M_i$ : Meßsignal (Partialdruck von CO) im Zeitintervall  $i$

Bei der Haftfaktormessung ist die Zeitachse in einzelne Zeitintervalle (Kanäle) eingeteilt, die mit  $i = 1, 2, 3, \dots$  fortlaufend durchnummeriert werden. Die Bedeckung der Oberfläche  $s$  mit CO-Molekülen im Zeitintervall  $i$  kann wie folgt ermittelt werden:

$$H_{s,i} = H_{s,i-1} - D_{s,i-1} + A_{s,i-1} \quad (4-17)$$

Mit Gleichung 4-14, 4-15 und 4-16 erhält man daraus:

$$H_{s,i} = H_{s,i-1} \cdot \left( 1 - \lambda_{Ds} - \frac{M_{i-1} \cdot \lambda_{As,max}}{B_{s,max}} \right) + M_{i-1} \cdot \lambda_{As,max} \quad (4-18)$$

Gleichung 4-18 stellt eine Art Rekursionsformel für  $H_{s,i}$  dar.

Da in den der UHV-Kammer im eingekühlten Zustand große Temperaturgradienten existieren kann man nicht mehr nur von einer Desorptionswahrscheinlichkeit  $\lambda_{Ds}$  ausgehen. Deshalb werden  $n$  Oberflächen  $s$  mit charakteristischem  $\lambda_{Ds}$  eingeführt. Damit ergibt sich:

$$H_i = \sum_{s=1}^n H_{s,i} \quad (4-19)$$

Zum gemessenen Partialdruck  $M_i$  im Intervall  $i$  muß man den Anteil  $A_i$  addieren, der durch Physisorption an den Wänden verloren geht, und den Anteil  $D_i$  dazuzählen, der in diesem

Intervall von den Wänden in die Gasphase desorbiert. Dann erhält man den effektiven Partialdruck  $K_i$ , der die am Anfang diskutierte Proportionalität mit der CO-Leckrate aufweist:

$$K_i = M_i + \sum_{s=1}^n A_{s,i} - \sum_{s=1}^n D_{s,i} \quad (4-20)$$

$K_i$ : Korrigierter Meßwert zum Zeitintervall  $i$

Beim Anpassen des Modells an die Meßdaten konnte mit  $n = 3$  eine sehr gute Beschreibung der Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgänge an der Kammerwand und am Manipulator gezeigt werden. Den drei effektiven Oberflächen  $s$  verschiedener Temperatur  $T_s$  wurden jeweils Desorptionswahrscheinlichkeiten ( $\lambda_{D1} = 0,001$ ,  $\lambda_{D2} = 0,01$  und  $\lambda_{D3} = 0,1$ ) zugeordnet. In Abhängigkeit von der Größe von  $\lambda_{Ds}$  wird der Gleichgewichtszustand schneller oder langsamer erreicht. Für die sechs Unbekannten  $\lambda_{As,max}$  und  $B_{s,max}$  müssen die Werte so angepaßt werden, daß folgende Randbedingungen erfüllt sind.

- Man erhält einen steilen Anstieg und einen steilen Abfall des der korrigierte Partialdruck  $K$  beim Ein- und Ausschalten des Molekularstrahls.
- Unter konstanten Bedingungen (ausgeschalteter Strahl, eingeschalteter Strahl und abgedeckte Probe) bleibt  $K$  konstant.
- Der Anstieg beim Einschalten des Strahls ist genauso hoch wie der Abfall beim Ausschalten des Strahls, oder in anderen Worten beim Ausschalten fällt der korrigierte Partialdruck  $K$  wieder auf den Anfangswert.

Die Vorgabe des Wertes von  $H_{s,i}$  für  $t = 0$  muß so gewählt werden, daß in der Zeit  $t = -20$  s bis  $t = -10$  s  $K_i$  konstant bleibt (vgl. Abb. 4-4). Die Hintergrundmoleküle stehen im Gleichgewicht mit dem adsorbierten CO. Das heißt, zu jedem Zeitpunkt ist die Anzahl der adsorbierenden gleich der Anzahl der desorbierenden Teilchen. Somit ändert sich die Zahl der adsorbierten Moleküle nicht.

Bei bekanntem  $H_{s,i}$  können aus den Gleichungen 4-14, 4-15 4-16 und  $D_{s,i}$  und  $A_{s,i}$  ermittelt werden. Aus Gleichung 4-20 ergibt sich dann der korrigierte Partialdruck  $K$ , mit dem die Auswertung der Haftfaktoren nach der Methode von King and Wells durchgeführt werden kann.

Die Erfahrung zeigte, daß es zu jeder Messung jeweils nur eine „beste“ Korrektur gibt. Sobald ein passender Parametersatz gefunden war, konnte dieser ohne große Veränderungen auf die anderen Messungen übertragen werden. Dabei waren die Änderungen um so geringer, je

weniger die Kristalltemperatur variiert wurde. Durch das Heizen oder Kühlen der Probe verändern sich auch die Temperaturen an verschiedenen Stellen des Kryostaten. Das hat eine Änderung der Adsorptions- und Desorptionseigenschaften der effektiven Oberflächen zur Folge.

Die Anwendung dieser Korrektur hat den Fehler bei der Bestimmung des Anfangshaftkoeffizienten  $S_0$  deutlich reduziert. Die vorher benutzte „Abzählmethode“ vergleicht den Unterschied des Partialdrucks in Kanäle nach Einschalten des Strahls mit dem Unterschied des Partialdrucks in Kanäle nach Öffnen der Proben-Flag. Diese Methode hat einen hohen Standardfehler von 5%, da man im Anstieg nicht über mehrere Kanäle mitteln kann und sie unterliegt einem systematischen Fehler der einmal von  $m$  und zum zweiten vom CO-Fluß auf die Probe abhängt. An unterschiedlichen Tagen und mit unterschiedlichen CO-Flüssen gemessene Anfangshaftfaktoren auf der Basis der korrigierten Daten wiesen eine Standardabweichung von 2% auf und es konnte in der Auswertung kein systematischer Fehler erkannt werden.

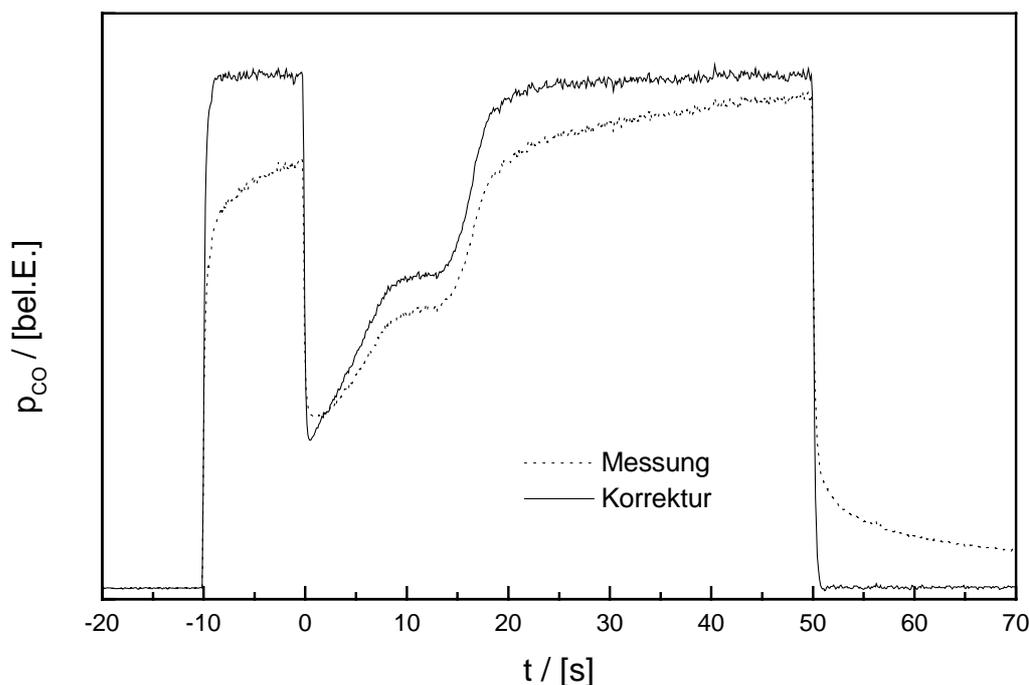


Abbildung 4-4: Vergleich einer CO-Adsorptionsmessung mit der entsprechenden Korrektur nach Gleichung 4-20 ( $E_{kin,CO} = 0,391 \text{ eV}$ ,  $T_{\text{Ruthenium}(001)} = 85 \text{ K}$ ).

Diese Methode macht eine vernünftige Auswertung des bedeckungsabhängigen Haftfaktors erst möglich, da ansonsten vorhandene Strukturen im Haftfaktor teilweise verschwimmen, und der überlagerte Effekt der Physisorption an den Kammerwänden zu Fehlinterpretationen in den Haftfaktormessungen führt.

### 4.2.3 Nachdesorption

Die Adsorption der CO-Moleküle auf der Oberfläche findet unter dem „Druck“ des Molekularstrahls statt. Genauso wie an den Kammerwänden stellt sich auch hier ein Gleichgewicht zwischen adsorbierenden und desorbierenden CO-Molekülen ein. In der Nähe der Desorptionstemperatur für chemisorbiertes CO kann sich an der Oberfläche ein großes Reservoir an schwach gebundenem CO bilden, das desorbiert, wenn der CO-Druck des Molekularstrahls nicht mehr auf der Oberfläche liegt.

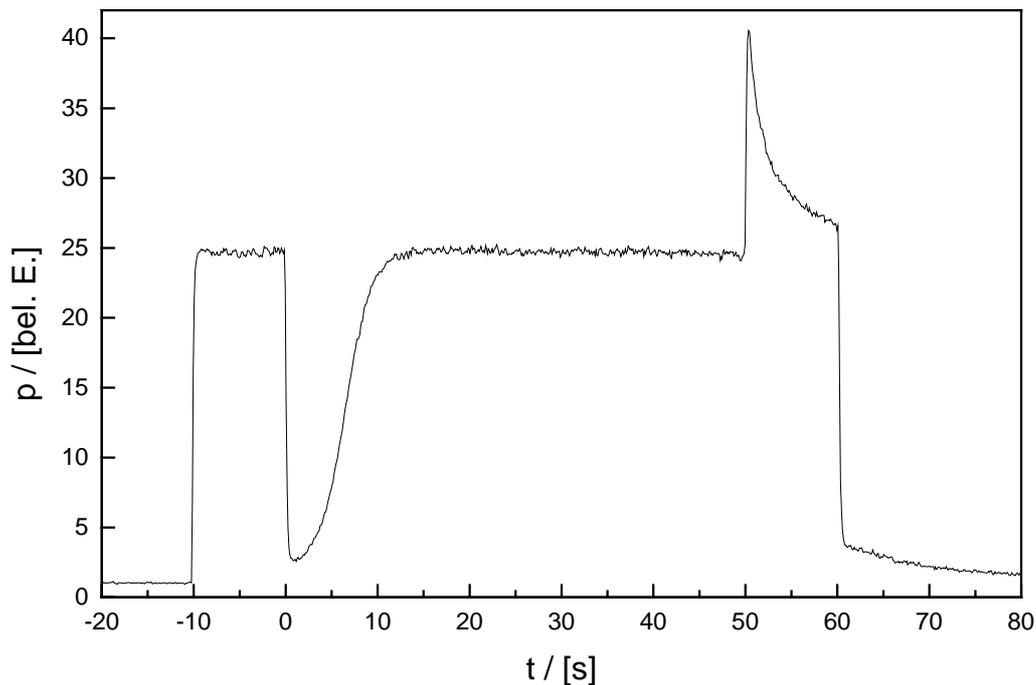


Abbildung 4-5: Nachdesorption der auf der Cu-Monolage physisorbierten CO-Moleküle nach dem Schließen der Proben-Flag ( $E_{kin, CO} = 0,391 \text{ eV}$ ,  $T_{Cu} = 220 \text{ K}$ ).

Wenn dieser Effekt der Nachdesorption signifikant wird, kann also nicht mehr die Endbedeckung  $\Theta_f$  zum Zeitpunkt, wenn der Strahl ausgeschaltet wird, mit der aus TPD-Messungen bestimmten Bedeckung  $\Theta_{TPD}$  gleichgesetzt werden. Die Endbedeckung  $\Theta_f$ , die man zur Bestimmung des bedeckungsabhängigen Haftfaktors benötigt, muß dann aus  $\Theta_f = \Theta_{TPD} + \Theta_{des}$  abgeschätzt werden.

## 4.3 Streumessungen

Wenn ein neutrales Atom oder Molekül auf eine Oberfläche auftrifft, wechselwirkt es mit der Oberfläche. Diese Wechselwirkung ist entweder elastisch oder inelastisch. Elastische Streuung findet typischerweise für Gasteilchen statt, deren Bindungsenergie zur Oberfläche kleiner als  $\sim 40$  meV ist und die gleichzeitig eine niedrige Masse haben [74]. Für höhere Bindungsenergien und schwerere Atome bzw. Moleküle dominiert inelastische Streuung. In einem inelastischen Stoß findet ein Energieaustausch durch die Erzeugung oder Vernichtung von Phononen in der Oberfläche statt, aber auch elektronische Anregungen sind unter bestimmten Randbedingungen möglich. Zusätzlich können im Stoß innere Freiheitsgrade des Moleküls an- oder abgeregt werden.

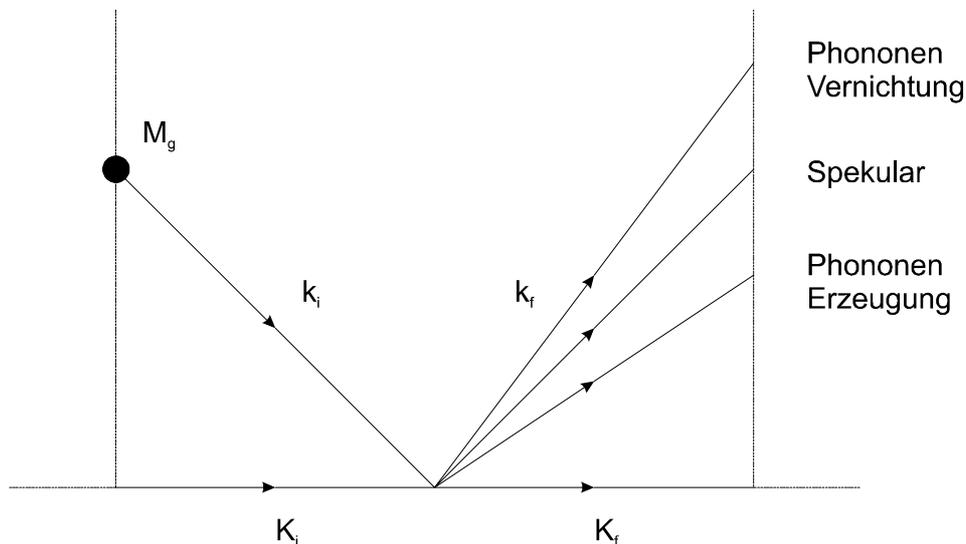


Abbildung 4-6: Schematisches Diagramm elastischer und inelastischer Prozesse bei der Streuung von Gasteilchen an einer Oberfläche, wenn die Oberflächenperiodizität vernachlässigt wird.

### 4.3.1 Elastische Streuung

Thermische Heliumatome streuen aufgrund ihrer geringen Masse und der sehr schwachen attraktiven Wechselwirkung mit der Oberfläche elastisch von der Oberfläche. Der repulsive Anteil der He-Oberflächen-Wechselwirkung entsteht durch den Überlapp der Elektronendichteverteilung der Oberfläche mit der abgeschlossenen He-1s-Schale. Dabei ist der klassische Wendepunkt für thermisches Helium auf einer metallischen Oberfläche 3-4 Å über der

1. Atomlage der Oberfläche. Die Korrugations-Amplitude der Elektronendichteverteilung ist in diesem Abstand wenige 1/100 Å. Dementsprechend ist der nicht-spekular gestreute diffuse oder gebeugte Anteil um das  $10^3$ - $10^4$  fache geringer als der spekulare Anteil.

### 4.3.1.1 Debye-Waller-Theorie

Statistische Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage reduzieren die Intensität der elastischen Reflexe. Bei der Röntgenbeugung ist dieser inelastische Verlustprozeß von P. Debye und I. Waller untersucht worden [69]. Für die Röntgenbeugung besagt die Theorie von Debye und Waller, daß nur die Peakhöhe der Reflexe mit zunehmender Schwingungsamplitude der Atome abnimmt; die Peakbreiten und Peakpositionen bleiben unverändert. Aus dieser Theorie läßt sich die Streuintensität I als Funktion der Probestemperatur ableiten.

$$I_{hkl}(T) = I_{hkl}(T=0) \cdot \underbrace{\exp(-2W_K(T))}_{\text{Debye-Waller-Faktor}} \quad (4-21)$$

mit 
$$2W_K(T) = \vec{K}_{hkl}^2 \cdot \langle u_T^2 \rangle \quad (4-22)$$

und 
$$\vec{K}_{hkl} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (4-23)$$

$\vec{K}_{hkl}$  ist der Impulsübertrag bei der Streuung und  $\langle u_T^2 \rangle$  beschreibt die mittlere quadratische Auslenkung der Atome um ihre Ruhelage in Richtung  $\vec{K}_{hkl}$ . Durch die Bestimmung von  $\langle u_T^2 \rangle$  erhält man also I(T).  $\langle u_T^2 \rangle$  kann exakt nur berechnet werden, wenn die Phononenzustandsdichte der Probe bekannt ist.

Unter der Annahme von harmonischen isotropen Schwingungen um die Ruhelage, bzw. einer parabolischen Phononenzustandsdichte  $Z_{(\omega)} d\omega \sim \omega^2 d\omega$  (Debye-Näherung) erhält man:

$$\langle u_T^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{Mk_B T_D} \cdot \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \cdot \int_0^{T_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \quad (4-24)$$

M: Atommasse

$T_D$ : Debye-Temperatur

T: Probestemperatur

$T_D$  ist dabei ein Maß für die Stärke der Bindung im Gitter, je höher  $T_D$  desto schwerer lassen sich die Atome aus ihrer Gleichgewichtslage auslenken. Das Integral in Gleichung 4-24 kann für den Fall hoher und niedriger Proben temperatur genähert werden:

$$\langle u_T^2 \rangle = \begin{cases} \frac{3\hbar^2}{Mk_B T_D} \cdot \left( \frac{T}{T_D} \right) & \text{für } T \gg T_D \\ \frac{3\hbar^2}{Mk_B T_D} \cdot \left[ \frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \right] & \text{für } T \ll T_D \end{cases} \quad (4-25)$$

Für  $T=0$  K nimmt  $\langle u_T^2 \rangle$  einen festen Wert an, der durch die Nullpunktsschwingung gegeben ist. Für niedrige Temperaturen erhält man einen quadratischen Anstieg von  $\langle u_T^2 \rangle$  mit der Temperatur, der für höhere Temperaturen asymptotisch in ein linearen Anstieg übergeht.

### 4.3.1.2 Temperaturabhängigkeit der He-Streuung

Für den spekularen Reflex findet ein Impulsübertrag nur in z-Richtung statt.

$$K_{00} = k_i \cdot \cos \vartheta \quad (4-26)$$

Setzt man die Näherung für  $\langle u_T^2 \rangle$  in Gleichung 4-21 ein, so erhält man für die temperaturabhängige Intensität:

$$I_{00}(T) = I_{00}(0K) \cdot \begin{cases} \exp\left( -\frac{\hbar^2 k_i^2}{2M} \cdot \frac{24}{k_B T_D} \cdot \left( \frac{T}{T_D} \right) \cdot \cos^2 \vartheta \right) & \text{für } T \gg T_D \\ \exp\left( -\frac{\hbar^2 k_i^2}{2M} \cdot \frac{6}{k_B T_D} \cdot \left[ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \right] \cdot \cos^2 \vartheta \right) & \text{für } T \ll T_D \end{cases} \quad (4-27)$$

Für den Fall einer oberflächensensitiven Methode steht  $T_D$  für die Oberflächen-Debye-Temperatur. Sie ist kleiner als die Volumen-Debye-Temperatur, da Oberflächenatome weniger Bindungspartner haben.

Die klassische Debye-Waller-Theorie läßt sich als Näherung aus der quantenmechanischen Streutheorie ableiten. Die Näherung setzt eine schwache Wechselwirkung der einfallenden Welle mit einem punktförmigen Streuzentrum voraus, d.h. eine kurze Wechselwirkung mit einem punktförmigen Streupotential. Die Gültigkeit der Debye-Waller-Theorie für den Fall der Heliumstreuung zu beweisen ist nicht trivial. Es konnte gezeigt werden, daß die Theorie für ein

„hard cube“-Modell exakt ist, wobei  $\langle u_T^2 \rangle$  die mittlere quadratische Abweichung der Würfel aus der Ruhelage sind [70].

Bei der Anwendung der Debye-Waller-Theorie auf die Streuung thermischer Heliumatome gelten jedoch folgende Einschränkungen [71]:

- Die Atome werden von einem ausgedehnten korrigierten Repulsionspotential reflektiert, das durch ein langreichweitiges attraktives Van-der-Waals-Potential überlagert wird. Damit ergibt sich die tatsächliche Streuenergie  $E_{\text{eff}} = E_i + E_{\text{Van-der-Waals}}$ . Dies wiederum führt zu einer Abnahme der Streuintensität im Vergleich zur Debye-Waller-Theorie (Beeby-Korrektur) [69].
- Das Streuteilchen wechselwirkt aufgrund des langreichweitigen Potentials gleichzeitig mit mehreren Metallatomen. Dadurch werden hochfrequente Phononen teilweise weggemittelt. Dies führt zu einer Zunahme der Streuintensität im Vergleich zur Debye-Waller-Theorie (Armand-Effekt) [69].
- Aufgrund der langen Wechselwirkungszeit der Heliumatome mit der Oberfläche im Vergleich zu Röntgenquanten können sich Oszillationen der Oberflächenatome zeitlich wegmitteln (Debye-Periode  $\tau_D = 2\pi / \omega_D \approx 100$  fs) [72]. Deshalb wirkt die Oberfläche für langsamere Teilchen glatter als für schnelle Teilchen
- „Weiche“ Metalloberflächen (niedriges  $T_D$ ) reagieren quasiadiabatisch auf Heliumatome im Streuprozess. Dies führt zu einer Abnahme der Streuintensität im Vergleich zur Debye-Waller-Theorie [69].

Für den Grenzfall hoher Teilchengeschwindigkeiten und harter Metalloberflächen wird die Atomstreuung durch die klassische Debye-Waller-Theorie beschrieben. In der Auswertung der experimentellen Daten müssen jedoch immer die oben aufgeführten Einschränkungen in die Interpretation der Daten einfließen.

## 4.3.2 Inelastische Streuung

Für schwerere Moleküle, die insbesondere auch eine chemische Bindung mit der Oberfläche eingehen können, findet man in Streuexperimenten überwiegend inelastische Streuung. Für ein von der Oberfläche gestreutes Teilchen gibt es im einfachsten Fall drei Möglichkeiten (vgl. Abb. 4-7). Zum einen die im letzten Kapitel diskutierte rein elastische

Streuung. Zum zweiten kann das Gasteilchen beim Auftreffen auf die Oberfläche mit Oberflächenphononen Energie austauschen oder auch kinetische Energie in Energie der inneren Freiheitsgrade konvertieren und umgekehrt, um danach wieder direkt und aufgrund der Wechselwirkung inelastisch in die Gasphase zurückgestreut zu werden. Zum dritten kann das Gasteilchen während der Wechselwirkungszeit genug Energie verlieren, um auf der Oberfläche zu physisorbieren oder zu chemisorbieren. Dann wird es in Abhängigkeit von der Bindungsenergie und der Proben temperatur nach einer mittleren Verweildauer wieder desorbieren.

Da sich zum Zeitpunkt der Desorption ein energetisches Gleichgewicht zwischen Adsorbat und Substrat eingestellt hat, desorbieren die Gasteilchen in den meisten Fällen in einer Cosinus-Verteilung parallel zur Oberflächennormale und mit einer Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung, die charakteristisch für die Oberflächentemperatur ist. Es wurde auch schon ein Mischfall zwischen Fall 2 und Fall 3 beobachtet. Wenn das Gasteilchen nicht genug Energie verliert um direkt zu adsorbieren, aber gleichzeitig auch nicht direkt in die Gasphase zurückgestreut wird, so kann es in einem angeregten Zwischenzustand für eine gewisse Zeit über die Oberfläche diffundieren bis es eventuell adsorbiert, reagieren oder in die Gasphase zurückgestreut wird (hot precursor) [76].

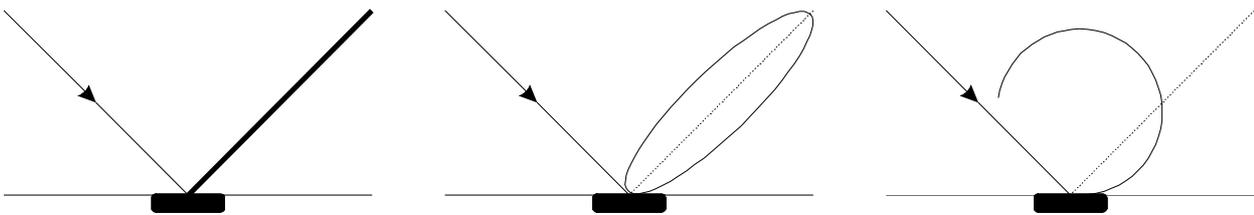


Abbildung 4-7: Winkelverteilung von gestreuten Gasteilchen (v.l.n.r.): Fall 1: elastische Streuung; Fall 2: schwach inelastische Streuung; Fall 3: Desorption nach vollständiger Akkommodation.

Für den Fall 2 der direkt inelastischen Streuung erhält man eine Winkelverteilung der gestreuten Teilchen um eine Maximalintensität im Winkel  $\Theta_f$ , wobei  $0 < \Theta_f < 90^\circ$ . Die Breite der Winkelverteilung wird mit der vollen Breite bei der Hälfte des Maximums  $\lambda$  angegeben.  $\lambda$  ist meist annähernd symmetrisch um  $\Theta_f$ .

Die Abweichung des Streumaximums  $\Theta_f$  vom spekularen Streuwinkel  $\Theta_s$  wird mit  $\eta$  bezeichnet und ist definiert als:

$$\eta = \theta_s - \theta_f \quad (4-28)$$

Die Winkelverteilung ist im thermischen Streubereich unabhängig von der Kristallorientierung. Die einfachste theoretische Beschreibung der direkt inelastischen Streuung findet man im sogenannten „hard cube“-Modell (vgl. Kap. 5.3). Das Vorzeichen und die Größe von  $\eta$  werden dabei durch einen senkrecht zur Oberflächennormalen erfolgten Impulsübertrag zwischen Streuteilchen und Oberflächenatomen bestimmt.  $\eta > 0$  heißt damit Energiegewinn des Streuteilchens bzw.  $\eta < 0$  Energieverlust.  $\lambda$  ist im weitesten Sinne durch die Geschwindigkeitsverteilung der auftreffenden Atome und der Oberflächenatome bestimmt. In Abbildung 4-8 ist nochmals der Zusammenhang der verschiedenen Streugrößen dargestellt.

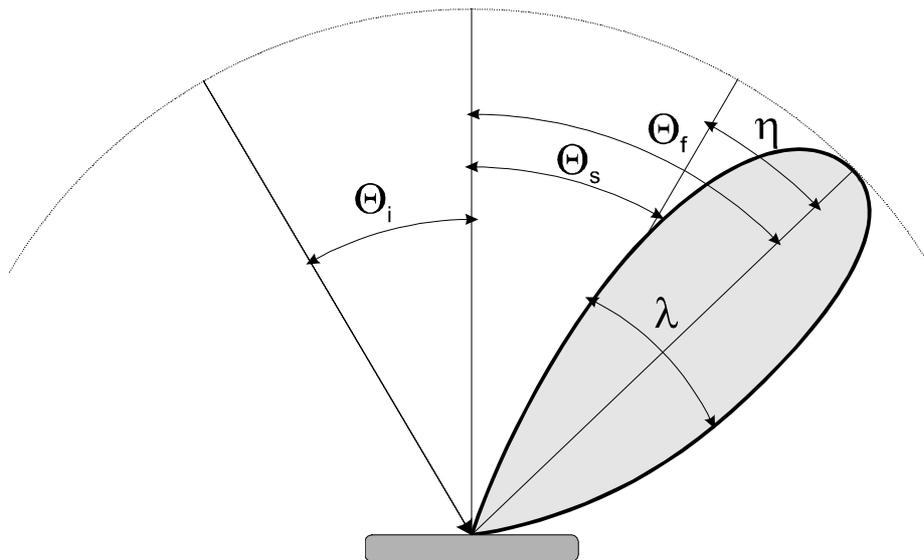


Abbildung 4-8: Schematische Darstellung der direkt inelastischen Streuung mit den entsprechenden Streugrößen.

Bei dem Versuch die Streumessungen qualitativ und zum Teil auch quantitativ zu beschreiben, werden Streuexperimente in verschiedene Klassen eingeteilt, innerhalb derer die Messungen auf der Basis von Modellannahmen beschrieben werden können. Charakterisiert werden diese Bereiche durch die Verhältnisse verschiedener Streuparameter untereinander [73, 74]. Dabei geht die Masse und die Energie der Strahlteilchen ein, ebenso wie die Masse und Temperatur der Oberflächenatome und die verfügbare Phononenenergie.

Ein Maß dafür, ob Quanteneffekte wichtig sind oder nicht gibt folgende Gleichung [10]:

$$\varepsilon_{\Theta_D} = E_i / k_B \Theta_D \quad (4-29)$$

$k_B \Theta_D$  : maximale Phononenenergie

$E_i$  : Energie der auftreffenden Gasteilchen

- Für  $\varepsilon_{\Theta_D} \gg 1$  finden Multi-Phononenanregungen während des Streuvorgangs statt, und man kann die Streuung klassisch behandeln
- Für  $\varepsilon_{\Theta_D} \ll 1$  wird aufgrund von 1-Phonon- und 0-Phonon- (Beugungs-) Prozessen eine quantenmechanische Behandlung notwendig.

Erfahrungsgemäß lassen sich Streumessungen jedoch auch noch für  $\varepsilon_{\Theta_D} < 1$  in guter Näherung mit der klassischen Theorie beschreiben. Ein anderes Maß, mit dem abgeschätzt werden kann, ob Quanteneffekte wichtig sind, ist [74]:

$$F = T_s / \Theta_D \quad (4-30)$$

wobei abhängig davon, ob  $F \gg 1$  oder  $F \ll 1$  ist, Quanteneffekte eine Rolle spielen oder nicht. Mit:

$$\varepsilon_W = E_i / W \quad (4-31)$$

W: Bindungsenergie

beschreibt man, ob eine rein repulsive Wechselwirkung stattfindet ( $\varepsilon_W \gg 1$ ), oder ob die Gasteilchen hauptsächlich diffus gestreut werden ( $\varepsilon_W \ll 1$ ). Das Massenverhältnis:

$$\mu = M_g / M_s \quad (4-32)$$

von Gasteilchen  $M_g$  zu Oberflächenatomen  $M_s$  zeigt an, ob Einfach- ( $\mu \ll 1$ ) oder Vielfach-Kollisionen ( $\mu \gg 1$ ) notwendig sind, um die Gasteilchen zu streuen. Für die Streuung von leichten Atomen an schweren Oberflächenatomen (z.B. He an Cu(111)) ist nur ein einfacher Stoß notwendig, um die Impulskomponente des Gasteilchens senkrecht zur Oberfläche zu invertieren. Da gilt [10]:

$$\Delta E / E_i \approx 4\mu \quad (4-33),$$

wird im Fall leichter Gasteilchen und schwerer Oberflächenatome der Energieaustausch  $\Delta E$  zwischen den Stoßpartnern gering sein und deshalb eine nahezu elastische Streuung stattfinden. Mit zunehmendem Masseverhältnis  $\mu$  wird die Streuung entsprechend inelastisch.

Erhöht man die kinetische Energie der auftreffenden Gasteilchen, so steigt die Eindringtiefe der Gasteilchen in die Elektronendichteverteilung der Oberfläche. Entsprechend wird die Gas-Oberfläche-Wechselwirkungs-Äquipotentialfläche, an der gestreut wird mit steigender Translationsenergie von einer glatten Oberfläche in eine mit dem Kristallgitter 2-dimensional periodisch korrigierte Oberfläche übergehen. Damit findet ein Übergang von der rein thermischen Streuung zu einer „Struktur-Streuung“ im klassischen Sinne statt. Dieser Übergang zeichnet sich in den Messungen durch das Entstehen sogenannter Regenbogenmuster ab. Es entsteht durch eine aus geometrischen Überlegungen bevorzugte Streuung von Teilchen in bestimmte Raumwinkel. Mit:

$$\mathfrak{R} = R/R_c \quad (4-34)$$

erhält man ein Maß für die atomare „Oberflächenrauigkeit“, wie der Molekularstrahl sie erfährt.  $R$  ist dabei der Umkehrpunkt des Gasteilchens in Abhängigkeit von der Energie, wie man es durch einen zentralen Stoß und einem Lennard-Jones Potential abschätzen kann:

$$E_i / W \approx (r_0 / R)^{12} - 2(r_0 / R)^6 \quad (4-35)$$

$R_c$  entspricht einem kritischen Abstand von  $R$ , das dem Gasteilchen ein Eindringen in die Oberfläche erlaubt.

Mit den hier angegebenen Formeln läßt sich eine grobe Abschätzung machen, ob eine quantenmechanische oder eine klassische Interpretation der Messungen Erfolg hat. Im klassischen Regime läßt sich weiter eine Einteilung in thermische- und Struktur-Streuung machen. Für noch höhere Translationsenergien findet dann ein Eindringen bzw. ein Sputtern der Oberfläche statt.



## 5 Theoretische Modelle

Im folgenden Kapitel werden einfache Modelle erläutert, die zur Interpretation der in dieser Arbeit experimentell ermittelten Ergebnisse Verwendung finden. So wird ein thermodynamisches Modell zur Beschreibung des Wachstums von ultradünnen Metallschichten vorgestellt, sowie das sogenannte „Precursor“-Modell und das „hard cube“-Modell, die eine qualitative Interpretation der Adsorptions- und Streumessungen erlauben.

### 5.1 Wachstumsmodelle von Metallschichtsystemen

Die Präparation von ultradünnen Metall-Metall-Schichtsystemen findet häufig durch das Aufdampfen eines Metalls auf eine wohldefinierte Oberfläche eines zweiten Metalls statt. Die dabei aufwachsende Admetallstruktur bildet je nach Randbedingungen unterschiedliche räumliche Anordnungen aus: So können die Admetallatome quasistatistisch auf der Oberfläche haften, Cluster bilden oder sich in dicht gepackten Schichten mit kristallinem Charakter organisieren. Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Ansätze, wie Wachstumsprozesse beschrieben werden können:

- Mikroskopisch als Wechselwirkungsprozeß einzelner Atome mit der Oberfläche.
- Makroskopisch im Rahmen der Thermodynamik.

Wachstumsprozesse, bei denen sich die Oberfläche im Gleichgewicht mit der Gasphase befindet sind im Rahmen des makroskopischen Bildes gut verstanden. Akkommodation und Diffusion der Admetallatome können unter Gleichgewichtsbedingungen vernachlässigt werden. In einem makroskopischen Bild nimmt das System den energetisch günstigsten Zustand an. Im allgemeinen sind diese Gleichgewichtsbedingungen nicht gegeben. Ist die Oberflächentemperatur jedoch hoch genug, so daß die Admetallatome auf der Oberfläche frei diffundieren können, kann nach Dupré und Bauer die Grenzflächenenergien zwischen zwei Phasen (Substrat/Adsorbat) folgendermaßen beschrieben werden [75, 77, 78]:

$$\gamma^{\alpha\beta} = \gamma^{\alpha} + \gamma^{\beta} - \phi \quad (5-1)$$

$\gamma^{\alpha\beta}$  beschreibt die Grenzflächenenergie beim Wachstumsprozeß.  $\phi$  ist die Adhäsionsenergie zwischen den beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ , und  $\gamma^{\alpha}$  und  $\gamma^{\beta}$  stehen jeweils für die Kohäsionsenergien

dieser Phasen. Aus der Diskussion der Grenzflächenenergie bei festem  $\gamma^\alpha$  und  $\gamma^\beta$  lassen sich vier verschiedene Wachstumsmodi ableiten:

- Frank-van der Merve (epitaktisches oder zweidimensionales Lagenwachstum):

Die Adhäsionsenergie ist größer als die Kohäsionsenergie des aufwachsenden Metalls  $\gamma^\alpha$ :

$$\gamma^{\alpha\beta} < \gamma^\beta - \gamma^\alpha$$

Die Bindung zum Substrat ist wesentlich stärker als die Bindung der Atome untereinander. Das aufgewachsene Metall benetzt die Oberfläche vollständig (z.B. Cu auf Ni(100))<sup>\*</sup>.

- Vollmer Weber (dreidimensionales Inselwachstum):

Die Adhäsionsenergie  $\phi$  ist null. Es liegt keine Wechselwirkung zwischen den Phasen vor:

$$\gamma^{\alpha\beta} = \gamma^\alpha + \gamma^\beta$$

Mit der Bildung einer Grenzfläche ist kein Energiegewinn verbunden. Die Bindung der Admetallatome untereinander dominiert. Es findet keine Benetzung der Oberfläche statt. Die Metallschicht wächst in Clustern auf dem Substrat auf (z.B. Fe auf Cu(100)).

- Stranski-Krastanov (kombiniertes Lagen- und Inselwachstum):

Die Adhäsionsenergie ist größer als Null, jedoch kleiner als die Kohäsionsenergie  $\gamma^\alpha$ :

$$\gamma^{\alpha\beta} > \gamma^\beta - \gamma^\alpha$$

Dieser Modus stellt einen Mischfall der beiden oberen Modi dar. Die Adhäsion ist stark genug um die erste Lage epitaktisch aufzuwachsen. Bei weiterer Deposition dominiert die Kohäsion und die Admetallatome clustern zu Inseln.

- Legierungsbildung:

Die Adhäsionsenergie ist das arithmetische Mittel der Kohäsionsenergien der Einzelphasen.

$$\gamma^{\alpha\beta} = 0$$

Die Grenzflächenenergie ist Null. Die beiden Phasen vermischen (z.B. Cu/Au)

Unter realen Bedingungen findet Wachstum meist fern vom thermodynamischen Gleichgewicht statt. Dabei wird es entscheidend von der Kinetik der ablaufenden Prozesse

---

<sup>\*</sup> Streng genommen gilt Frank-van der Merve Wachstum nur für homoepitaktisches Wachstum (perfekte Gitteranpassung)

beeinflusst. Durch das Verhältnis von Aufdampftrate zur Diffusionsgeschwindigkeit auf den Terrassen, entlang der Stufen und beim Sprung über eine Stufenkante können verschiedene Wachstumsmodi erzwungen werden. Dieser Fall ist theoretisch jedoch wesentlich schwieriger zu behandeln. Deshalb wird zumeist versucht das thermodynamische Gleichgewicht durch ausreichend hohe Substrattemperaturen während des Aufdampfens oder dann beim anschließenden Tempern zu erreichen, um für die jeweiligen Messungen an den Metallschichtsystemen eine reproduzierbar stabile Oberfläche zu gewährleisten

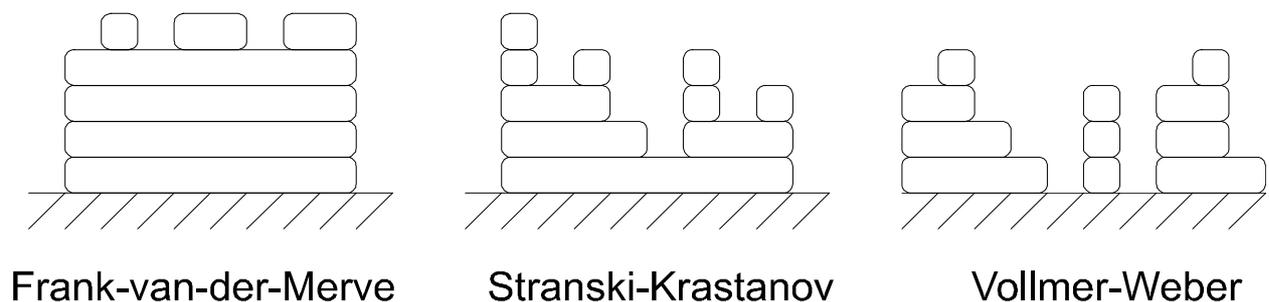


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Wachstumsmodi.

## 5.2 Das „Precursor“-Modell

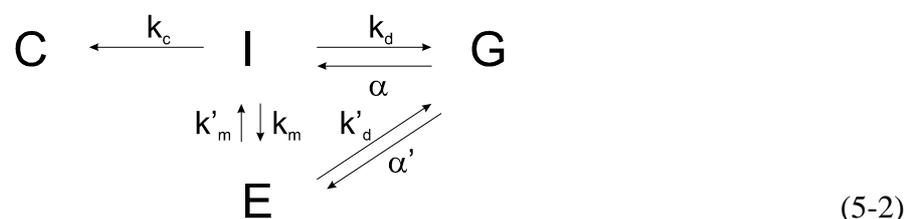
Die Adsorption von Gasen auf Oberflächen ist ein komplexer, oft mehrstufiger Vorgang, dessen exakte Beschreibung die Einbeziehung vieler Freiheitsgrade nötig macht. Die Entwicklung guter Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsmechanismen ist deshalb nicht einfach.

Die ersten Modelle wurden bereits in den dreißiger Jahren aufgestellt [82, 83, 84]. Im einfachsten Fall geht man von einer direkten Adsorption aus. Dabei wird auf der Oberfläche eine diskrete Zahl an Adsorptionsplätzen angenommen. Falls ein Teilchen aus der Gasphase auf einen freien Adsorptionsplatz trifft, kann es adsorbieren. Falls der Platz jedoch bereits besetzt ist, wird das Teilchen wieder in die Gasphase zurückgestreut. Für den Fall einer direkten Adsorption ist deshalb der Haftfaktor direkt proportional zur Anzahl der freien Adsorptionsplätze [82]. Das heißt, er fällt linear mit der Adsorbatsbedeckung. Es existieren Adsorbatsysteme, die sich in guter Näherung mit diesem einfachen Modell beschreiben lassen. Andere experimentelle

Beobachtungen zeigen jedoch deutliche Abweichungen von einer linearen Abnahme und fordern deshalb komplexere Modelle, um ein konsistentes Bild der Messungen zu gewinnen. So wurde das Konzept der Precursorzustände [79-81] eingeführt, um der experimentellen Beobachtung Rechnung zu tragen, daß der Haftfaktor oft viel langsamer mit der Bedeckung fällt, als man es von einer direkten Adsorption erwarten würde [85-89]. Das sogenannte Precursormodell für die Chemisorption geht von folgenden Annahmen aus:

- Die auf die Oberfläche auftreffenden Gasteilchen akkommodieren zuerst in einen Precursorzustand (oder auch Vorläuferzustand genannt), bevor sie in den Endzustand übergehen.
- Precursorzustände sind Adsorbatzustände, die eine Vorstufe zum erreichbaren Endzustand bilden. Der Endzustand ist vom betrachteten System abhängig.
- Precursorzustände sind im allgemeinen schwach gebundene Zustände mit hoher Mobilität der Teilchen.
- Falls der Adsorptionsplatz unter dem Precursorplatz besetzt ist, können die Teilchen von diesem Precursorplatz entweder über die Oberfläche wandern oder wieder in die Gasphase desorbieren (extrinsischer Precursor). Falls der „darunterliegende“ Adsorptionsplatz noch unbesetzt ist, können die Gasteilchen auch direkt in diesen adsorbieren (intrinsischer Precursor).

Die Reaktionsgleichung für eine nicht-dissoziative Chemisorption über einen Precursorzustand lautet:



Dabei bezeichnet  $C$  den chemisorbierten Zustand,  $I$  den intrinsischen und  $E$  den extrinsischen Precursorzustand und  $G$  die Gasphase.  $\alpha$  ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit bzw. der Kondensationskoeffizient für den Übergang eines Gasphasenteilchens in einen der beiden Precursorzustände. Die indizierten  $k$  stehen für die Ratenkoeffizienten für die Übergänge zur Chemisorption ( $c$ ), Desorption ( $d$ ) und Migration auf der Oberfläche ( $m$ ).

Der Anfangshafthfaktor  $S_0$  läßt sich aus dieser Reaktionsgleichung herleiten:

$$S_0 = \alpha \cdot \frac{k_c}{k_c + k_d} \quad (5-3)$$

Da  $S_0$  der Haftfaktor für die reine Oberfläche ist, müssen in Gleichung 5-3 keine extrinsischen Precursorzustände berücksichtigt werden. Da mit zunehmender Translationsenergie  $E_{\text{kin}}$  der auftreffenden Gasteilchen die Wahrscheinlichkeit  $\alpha$ , in einen Precursorzustand zu akkomodieren im allgemeinen abnimmt, wird  $S_0$  mit zunehmendem  $E_{\text{kin}}$  ebenso abnehmen [90]. Im Gegensatz zu  $\alpha$  werden  $k_c$  und  $k_d$  allein durch die Oberflächentemperatur bestimmt. Das wird durch folgende Überlegung deutlich:

Für die Ratenkoeffizienten wird folgende Temperaturabhängigkeit angenommen [91], so daß gilt:

$$k_d = \nu_d \cdot \exp(-E_d/k_B T_S) \quad (5-4)$$

$$k_c = \nu_c \cdot \exp[-(E_d + E_c)/k_B T_S] \quad (5-5)$$

Dabei ist  $T_S$  die Oberflächentemperatur.  $E_b$  entspricht der Bindungsenergie des Chemisorptionszustands und  $E_d$  der Bindungsenergie des Precursors. Durch  $E_c + E_d$  wird die Aktivierungsenergie zwischen Precursor- und Chemisorptionszustand beschrieben. Mit  $\nu_d$  und  $\nu_c$  sind die Präexponentialfaktoren bezeichnet (vgl. Kap. 4.1.2). In Abbildung 5-2 sind die verschiedenen Größen im schematisch dargestellt.

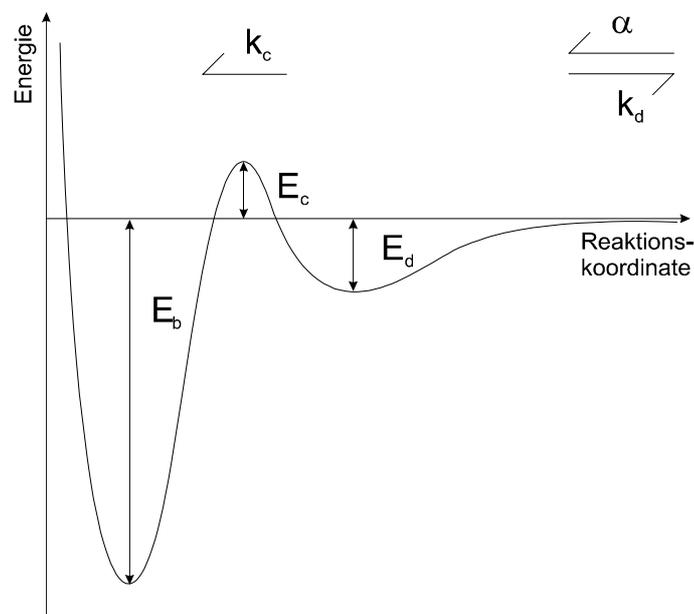


Abbildung 5-2: Eindimensionale Darstellung der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung.

Kombiniert man 5-3, 5-4 und 5-5, so ergibt sich

$$S_0 = \alpha \cdot [1 + (v_d/v_c) \cdot \exp(E_c/k_B T_S)]^{-1}. \quad (5-6)$$

Wie man aus Gleichung 5-6 erkennen kann, resultiert für  $E_c > 0$  eine Zunahme von  $S_0$  mit steigender Oberflächentemperatur  $T_S$  und umgekehrt eine Abnahme von  $S_0$  für  $E_c < 0$ .

Betrachtet man nun den bedeckungsabhängigen Haftfaktor  $S_\Theta$ , so muß man einige Einschränkungen des Modells hinnehmen, um eine anschauliche Darstellung zu gewährleisten. Für die molekulare nicht-dissoziative Adsorption ist die einfachste Annahme, daß zum einen  $\alpha = \alpha'$  und zum anderen, daß diese Größen unabhängig von der Bedeckung  $\Theta$  sind. Ferner wird die Adsorbatschicht auf der Oberfläche als nicht miteinander wechselwirkendes Gittergas betrachtet [79]. Für den bedeckungsabhängigen Haftfaktor  $S_\Theta$  erhält man dann:

$$S_\Theta = S_0 \cdot \left(1 + \frac{\Theta}{1 - \Theta} K\right)^{-1} \quad (5-7)$$

mit

$$K = \frac{(k_c + k_d + k_m) \cdot k'_d}{(k_c + k_d) \cdot (k'_d + k'_m)} \quad (5-8)$$

$\Theta$  stellt hier die Bedeckung relativ zur Sättigungsbedeckung dar. Die Ratenkoeffizienten entnimmt man der Reaktionsgleichung 5-2. Abbildung 5-3 zeigt eine Familie von Haftfaktorverläufen als Funktion der Bedeckung, wie sie für verschiedene Werte des Ratenparameters  $K$  nach Gleichung 5-7 berechnet wurden.

Obwohl es sich um ein stark vereinfachtes Modell handelt, lassen sich damit viele Meßergebnisse qualitativ gut beschreiben. Der Verlauf von  $S_\Theta$  für  $K \ll 1$  beschreibt eine nahezu waagrechte Kurve, die nahe der Sättigungsbedeckung steil abfällt. Betrachtet man Gleichung 5-8, so heißt  $K \ll 1$ , daß eine geringe Desorptionsrate im Vergleich zur Chemisorptionsrate vorliegt, oder daß die Diffusionslänge der Moleküle im extrinsischen Precursor groß ist und damit auch die Wahrscheinlichkeit aus einem extrinsischen Precursor durch Migration eventuell zu chemisorbieren. Da die Ratenkoeffizienten von der Oberflächentemperatur abhängen, findet auch eine Änderung von  $S_\Theta$  als Funktion von  $T_S$  statt.

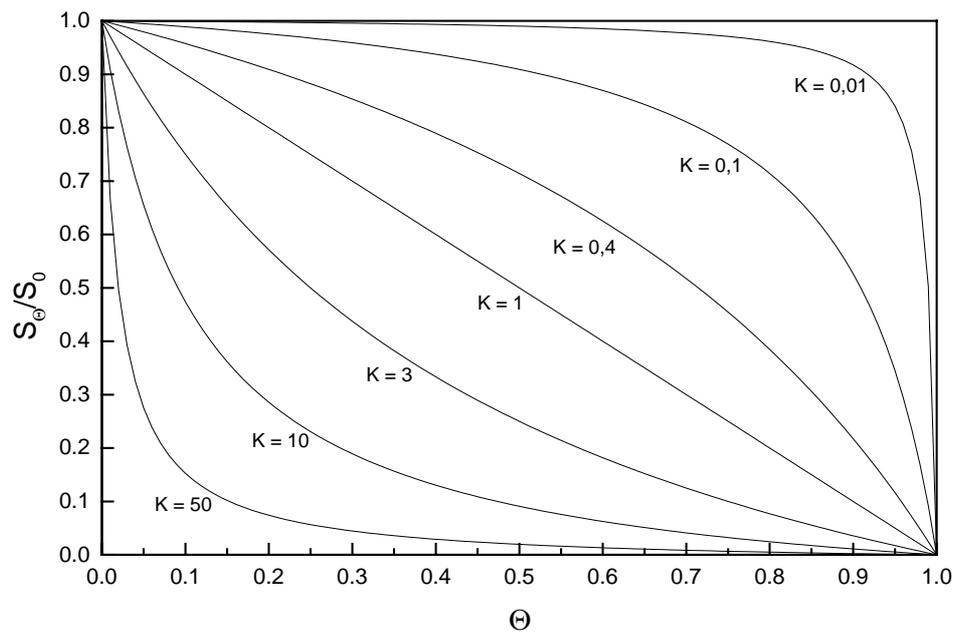


Abbildung 5-3: Darstellung von  $S_\Theta/S_0$  als Funktion des Parameters  $K$  nach Gleichung 5-7.

Verschiedene Autoren haben die Zusammenhänge innerhalb dieses Modells detaillierter beschrieben als hier dargestellt [92]. Insbesondere die Einbeziehung der lateralen Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle untereinander scheint notwendig. Die Ausdrücke für die Ratengleichungen und damit auch für die Haftkoeffizienten lassen sich dann jedoch nicht mehr in geschlossener Form darstellen [93]. Um für diese Fälle trotzdem noch sinnvolle Ergebnisse zu erzielen wird z.B. die sogenannte „quasi-chemical approximation“ als Näherung durchgeführt [94].

Zusammenfassend zeigt sich, daß die theoretische Behandlung von Haftfaktoren nur mit groben Näherungen geschlossen und vollständig darstellbar ist. Viele Effekte müssen dabei vernachlässigt werden. So bleibt meist die multidimensionale Potentialfläche unberücksichtigt, die das Molekül bei Annäherung an die Oberfläche erfährt. In diese Potentialfläche können sowohl die inneren Freiheitsgrade des Moleküls wie auch der Auftreffplatz des Moleküls auf die Oberfläche eingehen. Für eine genaue Analyse von Haftfaktormessungen muß ein hoher numerischer Aufwand betrieben werden und mit Monte-Carlo Methoden [95] und multidimensionalen Potentialen gearbeitet werden [96, 161].

## 5.3 „Cube“-Modelle

Die klassische Theorie der inelastischen Streuung ist über einen weiten Bereich von Translationsenergien  $E_i$  und Oberflächentemperaturen  $T_S$  gültig, wenn es sich um Streuung von Molekülen mit relativ großer atomarer Massenzahl (z.B.  $m_{CO} = 28$  u) und einem signifikanten Wechselwirkungspotential handelt. Im speziellen das thermische Streuregime, welches wie auch das Strukturstreuregime in guter Näherung durch die klassische Theorie der inelastischen Streuung beschrieben werden kann, zeichnet sich durch vergleichbar große Gas-Oberfläche-Wechselwirkungsabstände  $R$  aus. Eine Folge davon ist, daß die thermische Streuung an einer scheinbar glatten Oberfläche stattfindet. In diesem Fall ist der wichtigste Gas-Oberflächen Wechselwirkungsmechanismus die Ankopplung an die thermische Bewegung der Oberflächenatome. Da die Oberfläche für die auftreffenden Gasteilchen flach erscheint, ist nur die thermische Bewegung der Oberflächenatome senkrecht zur Oberfläche wichtig [97]. Dieses Modell ist aufgrund seiner Annahmen nicht für die Streuung von Gasteilchen an jeder Oberfläche anwendbar. Für Metalle mit dicht gepackter Oberfläche und hoher elektronischer Zustandsdichte im Leitungsband treffen diese Annahmen jedoch in guter Näherung zu.

### 5.3.1 „Hard Cube“-Modell

Die theoretischen Modelle, die von einer glatten Oberfläche ausgehen und nur die Bewegung der Oberflächenatome entlang der Oberflächennormale betrachten, fallen in die Familie der „cube“-Modelle. Das erste und einfachste ist das sogenannte „hard cube“-Modell [97], wie es schematisch in Abbildung 5-4 dargestellt ist. Das Modell geht von folgenden Annahmen aus:

- Das interatomare Potential ist rein repulsiv und spontan (unendlich hoher Potentialwall).
- Es gibt keine Bewegung der Oberflächenatome parallel zur Oberfläche und auch das Streupotential besitzt keine Komponente parallel zur Oberfläche. Im Streuprozess gibt es daher keine Änderung der tangentialen Komponente des auftreffenden Gasteilchens.
- Oberflächenatome werden durch harte Würfel („hard cubes“) dargestellt.
- Die Oberflächentemperatur entspricht einer Geschwindigkeitsverteilung der harten Würfel entlang der Oberflächennormale.

- Jeder Würfel ist darauf beschränkt, sich in einer „box“ mit konstanter Geschwindigkeit  $C_{nc}$  auf und ab zu bewegen ( $C_{tc} = 0$ ), wobei  $C_{nc}$  für verschiedene Würfel unterschiedlich ist.
- Beim Stoß verhält sich ein Würfel wie ein freies Teilchen.
- Attraktive Gas-Oberflächen Potentiale werden vernachlässigt.

Der Vorteil des „hard cube“-Modells ist, daß es exakt gelöst und daraus die Winkelverteilung der gestreuten Gasteilchen berechnet werden kann, sofern die Geschwindigkeitsverteilung der auftreffenden Gasteilchen bekannt ist.

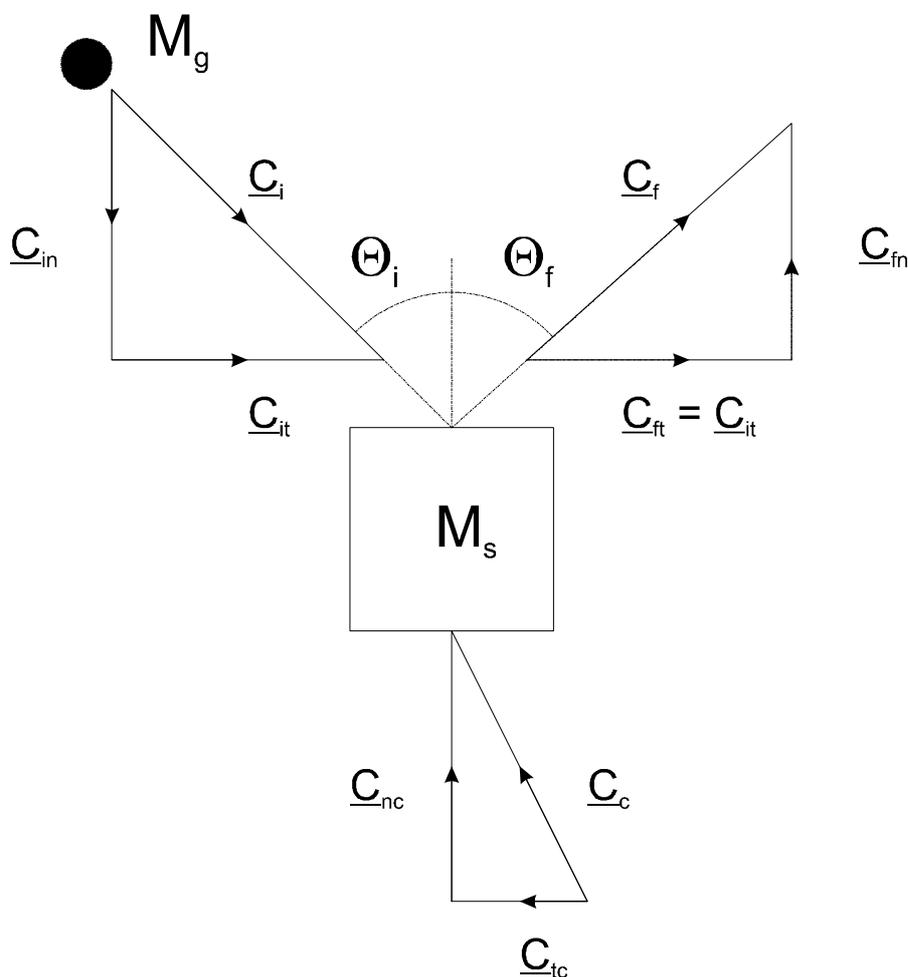


Abbildung 5-4: „Hard cube“-Modell für Gas-Oberfläche-Streuprozesse.  $\Theta_i$  und  $\Theta_f$  sind Ein- bzw. Ausfallswinkel des Gasteilchens der Masse  $M_g$  beim Stoß mit dem als Würfel (cube) dargestellten Oberflächenatom der Masse  $M_s$ . Mit  $C$  sind die einzelnen Geschwindigkeitskomponenten entsprechend senkrecht ( $n$ ) und parallel ( $t$ ) zur Oberfläche bezeichnet.

Mit den oben genannten Annahmen führt jedes Gasteilchen genau eine Kollision mit der Oberfläche aus, bevor es wieder in die Gasphase gestreut wird [98]. Das beschränkt die Gültigkeit des Modells auf Systeme mit einem Massenverhältnis  $\mu = (M_g / M_s) \ll 1$ .

Die Stärke dieses Modells liegt darin begründet, daß es für viele experimentelle Beobachtungen die Abhängigkeit der Lage des Maximums  $\eta$  und der Halbwertsbreite  $\lambda$  der Streuwinkelverteilung vom Massenverhältnis  $\mu$  und vom Energieverhältnis  $\varepsilon_i$  qualitativ richtig wiedergibt.  $\varepsilon_i$  ist definiert wie folgt:

$$\varepsilon_i = \bar{E}_i / 2k_B T_S \quad (5-9)$$

Die Winkelverteilung der gestreuten Teilchen erhält man in geschlossener Form [98, 99] oder durch numerische Integration [97], wobei die Form von der richtigen Wahl der Geschwindigkeitsverteilung der Gas- und der Oberflächenatome abhängt. Aus einer einfachen Abschätzung, bei der nur die Mittelwerte der Geschwindigkeitsverteilungen berücksichtigt werden, läßt sich die Lage des Maximums  $\eta$  der Streuintensität bezüglich des spekulär gestreuten Strahls (vgl. Kap. 4.3.2) als Funktion von  $\mu$ ,  $\theta_i$  und  $\varepsilon_i$  berechnen:

$$\eta = \theta_i - \text{arc cot} \left[ \left( \frac{1 - \mu + \frac{16\mu}{9\pi\varepsilon_i \cdot \cos^2 \theta_i}}{1 + \mu} \right) \cdot \cot \theta_i \right] \quad (5-10)$$

Um die Randbedingung einer Einfach-Stoß-Streuung zu erfüllen, sollte  $\mu < 1/3$  gegeben sein [100]. Die Oberflächentemperatur  $T_S$  kann durch die mittlere Geschwindigkeit der entsprechenden Maxwellverteilung beschrieben werden.

In Abbildung 5-5 ist die Abhängigkeit des Streuwinkelmaximums  $\eta$  von  $\varepsilon_i$  und  $\mu$  dargestellt. Je kleiner  $\mu$  wird, desto geringer ist die Abweichung vom spekulären Streuwinkel für unterschiedliche Energien. Die Begründung dafür liegt in dem ineffizienteren Impulsübertrag für kleiner werdende  $\mu$ . Je langsamer die auftreffenden Gasteilchen sind ( $\varepsilon_i \ll 1$ ), desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, an einem sich aus der Oberfläche heraus bewegendem Atom (Würfel) also subspekular ( $\eta > 0$ ) mit Energieübertrag vom Oberflächenatom auf das gestreute Gasteilchen gestreut zu werden. Umgekehrt erhält man für  $C_{in} > C_{nc}$  einen superspekulären Streuwinkel ( $\eta < 0$ ).

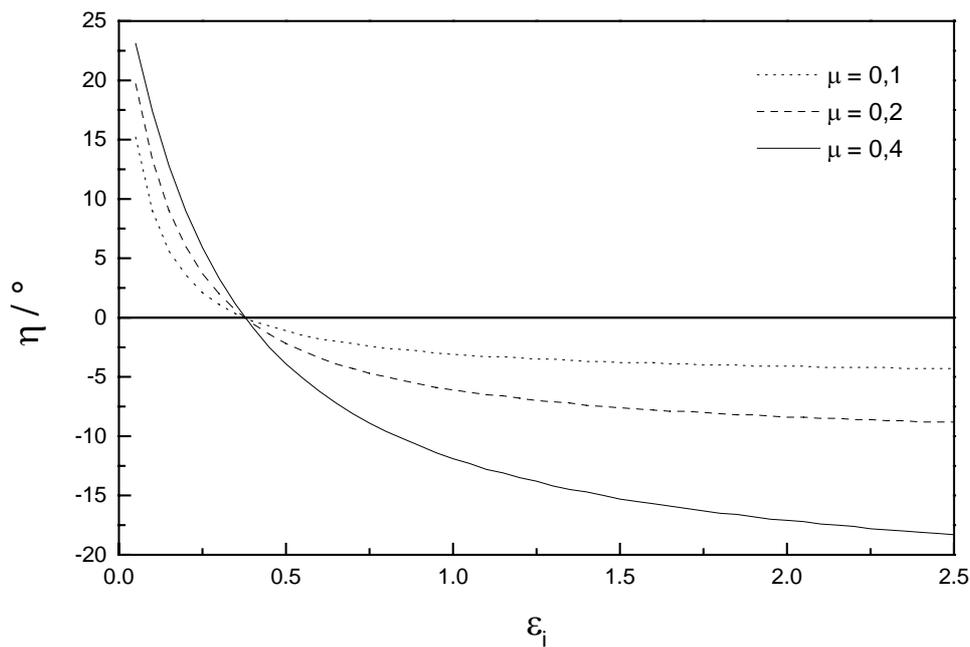


Abbildung 5-5: Abhängigkeit des Streuwinkels  $\eta$  von  $\varepsilon_i$  und  $\mu$  bei  $\theta_i = 30^\circ$  ( $\eta = 0$ : d.h.  $\Theta_i = \Theta_f$ ). Der Streuwinkel  $\eta < 0$  entspricht einer Streuung in superspekularer Richtung.

Aus diesen Überlegungen kann man ableiten, daß der Streuwinkel für streifenden Einfall  $\theta_i$  maximal subspekular wird. Aus Gleichung 5-10 ergibt sich für  $\eta = 0$  die Bedingung:

$$\varepsilon_i = \frac{8}{9\pi \cdot \cos^2 \theta_i} \quad (5-11)$$

Der Übergang von sub- zu superspekular findet für flachere Einfallswinkel bei niedrigeren Energien statt. Für die Streuung von Edelgasatomen (schwaches Wechselwirkungspotential) an Metalloberflächen wurde eine gute qualitative Übereinstimmung des Experiments mit der Theorie gefunden werden [74]. Im Prinzip kann deshalb die Annahme einer flachen Oberfläche als richtig betrachtet werden. Quantitativ sind die berechneten Werte für  $\eta$  jedoch zu hoch, was bedeutet, daß der Netto-Energietransfer durch das Modell zu hoch angenommen wird. Da jedoch weder Bindungsenergien zwischen Oberfläche und Streuteilchen noch innere Freiheitsgrade von Molekülen oder Festkörpereigenschaften der Oberfläche ins Modell einbezogen werden, ist seine Anwendbarkeit insbesondere auf stark wechselwirkende Systeme nur bedingt möglich. Um diese Mängel des „hard cube“-Modell zu korrigieren, gibt es verschiedene Ansätze eine exaktere Beschreibung zu formulieren. Einige werden im folgenden beschrieben.

### 5.3.2 „Soft Cube“-Modell

Im „soft cube“-Modell, einer Weiterentwicklung des „hard cube“-Modells, wird durch die Einführung eines attraktiven Potentials  $W$  die Normalkomponente der Gasgeschwindigkeit vor der Kollision mit der Oberfläche erhöht, und danach wieder um den gleichen Wert erniedrigt [101]. Die Kollision erfolgt nicht mehr spontan, sondern sie entspricht einer Reflexion an einem exponentiell mit dem Abstand zum Oberflächenatom steigenden Potentialwall (vgl.: erster Term des Morse-Potentials).

$$V_{(r)} = \exp(2a(r_0 - r)) \quad (5-12)$$

Die Oberflächenatome sind über Federn fixiert, wobei die Schwingungsfrequenz  $\Omega$  des Systems definiert ist als:

$$\hbar\Omega = k_B\Theta_C \quad (5-13)$$

$\Theta_C$ : Charakteristische Temperatur der Oberflächenschwingungen

In Abbildung 5-6 ist das „soft cube“-Modell schematisch skizziert. Es verfügt über drei variierbare Parameter; die Potentialtiefe  $W$ , der Wechselwirkungsbereich  $a$  und die charakteristische Temperatur  $\Theta_C$ . Die Potentialtiefe  $W$  sollte dabei ein Maß für die Bindungsenergie  $E_b$  darstellen und  $\Theta_C$  sollte vergleichbar sein mit der Oberflächen-Debye-Temperatur  $T_D$ .

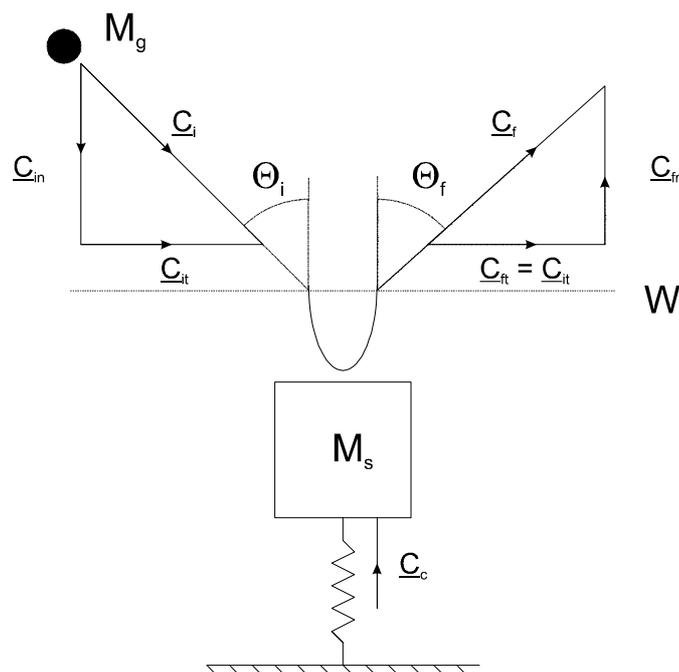


Abbildung 5-6: „Soft cube“-Modell für Gas-Oberfläche-Streuprozesse.

### 5.3.3 Andere Modelle

Eine weitere Variante der „cube“-Modells liegt in dem „hard spheroid“-Modell [103], das anstatt von einer flachen von einer gewölbten Würfeloberfläche ausgeht. Allen „cube“-Modellen ist jedoch gemeinsam, daß es Einteilchenmodelle sind. Zudem ist der Energietransfer auf die Normalkomponente zur Oberfläche beschränkt. Dementsprechend können diese Modelle nur qualitative Ergebnisse liefern.

Dreidimensionale Modelle wurden entwickelt, in denen ein Ensemble von Gitterpunkten die Kristalloberfläche darstellt. Für die gestreuten Moleküle werden in diesen Modellen klassische Trajektorien berechnet, indem die Bewegungsgleichung für die Moleküle und die Gitterpunkte gelöst werden. Bei den Oberflächenatomen sind die nächsten Nachbarn mit Federn untereinander verbunden, und das Gas-Oberflächen-Potential wird je nach Theorie mit Morse- oder Lennard-Jones-Potentialen angenähert. Mit diesen Modellen können experimentelle Ergebnisse reproduziert werden. Dies ist jedoch mit einem erheblichen Rechneraufwand verbunden, da für eine gute Statistik die Berechnung einer großen Anzahl von Trajektorien notwendig ist [102].

Auch jüngste theoretische Forschungsarbeiten berechnen die Streuverteilung aus einem Ensemble von Trajektorien. Erheblicher Aufwand wird hier jedoch in die Bestimmung der Potentialenergieflächen (PES) gelegt. Dabei geht es darum, die im Streuprozeß relevanten Wechselwirkungen als Funktion der verschiedenen Freiheitsgrade zu berechnen. Es gibt semiklassische Modelle, die die Bewegung der Streuteilchen im klassischen Limit und die Kristalleigenschaften quantenmechanisch behandeln [104, 105].

Einen Schwerpunkt der Forschung stellt die Berechnung der Kopplung der elektronischen Zustände zwischen Oberfläche und Gasteilchen innerhalb der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) dar [25]. Ein weiteres Forschungsgebiet untersucht die Orientierung der Rotationsfreiheitsgrade von Molekülen bei der Wechselwirkung mit der Oberfläche [106] und den Einfluß der Orientierung auf die Streuung. Eine Vorreiterrolle in der Untersuchung von Quanten-Phänomenen im Zusammenhang mit inneren Freiheitsgraden von Molekülen und deren Einfluß auf Streuexperimente hat die Gruppe um S. Holloway. Hier werden experimentelle Beobachtungen mittels quantenmechanischer Theorien modelliert, die klassisch nicht mehr faßbar sind [107]. Einen detaillierten Überblick über die verschiedenen Modelle zur Beschreibung von Adsorptions- und Streumessungen findet man in Referenz [108] aufgeführt.



## 6 CO-Adsorptions- und TPD-Messungen an Cu auf Ru(001)

In der heterogenen Katalyse, wie z.B. bei der Dehydrierung von Cyclohexan, der Hydrierung von Kohlenmonoxid und dem Fischer-Tropsch-Verfahren wird das Katalysatorsystem Kupfer / Ruthenium (Cu/Ru) häufig als Modellkatalysator verwendet [109-115]. Aufgrund des großen Interesses an katalytisch reaktiven Oberflächen, ist dieses System mit allen Standardmethoden der Oberflächenanalyse, wie Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie mit UV-Licht (ARUPS), Austritts-arbeitsmessungen, Augerelektronenspektroskopie (AES), hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS), Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenlicht (XPS), Rastertunnelmikroskopie (STM) und temperaturprogrammierter Desorption (TPD) in den letzten Jahren untersucht worden [14, 18, 115-134]. Haftfaktormessungen oder Streumessungen, die Aufschluß über die Adsorptions- bzw. Reaktionskinetik geben können, sind allerdings bis dato keine veröffentlicht. In diesem Kapitel wird deshalb das Adsorptions- und Streuverhalten von CO auf dem System Cu/Ru(001) beschrieben und diskutiert. Hier liegt der Schwerpunkt insbesondere auf dem Vergleich der reinen Ru(001)- und Cu(111)-Oberfläche mit ultradünnen Kupferschichten auf Ru(001). Dieser Vergleich liefert Informationen darüber, wie die chemische Reaktivität der Oberfläche von der elektronischen Struktur und Morphologie der Oberfläche abhängt.

### 6.1 Das Metallschichtsystem Cu auf Ru(001)

#### 6.1.1 Der Rutheniumkristall

##### 6.1.1.1 Eckdaten

Ruthenium ist das seltenste und zuletzt entdeckte Element der Platingruppe (1844 von Carl Claus isoliert, benannt nach ruthenia = Rußland). Es besitzt die Ordnungszahl 44. Die Elektronenkonfiguration des freien Atoms im Grundzustand lautet  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ . Die relative Atommasse des natürlichen Isotopengemisches beträgt 101,07 u. Es tritt in 10 Oxidationsstufen (-2 bis +8) auf. Die stabilsten Verbindungen ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuCl}_3$ ) tragen die Oxidationsstufen +2 und +3. Durch Zonenschmelzen lassen sich hcp-Einkristalle (Stapelfolge ABAB) ziehen. Die

Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  betragen bei Raumtemperatur  $2,7058 \text{ \AA}$  bzw.  $4,2811 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1,5826$ ). Die Oberflächendichte der (001)-Oberfläche beträgt  $1,59 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ , die Fläche der Einheitszelle ist  $6,337 \text{ \AA}^2$  und der kovalente Atomradius beträgt  $1,25 \text{ \AA}$ . Der Schmelzpunkt liegt bei  $2583 \text{ K}$ . Der Wert für die Debye-Temperatur wird in der Literatur je nach Quelle mit  $T_D = 600,5 \text{ K}$  [135] bzw.  $410 \text{ K}$  [137],  $400 \text{ K}$  [138],  $426 \text{ K}$  [138] angegeben.

### 6.1.1.2 Probenpräparation

Die Ru(001)-Oberfläche wurde am Institut E20 an der TU München präpariert. Dabei wurde der Kristall mittels Funkenerosion geschnitten und mit Diamantpaste bis zu einer Korngröße von  $0,25 \mu\text{m}$  poliert. Die Abweichung der Oberflächennormalen zur (001)-Richtung wurde mittels Laue-Aufnahmen zu  $< 0,5^\circ$  bestimmt.

Typische Verunreinigungen von Rutheniumkristallen sind Silizium, Schwefel, und Kohlenstoff. Silizium und Schwefel lassen sich durch Sputtern und einmaliges Hochheizen des Kristalls auf  $1300 \text{ K}$  entfernen [140]. Bei Kohlenstoffverunreinigungen ist das jedoch nicht möglich. Die Dissoziation von Kohlenwasserstoffen stellt eine Verunreinigungsquelle des sauberen Rutheniumkristalls mit Kohlenstoff dar. Kohlenstoff löst sich sehr gut im Kristall und kann durch Heizen des Kristalls an der Oberfläche segregieren.

Die Reinigung der Oberfläche erfolgt nach einer im Institut E20 (TU München) entwickelten Standardprozedur [13]. Verunreinigungen von mehr als einer Monolage Kohlenstoff werden durch Sputtern mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen abgetragen ( $U = 800 \text{ V}$ ,  $I_{\text{Ar}} = 10 \mu\text{A}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ). Durch das darauffolgende Ausheilen des Kristalls bei  $1200 \text{ K}$  können die meisten der durch das Sputtern entstandenen Gitterdefekte ausgeheilt werden [34]. Wenn sich in der Kohlenstoffschicht freie Plätze gebildet haben, an denen Sauerstoff dissoziativ adsorbieren kann, so läßt sich die Reinigung des Kristalls durch sogenannte Sauerstoffzyklen fortsetzen. Der Kristall wird dazu vor dem Kapillardoser bei einem Hintergrundgasdruck von  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar O}_2$  periodisch von  $300 \text{ K}$  auf  $850 \text{ K}$  geheizt und wieder auf  $300 \text{ K}$  abgekühlt. Bei  $300 \text{ K}$  adsorbiert Sauerstoff an der Ru(001)-Oberfläche. Durch die Temperaturerhöhung des Kristalls steigt die Beweglichkeit der Sauerstoffatome. Dabei kommt es zur Oxidation von Kohlenstoff zu CO oder CO<sub>2</sub>. Das Reaktionsprodukt desorbiert oberhalb von  $500 \text{ K}$ . Am Ende der Sauerstoffzyklen (typisch: 100 Zyklen) wird der auf der Oberfläche verbliebene Sauerstoff durch mindestens fünfmaliges Heizen auf  $1520 \text{ K}$  desorbiert. Die Temperatur von  $1520 \text{ K}$  reicht bei mehrmaligen Zyklen aus, um den Sauerstoff vollständig zu desorbieren. Höhere Probertemperaturen sind nicht angeraten, da zum einen an den Tantal-Halterungen gebildetes Tantaloxid bei sehr hohen

Temperaturen auf die Probenoberfläche diffundiert [141] und damit die Haftfaktormessungen verfälscht. Zum anderen sind die Chromel-Alumel-Thermoelemente oberhalb von 1550K nicht mehr stabil und lösen sich vom Kristall.

Ein Maß für die Sauberkeit der Rutheniumoberfläche waren zum einen TPD-Spektren der gesättigten CO-Adsorbatschicht auf der Ru(001)-Oberfläche. Dazu wurde Peakpositionen und Form der TPD-Spektren mit Literaturwerten verglichen [142]. Zum anderen nimmt der Anfangshaftefaktor  $S_0$  für thermische CO-Moleküle ( $E_{\text{kin}} = 0,09 \text{ eV}$ ) ab, wenn die Oberfläche verunreinigt ist. Die Bestimmung von  $S_0$  erwies sich als empfindlicherer Test auf Verunreinigungen als die TPD-Spektren. Nach bereits guter Übereinstimmung der CO-TPD-Spektren mit den Literaturdaten stieg der hier bestimmte Anfangshaftefaktor durch die Wiederholung der Reinigungsprozedur in der nachfolgenden Haftfaktormessung leicht an (2%), ohne daß eine Veränderung in den CO-TPD-Spektren beobachtet werden konnte.

Am Ende jedes Meßtages wurde die Ru-Oberfläche vollständig mit Sauerstoff bedeckt. Dies verhindert eine Verunreinigung der Oberfläche mit Kohlenstoff. Vor Beginn der Messungen wurde der Sauerstoff mit fünf Heizzyklen bis 1520 K wieder desorbiert.

## 6.1.2 Die Kupferschicht

### 6.1.2.1 Eckdaten

Kupfer besitzt die Ordnungszahl 29. Die Elektronenkonfiguration der freien Atome im Grundzustand lautet  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ . Die relative Atommasse des natürlichen Isotopengemisches ist 63,55 u [143]. Cu kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstanten  $a$  von 3,61 Å bei Raumtemperatur. Die Gitterfehlpassung relativ zur Ru(001)-Oberfläche beträgt 5,9%. Der Schmelzpunkt liegt bei 1356 K [139] und die Debye-Temperatur bei 343,8 K [135]. Die durch LEED-Messungen bestimmte Oberflächen-Debye-Temperatur der Cu(111)-Oberfläche beträgt 244 K [136]. Das Bravais-Netz der obersten Lage der Cu(111)-Oberfläche ist hexagonal. Der Abstand zwischen nächsten Nachbarn beträgt 2,55 Å. Die Oberflächendichte der Cu(111)-Oberfläche beträgt  $1,78 \cdot 10^{15} \text{ Atomen/cm}^2$ , die Fläche der Einheitszelle ist  $5,63 \text{ Å}^2$ .

### 6.1.2.2 Kupferwachstum auf der Ru(001)-Oberfläche

Auf der Ruthenium(001)-Oberfläche bildet Kupfer schon ab kleinsten Bedeckungen zweidimensionale Inseln. In der ersten Lage ist Kupfer mit etwa  $3,4 \pm 0,2 \text{ eV}$  [144] stärker zum

Ruthenium gebunden als der Sublimationsenthalpie von Kupfer  $\Delta E_{\text{Sub-Cu}} \approx 3,1 \text{ eV}$  entspricht. Für Substrattemperaturen  $T_s > 550 \text{ K}$  beginnt die Diffusion der Kupferatome auf der Oberfläche, so daß sich die thermodynamisch günstigste Struktur ausbilden kann [15].

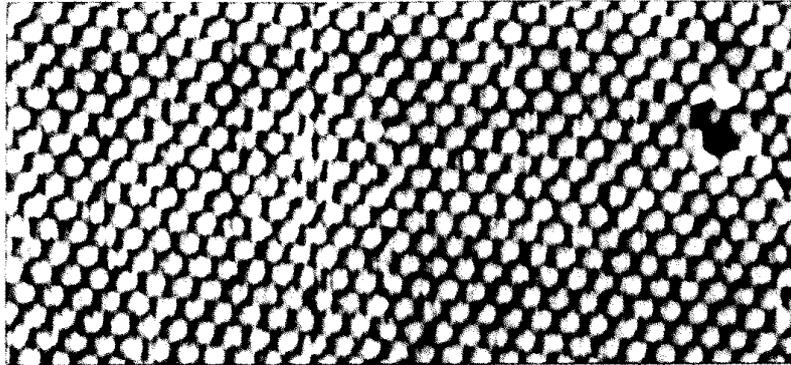


Abbildung 6-1: STM-Bild der Cu-Monolage (7,7 nm x 4,0 nm) [14].

Der Wachstumsmodus von Kupfer auf Ru(001) entspricht dem Stranski-Krastanov-Wachstum [18]. Bis zur dritten Lage zeigt Kupfer auf Ru(001) lagenweises Wachstum. Für höhere Bedeckungen geht das Wachstum in „Türmchen“-Wachstum (3-D-Wachstum) über. Die erste Kupferlage wächst pseudomorph (d.h. mit der Gitterkonstante der Ru(001)-Oberfläche) auf (vgl. Abb. 6-1). Aufgrund der kleineren Gitterkonstante im Kupferkristall ist die Monolage stark verspannt. Die Gitterfehlanspannung aus den Gitterkonstanten von Ruthenium und Kupfer entspricht einer Gitterexpansion der Monolage von 5,9%. Bei Raumtemperatur bilden sich hcp und fcc gestapelte Bereiche aus [14]. Mit den folgenden drei Lagen findet eine sukzessive Relaxation der Gitterverspannung statt.

In Abbildung 6-2 ist eine STM-Aufnahme einer Schicht von nominell 3 ML Cu auf der Ru(001)-Oberfläche dargestellt. Im Bild nimmt die Schichtdicke von 2 ML (links oben) über 3 ML (mittlerer Bereich) auf 4 ML (unten rechts) zu. Bei einer Kupferbedeckung von zwei Monolagen bilden sich entlang der (120)-Richtung Korrugations-„Doppellinien“ aus. Das entspricht einem unilateralen Relaxationsmodus. Die Korrugations-„Doppellinien“ entstehen aus Cu-Atomen, die leicht höhere Brückenplätze besetzen und hcp- von fcc-Gebieten trennen. Während die Kupferlage in der (120)-Richtung noch verspannt ist, ist die Verspannung in der (100)-Richtung fast vollständig relaxiert. Das Muster der Bilage hat eine Periodizität von  $\sim 43 \text{ \AA}$ . Bei einer Bedeckung von drei Monolagen entstehen dreiecksförmige „Doppellinien“, die wiederum hcp- und fcc-Gebiete voneinander trennen. Die Relaxation findet in die drei symmetrieäquivalenten Richtungen statt. Die durchschnittliche Gitterfehlanspannung beträgt

hierbei nur noch 3,7%. Für vier Monolagen und mehr ergibt sich eine quasi-hexagonale Struktur mit einer Gitterkonstanten, die der Cu(111)-Oberfläche entspricht.

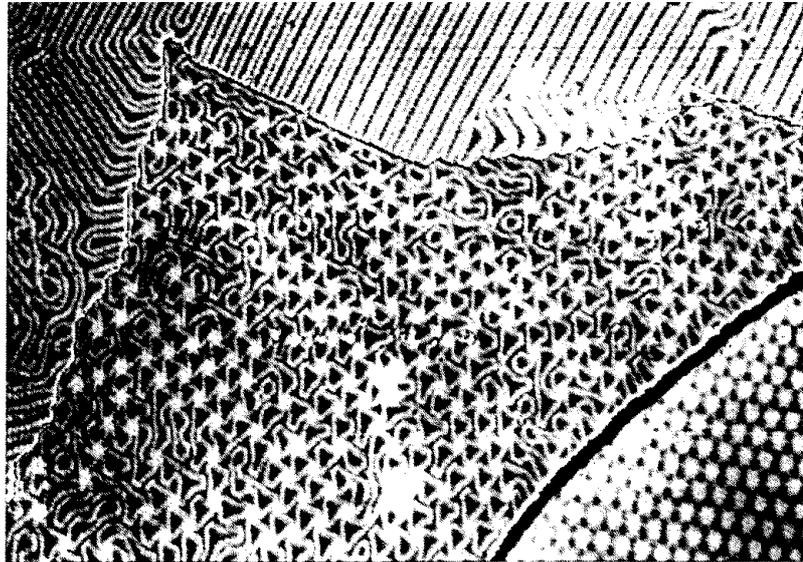


Abbildung 6-2: STM-Bild einer Cu-Schicht auf Ru(001) mit einer lokalen Bedeckung von 2 ML (links oben) 3 ML (Mitte) und 4 ML (rechts unten) [14].

### 6.1.2.3 Metallschicht-Präparation

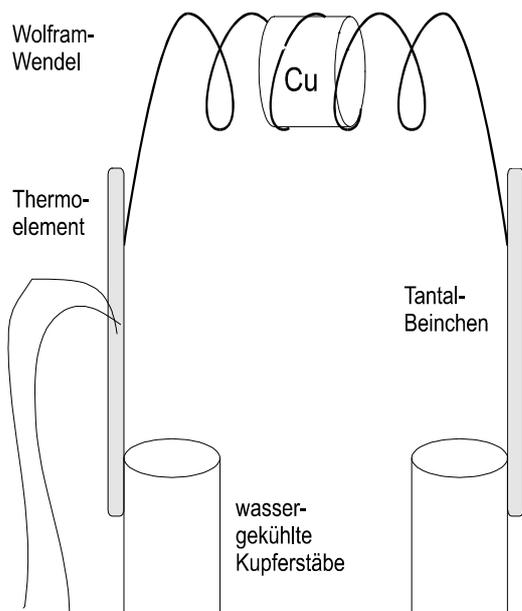


Abbildung 6-3: Schematischer Aufbau des Cu-Verdampfers.

Mit einem widerstandsgeheizten Metallverdampfer wurde Kupfer der Reinheit 99,9% (Fa. Goodfellow) auf die Ru(001)-Oberfläche gedampft. Der prinzipielle Aufbau des Verdampfers ist dabei folgender: In eine Wolframwendel mit einem Drahtdurchmesser von 0,15 mm wird ein Stück Kupferdraht eingepreßt. Die Wolframwendel wird an Tantalbeinchen festgepunktet, die wiederum an den wassergekühlten Kupferstromzuführungen verschraubt sind. Die Verdampfungstemperatur im Kupferdraht wird über den Heizstrom der Wolfram-Glühwendel eingestellt. Die Temperatur kann über ein Cr-Al-Thermoelement kontrolliert werden.

Da Heizstrom und Heizleistung je nach Kupfermenge variieren, muß mittels der indirekten Temperaturmessung eine reproduzierbare Verdampferatemperatur eingestellt werden. Typische Einstellungen des verwendeten Aufbaus sind  $I_{\text{Heiz}} = 2,2 \text{ A}$ ,  $U_{\text{Heiz}} = 3,8 \text{ V}$ ,  $T_{\text{Cr/Al}} = 320^\circ\text{C}$ . Die Aufdampftrate wird mittels eines Schwingquarzes bestimmt. Sie wurde in den Experimenten zwischen  $0,6$  und  $1,5 \text{ \AA}/\text{min}$  eingestellt. Wenn der Kupferverdampfer gut ausgegast ist, erhöht sich während des Aufdampfens der Kammerdruck auf maximal  $2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ . Aufgedampftes Kupfer diffundiert im Gegensatz zu anderen Metallen weder in den Rutheniumkristall noch bildet sich eine Legierung mit den Oberflächenatomen. Heißt man die Probe auf  $1250 \text{ K}$ , so lassen sich die Kupferschichten vollständig von der Oberfläche desorbieren. Das ermöglicht die Messung von TPD-Spektren der desorbierenden Kupferschichten.

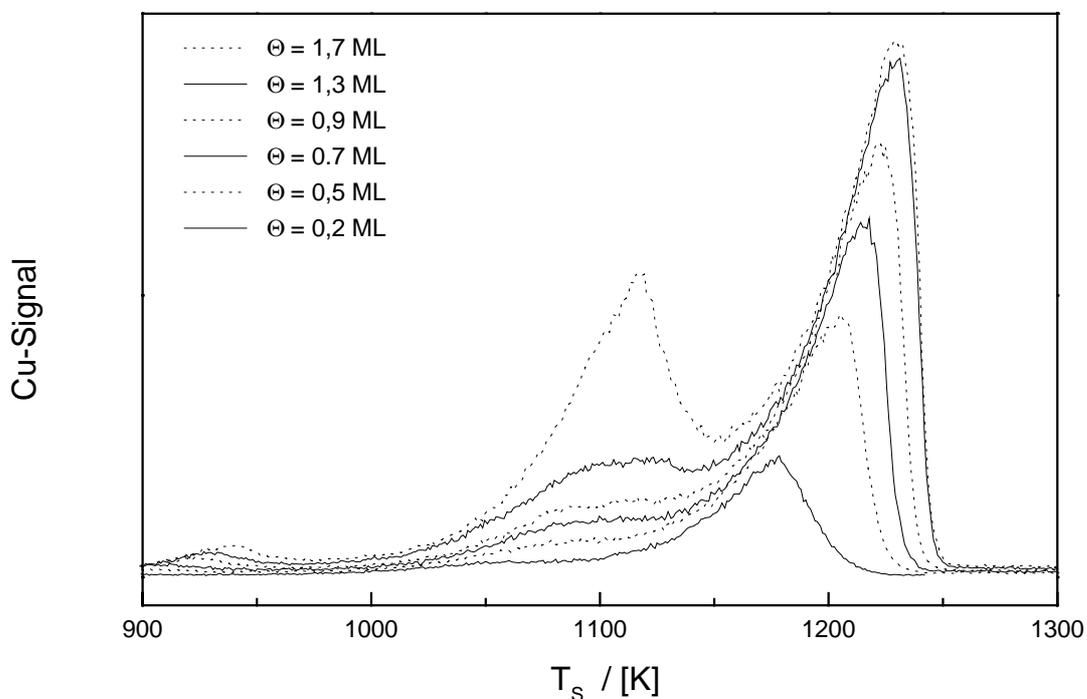


Abbildung 6-4: TPD-Spektren der Kupferschicht auf der Ru(001)-Oberfläche für verschiedene Cu-Vorbedeckungen. Die Heizrate  $\beta = 10 \text{ K/s}$ .

Zur Vorcharakterisierung der Cu-Schichten wurde eine Meßreihe von Cu-TPD-Spektren mit unterschiedlichen Vorbedeckungen aufgenommen. Die Schichten wurden bei einer Kristalltemperatur von  $85 \text{ K}$  aufgedampft und im Anschluß mindestens  $15 \text{ min}$  bei  $900 \text{ K}$ , also kurz unterhalb der Desorptionstemperatur getempert. Auf diese Weise kann sich die thermodynamisch günstigste Oberflächenstruktur ausbilden. Im Submonolagenbereich (vgl. Abb. 6-4) erhält man einen Desorptionspeak, dessen Maximum sich von  $T = 1178 \text{ K}$  für

$\Theta_{\text{Cu}} = 0,2$  ML auf  $T = 1230$  K für eine gesättigte Monolage verschiebt. Die Desorption der Monolage folgt für  $\Theta > 0,2$  ML annähernd einer Desorption nullter Ordnung mit bedeckungsunabhängig zusammenfallenden Anstiegsflanken. Diese Desorptionsordnung in der Monolage spricht für eine bevorzugte Desorption der Cu-Atome von den Rändern der Cu-Inseln [175]. Man beobachtet bereits bei einer nominellen Bedeckung von  $\Theta = 0,7$  ML mit dem Auftreten des 2. Peaks bei 1100 K die Ausbildung der Bilage, noch bevor die Monolage vollständig geschlossen ist. Das Maximum des Desorptionspeaks der Bilage mit einer nominellen Bedeckung von  $\Theta = 1,7$  ML befindet sich bei  $T = 1118$  K.

In Abbildung 6-5 wird die Trennung von Monolagen- und Multilagenpeak deutlich. Aufgrund der stärkeren Bindung der Kupferatome in der Monolage zum Rutheniumsubstrat findet die Desorption bei höheren Substrattemperaturen statt als für die Multilage. Für  $\Theta = 4,2$  ML bzw. 5,6 ML läßt sich aus dem Multilagenpeak der Desorptionszustand der Bilage im Spektrum abtrennen. Die Bilage ist damit etwas stärker zum Substrat gebunden als die höheren Kupferlagen. Für Bedeckungen  $\Theta > 8$  ML beobachtet man Desorption nullter Ordnung. Das Desorptionsmaximum schiebt mit zunehmender Bedeckung zu höheren Temperaturen. Ein weiterer Desorptionspeak bei 1000 K kann der Cu-Desorption von den Tantalbeinchen und den Wolframstäben des Probenhalters zugeordnet werden.

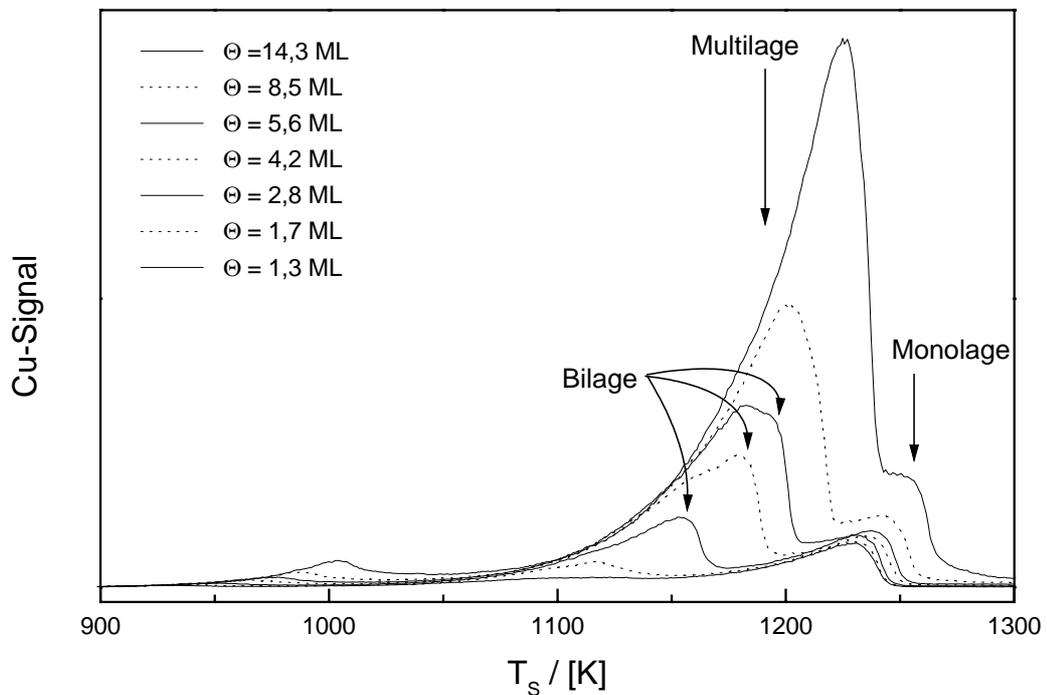


Abbildung 6-5: Cu-TPD-Spektren der Multilagen ( $\beta = 10$  K/s).

Die Präparation der pseudomorphen Monolage ist aus zwei Gründen nicht durch Aufdampfen der entsprechenden Cu-Menge möglich. Zum einen ist die Verdampfungsrate des Verdampferofens innerhalb der Aufdampfzeit für 1 ML ( $\approx 5$  min) Schwankungen von bis zu 10% unterworfen, so daß eine exakte Dosierung einer Monolage ( $\Delta\Theta < 2\%$ ) schwierig ist. Zum anderen führt eine Präparation bei 85 K mit anschließendem Tempern bei 900 K immer zur Koexistenz von Mono- und Bilage (vgl. Abb. 6-4). Beim Erreichen einer geschlossenen Monolage liegt immer auch ein Bilagenanteil in der Cu-Schicht vor.

Um die pseudomorphe Monolage zu wachsen, fand deshalb eine andere Präparationsmethode Anwendung: Die Substrattemperatur wurde während des Aufdampfens so gewählt, daß die Aufdampfrate wesentlich höher ist als die Desorptionsrate aus dem Monolagenzustand aber gleichzeitig kleiner als die Desorptionsrate aus dem Bilagenzustand. Im Gleichgewicht ist die Monolage dann quasi vollständig gefüllt ohne daß die Bilage besetzt wird. In Abbildung 6-6 ist gezeigt, wie die Endbedeckung bei konstanter Aufdampfrate von  $0,6 \text{ \AA}/\text{min}$  mit der Substrattemperatur variiert.

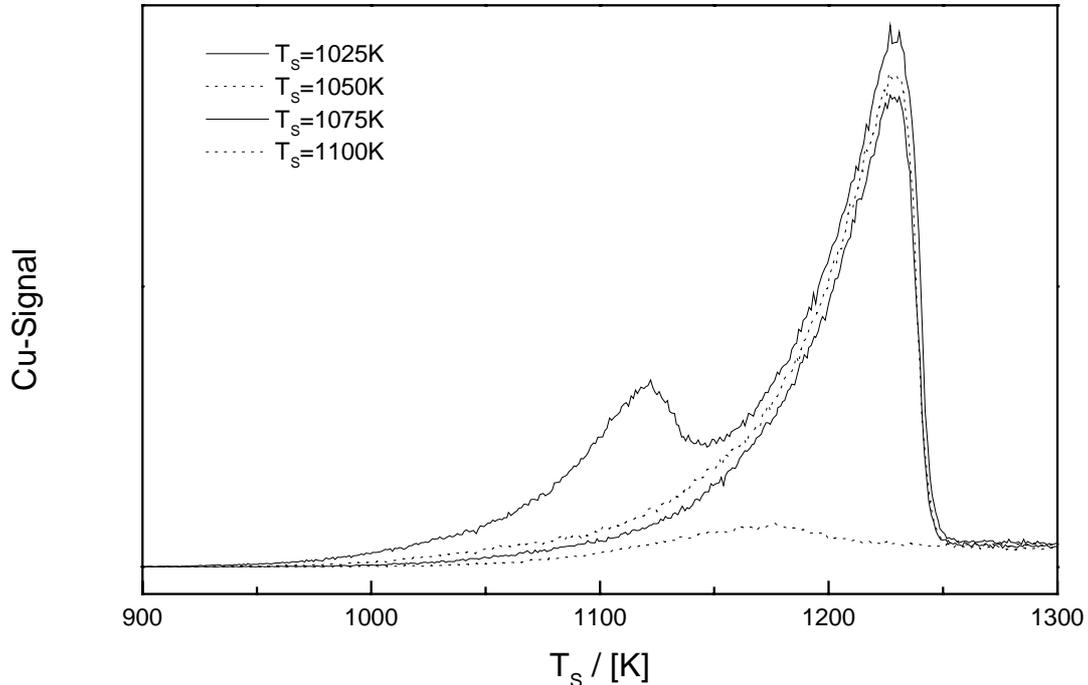


Abbildung 6-6: Cu-TPD-Spektren als Funktion der Substrattemperatur  $T_s$  während des Aufdampfens (Heizrate:  $10 \text{ K/s}$ ). Die Aufdampfzeit betrug 15 min bei einer Aufdampfrate von  $0,6 \text{ \AA}/\text{min}$  ( $\beta = 10 \text{ K/s}$ ).

Bei 1025 K kann der Bilagenzustand mit einer Aufdampftrate von 0,6 Å/min noch besetzt werden. Dagegen ist bei 1100 K die Desorptionsrate aus der Monolage zu groß, so daß sich die geschlossene Monolage nicht bilden kann. Dazwischen existiert ein Temperaturfenster von 1050 K – 1075 K, innerhalb dessen die oben genannten Bedingungen erfüllt sind. Wählt man eine Substrattemperatur von 1067 K, so ist die Monolagen-Präparation nicht mehr empfindlich auf Aufdampftratschwankungen im Bereich  $\leq 10\%$ . Grundsätzlich gilt jedoch, daß für höhere Aufdampftraten bei der Monolagen-Präparation das Fenster für die Substrattemperatur zu höheren Temperaturen schiebt.

## 6.2 CO-Bindungsenergie zu Cu/Ru(001)

Kohlenmonoxid (CO) ist ein binukleares Molekül. Das Molekül ist diamagnetisch, da keine Elektronen mit ungepaartem Spin auftreten. Die elektronische Konfiguration im Grundzustand wird angegeben mit:  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^2(5\sigma)^2$ . Die aus XPS-Messungen bestimmten Bindungsenergien liegen bei 542,1 eV, 295,9 eV, 38,3 eV, 20,1 eV, 17,1 eV und 14,5 eV [146]. Die beiden tiefsten Niveaus  $1\sigma$  und  $2\sigma$  werden auch mit O1s und C1s bezeichnet. Der Abstand der Atomschwerpunkte im Grundzustand beträgt 1,128 Å [147]. Die Anregungsenergien für die inneren Freiheitsgrade betragen für die Rotation  $\Theta_{\text{rot}} = 2,78$  K und Vibration  $\Theta_{\text{vib}} = 3070$  K [148].

Das einfache Modell, welches die Bindung von CO zu Übergangsmetallen beschreibt, wurde von Blyholder aufgestellt [145]. In diesem Modell entsteht die Bindung durch einen Elektronentransfer vom höchsten gefüllten CO-Molekülorbital ( $5\sigma$ ) zum Metall und Rückdonation von d-Elektronen des Metalls in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital ( $2\pi$ ).

Die  $\pi$ -Rückdonation ist aus einem thermochemischen Gesichtspunkt dabei energetisch wichtiger als die  $\sigma$ -Donation [149]. Bei Metallen eignen sich die Valenz-d-Orbitale besser zur Bindung mit CO als die sp-Orbitale. So sind auf Übergangsmetalloberflächen die unbesetzten Valenz-d-Orbitale aktiv an der Bindung mit CO beteiligt. Die Bindungsenergie von CO variiert zwischen 0,9 und 3,9 eV. Auf der anderen Seite spielt die Wechselwirkung mit den Valenz-d-Orbitalen bei den Edelmetallen eine untergeordnete Rolle und die Bindungsenergie ist dementsprechend schwach ( $E_B < 0,9$  eV) [150].

Im Formalismus der Kristall-Orbital-Störungstheorie [151] ist die Bindungsenergie  $E_B$  von CO zum Metall in erster Näherung proportional zur Besetzung  $N_d$  des Metall-d-Bands und indirekt proportional zur Energiedifferenz zwischen dem d-Band-Schwerpunkt  $E_{M(d)}$  und der Bindungsenergie  $E_{CO(2\pi)}$  des  $(2\pi)$ -Orbitals des freien CO-Moleküls:

$$E_B \sim \frac{N_d}{E_{CO(2\pi)} - E_{M(d)}} \quad (6-1)$$

Es ist bekannt, daß durch das Aufwachsen ultradünner Metallschichten die elektronischen Zustände von Metallschicht und Substrat mischen [155]. Dies wiederum hat Einfluß auf die CO-Bindungsenergie. Information über die Bindungsenergie der verschiedenen Oberflächen liefern CO-TPD-Spektren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden CO-Adsorbatschichten auf der sauberen Ru(001)-Oberfläche, auf der Cu-Monolage und der Cu-Bilage auf Ru(001) und auf einer Multilage ( $\Theta_{Cu} > 40$  ML) präpariert. Bei Schichtdicken  $> 40$  ML entspricht die Multilage einer relaxierten Cu(111)-Oberfläche. Wechselwirkungen mit dem Ru(001)-Substrat können vernachlässigt werden kann.

Um sicherzustellen, daß die Desorptionstemperatur ein Maß für die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung ist, betrug die Bedeckung der CO-Schicht bei den TPD-Messungen 10% der CO-Sättigungsbedeckung ( $\sim 0,1 \cdot \Theta_{Sat}$ ). Laterale Wechselwirkungen spielen bei dieser Bedeckung noch keine Rolle.

Die Desorptionstemperatur ist mit 490 K am höchsten für die reine Ru(001)-Oberfläche. Die Bindungsenergie wird hierfür in der Literatur mit  $E_B = 1,66$  eV angegeben [152]. Am schwächsten ist CO auf der Kupfermultilage gebunden ( $E_B = 0,52$  eV [153]), von der CO bereits bei 167 K desorbiert. Auf der Kupfermonolage liegt die Desorptionstemperatur bei 242 K und damit um 75 K höher als auf der Multilage. Das heißt, daß die CO-Oberflächen-Bindung auf der Kupfermonolage ( $E_B \approx 0,74$  eV<sup>\*</sup>) signifikant stärker ist als auf der Kupfermultilage [122]. Betrachtet man den CO-Desorptionspeak von der Kupferbilage, so liegt er mit 190 K zwischen jenen für die Mono- und Multilage.

---

\* Mit der Formel von Redhead aus der Desorptionstemperatur bestimmt.

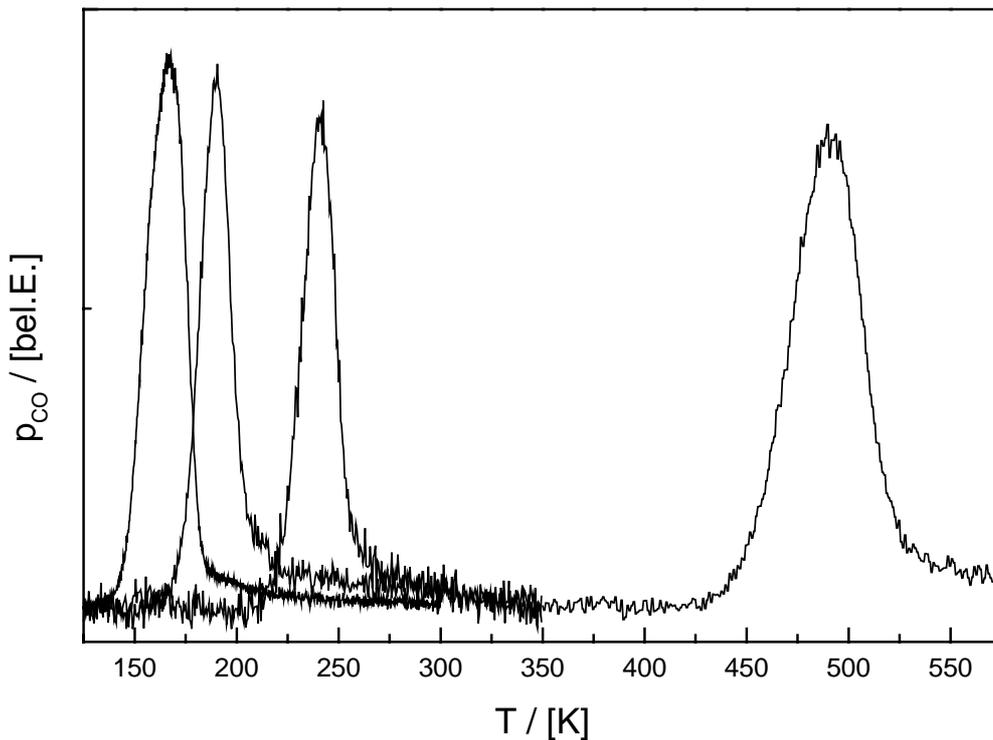


Abbildung 6-7: CO-TPD Spektren von verschiedenen Kupferschichten auf Ru(001). Von links nach rechts: Cu-Multilage ( $\Theta_{Cu} > 40 \text{ ML}$ ), Cu-Bilage ( $\Theta_{Cu} = 2,2 \text{ ML}$ ), Cu-Monolage ( $\Theta_{Cu} = 1,0 \text{ ML}$ ) und Ru(001). Die CO-Bedeckung entspricht jeweils ungefähr 10% der Sättigungbedeckung ( $\beta = 5 \text{ K/s}$ ).

Der Grund für die unterschiedlichen Bindungsenergien liegt in einer Modifikation der elektronischen Struktur im Metallschichtsystem. UPS-Messungen für die Ru(001)-Oberfläche zeigen eine hohe elektronische 4d-Band-Zustandsdichte an der Fermi-Kante, wohingegen Kupfer einen tief liegenden d-Band-Schwerpunkt besitzt, d.h. Cu-d-Bänder beginnen erst unter  $-2 \text{ eV}$ . Die geringe Zustandsdichte zwischen der Fermi-Kante und den d-Bändern (0 bis  $-2 \text{ eV}$ ) entsteht durch sp-hybridisierte Bänder (vgl. Abb. 6-8) [154]. Für die Cu-Monolage erkennt man Zustände, die näher an der Fermi-Kante liegen als die d-Bänder der Cu-Multilage. Diese können der Bildung von Cu-Ru-Interface-Zuständen zugeordnet werden [155, 156]. Der im Vergleich zum Cu-Metall höher liegende d-Band-Schwerpunkt  $N_d$  führt gemäß Gleichung 6-1 zu einer Erhöhung der Bindungsenergie [1].

Neben der Bildung von Interfacezuständen kann auch die Expansion der Gitterkonstante um 5,9%, wie sie in der pseudomorph verspannten Cu-Monolage vorliegt, der Grund für eine erhöhte Bindungsenergie sein. Wenn nämlich ein Kristallgitter expandiert wird, so verringert

sich die Zustandsdichte der Elektronen, und die lokale d-Band-Breite wird reduziert. Dies ist ein energetisch ungünstiger Prozeß. Für Metalle, deren d-Band mehr als halb gefüllt ist ebenso wie für Edel- oder Münzmetalle mit vollständig gefülltem d-Band (z.B. Cu) führt eine Verringerung der d-Band-Breite zu einer Verschiebung des d-Bands in Richtung Fermi-Energie. Das hat wiederum eine Erhöhung der CO-Bindungsenergie zur Folge [157]. Auf der Cu-Bilage ist diese Gitterverspannung aufgrund der uniaxialen Relaxation entlang der (120)-Richtung teilweise reduziert [14]. Daraus resultiert eine geringere Bindungsenergie und damit die um 52 K niedrigere Desorptionstemperatur von CO für die Bilage im Vergleich zur Monolage.

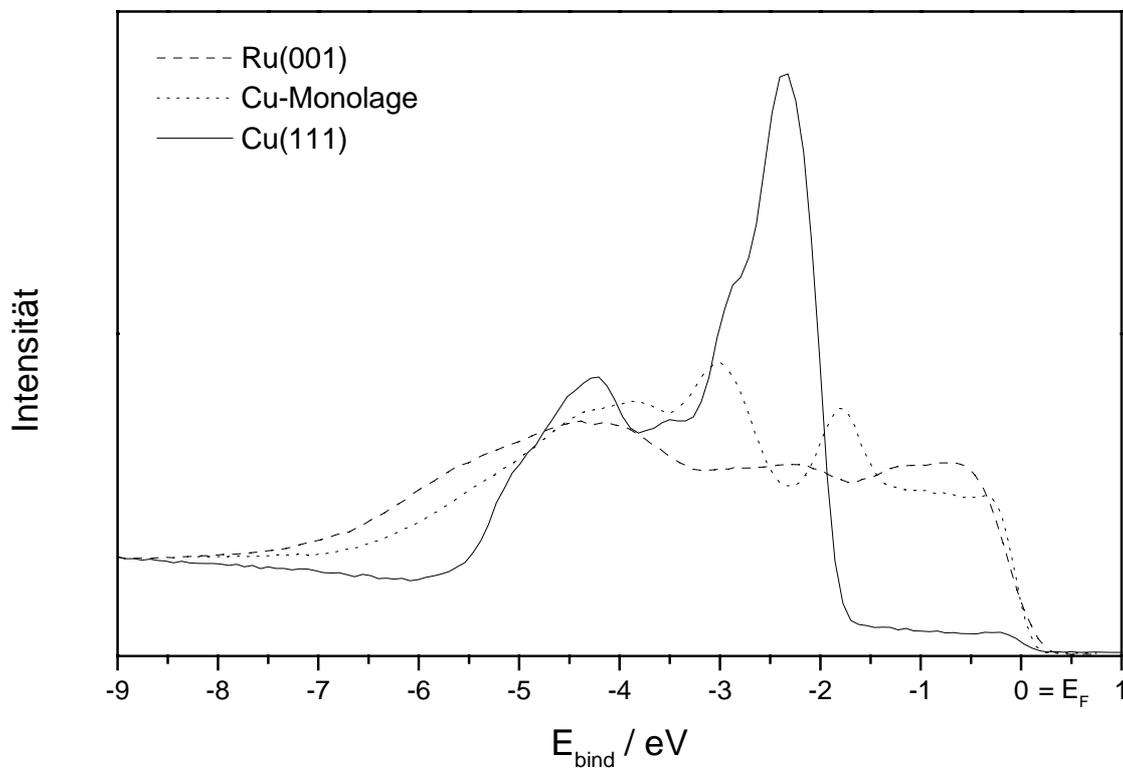


Abbildung 6-8: Winkelintegrierte UPS-Messung an Ru(001), der Cu-Monolage auf Ru(001) und der Cu(111)-Oberfläche bei einer Photonenenergie von 55 eV entlang der [110]-Azimuth [154].

Eine Trennung der beiden Effekte (Interface-Zustände und Gitterfehlpassung) ist nicht möglich. Deshalb ist auch denkbar, daß ein Einfluß der Interface-Zustände bis in die zweite Lage dafür verantwortlich ist, daß in der Bilage die Desorptionstemperatur vom CO noch um 23 K höher ist als zur Multilage. Theoretische Untersuchungen lassen jedoch annehmen, daß beide Effekte gleichermaßen Einfluß auf die elektronische Struktur der Oberfläche und damit die CO-Bindungsenergie nehmen [157].

## 6.3 Anfangshafffaktor

### 6.3.1 Energieabhängiger Anfangshafffaktor

Für die drei Oberflächen Ru(001), Cu-Monolage und Cu-Multilage auf Ru(001) wurde der Anfangshafffaktor  $S_0$  als Funktion der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der auftreffenden CO-Moleküle bestimmt. Die kinetische Energie wurde dabei im Bereich von 0,09 eV bis 0,38 eV variiert, indem man CO in Helium mit einem Seeding-Verhältnis CO:He zwischen 2:0 und 2:73 seedet. Eine weitere Erhöhung der kinetischen Energie des CO-Strahls auf maximal 2,0 eV kann durch eine Erhöhung der Düsentemperatur des 2:73 geseedeten CO-Strahls von Raumtemperatur auf 2000 K erzielt werden.  $S_0$  wurde jeweils über die Methode von King and Wells bestimmt.

In Abbildung 6-9 ist  $S_0(E_{\text{kin}})$  bei einer Substrattemperatur  $T_S = 85$  K für die reine Ru(001)-Oberfläche, die Cu-Monolage auf Ru(001) und die Cu-Multilage ( $\Theta_{\text{Cu}} > 40$  ML) dargestellt. Den größten Anfangshafffaktor für alle drei Oberflächen erhält man für die niedrigste Strahlenergie von 0,09 eV. Er beträgt 0,97 für die Cu-Monolage, 0,92 für Ru(001) und 0,87 für die Cu-Multilage. Frühere Messungen von Pfnür et. al. [165] ermittelten für  $S_0$  von CO auf der Ru(001)-Oberfläche einen Wert von 0,7.  $S_0$  wurde in diesen Messungen indirekt über die CO-induzierte Änderung der Austrittsarbeit bestimmt. Diese Methode ist deshalb mit einer höheren Meßunsicherheit als die direkte Methode von King and Wells behaftet. Mit zunehmender Translationsenergie beobachtet man einen kontinuierlichen Abfall von  $S_0$ . Dieser Verlauf ist ein Indiz für eine nicht-aktivierte Adsorption, d.h. das CO-Molekül muß keine Aktivierungsbarriere  $E_c$  überwinden, um auf der Oberfläche zu binden, bzw.  $E_c \ll E_{\text{kin,min}} = 0,09$  eV. Der Abfall ist für die Cu-Lagen wesentlich steiler als für die Ru(001)-Oberfläche. Für die höchste gemessene Translationsenergie ( $E_{\text{kin}} = 2$  eV) führt dies zu einem  $S_0$  von 0,56 für Ru(001), 0,14 für die Cu-Monolage und 0,07 für die Cu-Multilage. Für hohe Energien erhält man somit eine direkte Proportionalität von  $S_0$  und den CO-Desorptionstemperaturen von den jeweiligen Oberflächen bzw. auch mit den CO-Bindungsenergien. In der Tabelle 6-1 sind die Anfangshafffaktoren für kleine und große Translationsenergien den CO-Desorptionsteaks und den CO-Bindungsenergien gegenübergestellt.

Der kontinuierliche Abfall mit zunehmender Translationsenergie ist bereits für CO auf Ni(100) [158], Ni(111) [159] und Pt(111) [160] beobachtet worden. Es gibt nur wenige theoretische Berechnungen der Adsorptionskinetik von CO auf Metallen [161]. Die Ergebnisse dieser Berechnungen lassen keinen direkten Vergleich mit experimentell ermittelten

Haftfaktoren zu. Allerdings läßt sich das generelle Verhalten von  $S_0(E_{kin})$  in diesen Messungen auch in einem vereinfachten klassischen Bild verstehen [162, 163]:

$S_0$ (CO) ( $T_S = 85$ K)	$E(\text{CO}) =$ 0,09 eV	$E(\text{CO}) =$ 2,0 eV	TPD peak ( $\Theta = 0,1$ )	$E_B /$ (eV)
Ru(001)	0,92	0,58	490 K	1,66
Cu Monolage	0,97	0,14	240 K	0,74
Cu Multilage	0,87	0,07	168 K	0,52

Tabelle 6-1: Zusammenhang zwischen  $S_0$  und der Desorptionstemperatur bzw. der Bindungsenergie bei hoher und niedriger kinetischer Energie in bezug zur Bindungsenergie

Ein Molekül trifft mit einer kinetischen Energie  $E_{kin}$  auf eine Oberfläche auf. Es gewinnt durch die freiwerdende Bindungsenergie  $E_B$  zusätzlich Energie. Bei der Wechselwirkung mit dem repulsiven Anteil des Oberflächenpotentials hat es also eine Energie  $E_{tot} = E_B + E_{kin}$ . Man nimmt an, daß ein fester Anteil der Energie  $\Delta E_{tot} = \kappa \cdot E_{tot}$  (mit  $\kappa = \text{const}$ ) bei der Wechselwirkung mit der Oberfläche dissipiert. Das Molekül kann in diesem Bild nur dann auf der Oberfläche haften, wenn gilt:

$$E_{kin} < \Delta E_{tot} = \kappa \cdot (E_{kin} + E_B) \Rightarrow E_{kin} < \frac{\kappa \cdot E_B}{(1 - \kappa)} \quad (6-2)$$

Das Molekül muß also seine komplette Translationsenergie  $E_{kin}$  verlieren. Mit zunehmender Translationsenergie wird dies immer unwahrscheinlicher, und  $S_0$  nimmt ab.

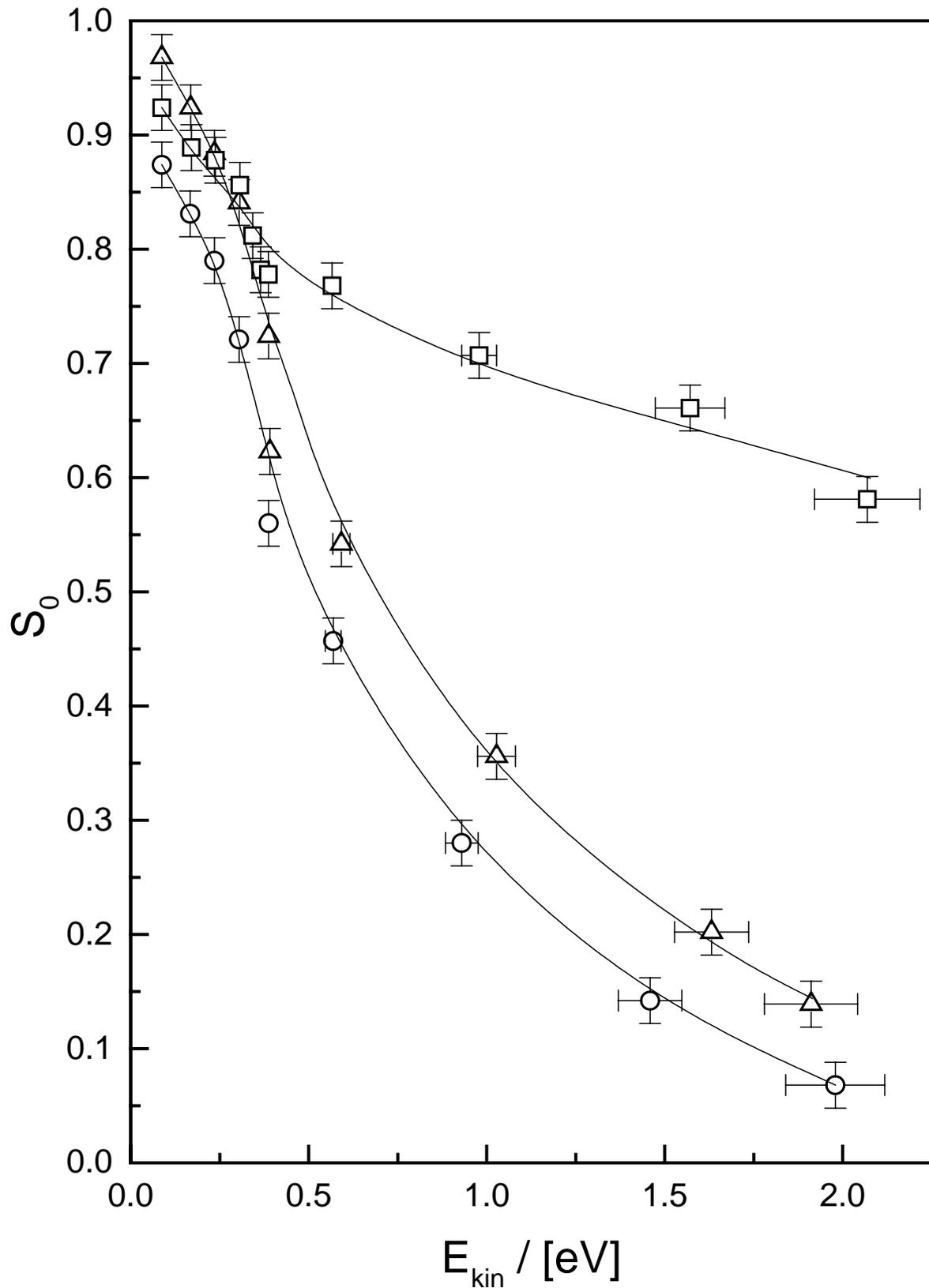


Abbildung 6-9: Anfangshaftfaktor  $S_0$  von CO ( $T_S = 85$  K) als Funktion der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der auftreffenden CO-Moleküle für Ru(001) ( $\square$ ), Cu-Monolage ( $\triangle$ ) und Cu-Multilage ( $\circ$ ). Die eingezeichneten Kurven sollen den generellen Verlauf von  $S_0(E_{kin})$  wiedergeben.

Dies erklärt auch für die Abnahme von  $S_0$  mit kleiner werdender Bindungsenergie  $E_B$ . Bei gleicher Translationsenergie muß ein um so größerer Anteil der Gesamtenergie dissipieren je kleiner die Bindungsenergie ist.

Damit kann also erklärt werden, daß die Abnahme von  $S_0$  mit zunehmender Translationsenergie für Ru(001) am schwächsten ist, und für die Cu-Multilage am stärksten. Die Cu-Monolage zeigt dementsprechend einen Abfall von  $S_0$ , der zwischen dem von Ru(001) und der Cu-Multilage liegt. Ein ähnliches Verhalten von  $S_0$  mit der Bindungsenergie ist für Methan, Ethan und Propan auf Pt(111) bekannt [164].

Für niedrige Translationsenergien ( $E_{\text{kin}} = 0,09 \text{ eV}$ ) stimmen die Werte für die Cu-Monolage nicht mehr mit der einfachen Modellvorstellung überein.  $S_0$  für die Cu-Multilage ist wie erwartet mit 0,87 kleiner als  $S_0$  von Ru(001) mit 0,92, der Wert von  $S_0$  für die Cu-Multilage ist mit 0,97 aber am größten, obwohl die Bindungsenergie von CO auf dem System Cu-Monolage/Ru(001) nur ungefähr halb so groß ist wie die Bindungsenergie von CO auf Ru(001). Dieses Verhalten ist ein Anzeichen dafür, daß der Energietransfer vom auftreffenden CO-Molekül zur Oberfläche auf dem Kupfer effizienter ist als auf dem Ruthenium. Im Rahmen des oben aufgestellten Modells heißt das, daß der für den Energieübertrag verantwortliche Faktor  $\kappa_{\text{Cu}} > \kappa_{\text{Ru}}$  ist. Innerhalb des „hard cube“-Modells ist dieses Verhalten zu erwarten. Nachdem das Massenverhältnis  $\mu_{\text{CO/Ru}} > \mu_{\text{CO/Cu}}$  ist, findet ein größerer Impulsübertrag von CO auf ein Kupferatom als auf ein Rutheniumatom statt.

Neben dem einfachen Einteilchen-Modell liefern auch andere Überlegungen ein konsistentes Bild dieser Meßergebnisse. Betrachtet man die Festkörpereigenschaften von Kupfer und Ruthenium, so ist die Debye-Temperatur von Kupfer ( $T_{\text{D,Cu}} = 343,8 \text{ K}$ ) niedriger als die Debye-Temperatur von Ruthenium ( $T_{\text{D,Cu}} = 426 \text{ K}$ ). Die Debye-Temperatur ist ein Maß dafür wie stark die Metallatome im Kristall gebunden sind. Je stärker die Bindung ist, desto größer ist die effektive Masse des Metallatoms beim Stoß mit einem auftreffenden CO-Molekül. Das heißt, daß der Rutheniumkristall eine größere effektive Masse beim Stoß des CO-Moleküls mit der Oberfläche aufweist als der Kupferkristall. Man kommt damit also zum gleichen Ergebnis wie im „hard cube“-Modell.

Man kann nun versuchen, den Verlauf von  $S_0$  in Abhängigkeit von der kinetischen Energie in einen funktionellen Zusammenhang mit den anderen für die Adsorption wichtigen Größen wie  $E_B$  und  $\kappa$  zu bringen. Einen ersten Ansatz liefert Ungleichung 6-2. Hier wird  $S_0(E_{\text{kin}})$  mit einer Stufenfunktion beschrieben, die bei einem Grenzwert  $E_{\text{kin, Grenz}}$  für  $S_0$  von 1 auf 0 abfällt. Dieser Verlauf entspricht also nur in sehr grober Näherung den Meßergebnissen.

Man kann sich jedoch folgende Abhängigkeiten herleiten:  $S_0$  soll direkt proportional zum Energietransfer-Koeffizienten  $\kappa_x$  und zum Verhältnis aus Bindungsenergie  $E_B$  zur Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  sein. Für die Grenzfälle soll gelten:

$$E_{\text{kin}} \ll E_B \quad \Rightarrow \quad S_0 \sim \kappa_x$$

$$E_{\text{kin}} \gg E_B \quad \Rightarrow \quad S_0 \sim \kappa_x / E_{\text{kin}}$$

Aus diesen Beziehungen kann Gleichung 6-2 abgeleitet werden:

$$S_{0,x} \sim \kappa_x \cdot \left( \frac{E_B}{E_B + E_{\text{kin}}} \right) \quad (\text{mit } x = \text{Ru, Cu}) \quad (6-3)$$

In Abbildung 6-10 wurden für  $E_B$  die experimentell ermittelten Werte eingesetzt.  $\kappa$  wurde so gewählt, daß der experimentelle Verlauf bei niedrigen Translationsenergien gut beschrieben wird.

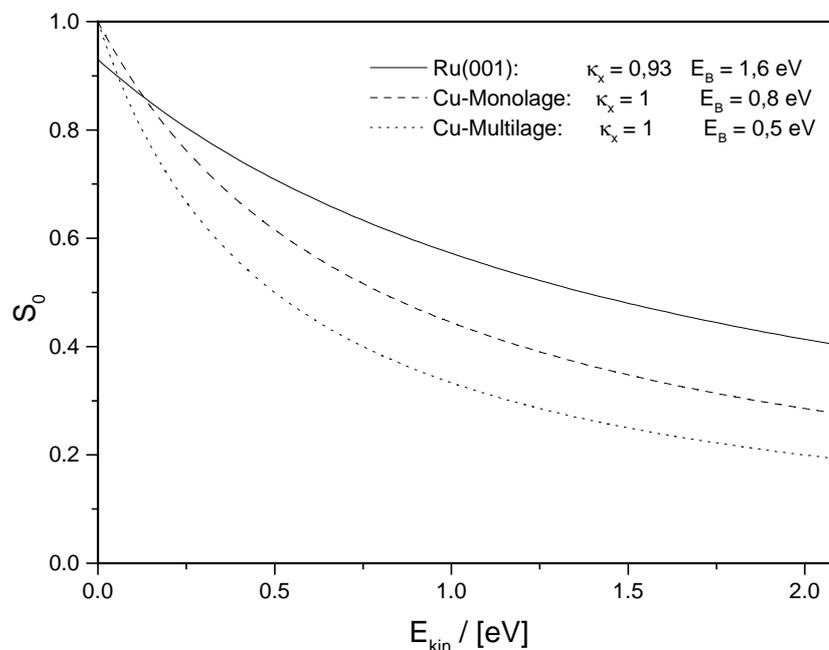


Abbildung 6-10: Haftfaktorverlauf wie er sich aus der Anwendung der im Diagramm angegebenen Werte auf Gleichung 6-3 als Funktion der kinetischen Energie ergibt.

Von der Tendenz ist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Verlauf von  $S_0(E_{kin})$  festzustellen. Der Abfall von  $S_0$  zu höheren Translationsenergien ist allerdings zu schwach. Daraus folgt, daß mit Gleichung 6-3 ein funktioneller Zusammenhang geschaffen wird, der zwar eine modellhafte Beschreibung des Systems möglich macht, aber keine physikalische Erklärung der Adsorptionskinetik leistet.

Einen anderen Ansatz, die experimentell ermittelten Daten in eine Formel zu fassen, liefert folgende Gleichung:

$$S_0 \sim \exp\left(-\frac{(1-\kappa_x) \cdot (E_B + E_{kin})}{E_B}\right) \quad (6-4)$$

Die Beschreibung von  $S_0$  findet hier Anlehnung an den Ratenkoeffizienten  $r$ , wie er für die theoretische Behandlung der TPD-Spektren verwendet wird (Gl. 4-1). Die Grundidee liegt darin begründet, daß das CO-Molekül nach der Reflexion am repulsiven Oberflächenpotential das attraktive Potential zum Substrat wieder überwinden muß, um in die Gasphase gestreut zu werden. Der Abfall des Haftfaktors verläuft exponentiell, wobei der Exponent durch das Verhältnis von vorhandener Energie nach der Reflexion am Oberflächenpotential ( $E_{tot} - \Delta E_{tot}$ ) zur Bindungsenergie  $E_B$  des CO-Moleküls gebildet wird.

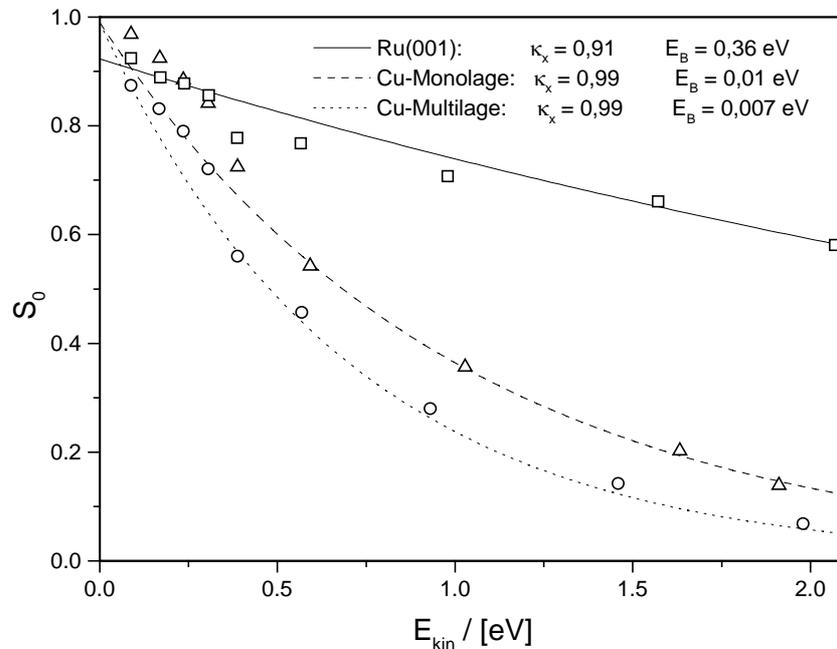


Abbildung 6-11: Haftfaktorverlauf, wie er sich aus der Anwendung der im Diagramm angegebenen Werte auf Gleichung 6-4 als Funktion der kinetischen Energie ergibt.

In Abbildung 6-11 wurden die Fitparameter  $\alpha$  und  $E_B$  so gewählt, daß die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen Werten und Fit-Kurve gegeben ist. Der Kurvenverlauf zeigt, daß die gemessenen Werte sehr gut durch die Gleichung 6-4 angepaßt werden können. Der physikalische Inhalt der Fitparameter bleibt jedoch auch hier offen. Die Fitparameter liefern von der Tendenz her richtige Ergebnisse.  $E_B$  stimmt jedoch quantitativ nicht mit den experimentell ermittelten Bindungsenergien von CO zur Oberfläche überein. Insbesondere die Werte für die Cu-Schichten sind um mehr als eine Größenordnung zu klein.

Für eine angemessene quantitative Beschreibung ist auch hier ein wesentlich differenzierterer theoretischer Ansatz notwendig. Um aber den generellen Verlauf von  $S_0(E_{kin})$  darzustellen und damit ein Grundverständnis für die Adsorptionskinetik zu erlangen, sind diese Modelle sehr wohl geeignet.

### 6.3.2 Einfluß von Clustern auf den Anfangshafffaktor

Der experimentell ermittelte Anfangshafffaktor zeigt auf allen drei Oberflächen einen Einbruch im Bereich von 0,3 - 0,6 eV, der nicht durch die hier vorgestellten Modelle erklärt werden kann. In Abbildung 6-12 wurde dieser Energiebereich nochmals für die Ru(001)-Oberfläche herausvergrößert, um den Verlauf der Meßdaten darzustellen, die sich in diesem Bereich weder durch einen linearen noch durch einen exponentiellen Abfall des Haftfaktors beschreiben lassen.

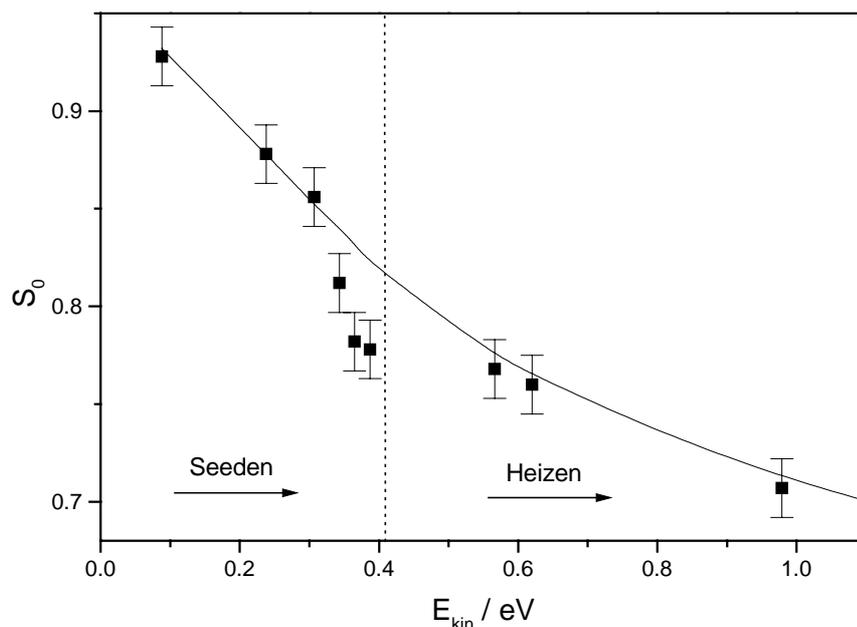


Abbildung 6-12: Meßwerte für  $S_0$  von CO auf Ru(001) mit Fehlerbalken im Vergleich zu einem kontinuierlich abfallenden Verlauf (durchgezogene Linie)

Die Abnahme von  $S_0$  wird von 0,3 eV hin zu 0,4 eV immer stärker, um dann von 0,4 eV nach 0,6 eV wieder einen Wert anzunehmen, der sich einer kontinuierlich abfallenden Kurve über den gesamten Energiebereich anpaßt. Da dieser Effekt unabhängig an allen drei Oberflächen bei der gleichen kinetischen Energie auftritt, liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um ein Apparateneffekt des Molekularstrahls handelt ist. Bis zur Energie, bei der der Abfall von  $S_0$  am größten ist (0,38 eV), nimmt die Energie durch Erhöhung des Seeding-Verhältnisses zu. Sobald die Energie bei konstantem Seeding-Verhältnis durch Heizen der Düse weiter erhöht wird ( $E_{\text{kin}} > 0,4$  eV), wird der Abfall des Haftfaktors wieder flacher und geht bei  $E_{\text{kin}} = 0,6$  eV in den kontinuierlich abfallenden Verlauf über.

Eine erste Vermutung war, daß sich bei Erhöhung des Seeding-Verhältnisses die Divergenz des Strahls und damit der Strahldurchmesser an der Probe derart vergrößert, daß ein Teil des Molekularstrahls nicht mehr auf die Probe trifft. Dies würde in einem nur scheinbar kleineren Haftfaktor resultieren. Durch Anfangshaftfaktormessungen bei gleichen Strahlparametern aber verschiedenen Blendendurchmesser konnte keine Veränderung von  $S_0$  gemessen werden. Kontrollmessungen zeigten auch, daß in direkten Flugzeitmessungen keine seitlich die Probe passierenden CO-Moleküle nachgewiesen werden konnten. Diese Erklärung kann damit verworfen werden.

Eine zweite Vermutung beruhte darauf, daß die Paralleltemperatur im Strahl Einfluß auf den Haftfaktor hat. Gleichzeitig mit dem Seeding-Verhältnis steigt auch die Monochromatizität des CO-Strahls und damit sinkt die Paralleltemperatur  $T_{\parallel}$  bis auf 7 K (vgl. Abb. 6-13). Erst wenn die Translationsenergie durch das Heizen der Düse erhöht wird steigt  $T_{\parallel}$  wieder an.

Die Rotationsfreiheitsgrade für CO frieren zwischen 30 K und 1 K vollständig aus (vgl. Abb. 3-2). Dementsprechend könnte der überproportionale Abfall von  $S_0$  hin zu 0,4 eV durch ein Ausfrieren der Rotationsfreiheitsgrade begründet sein. Es gibt theoretische Modelle, die für Wasserstoff eine Änderung des Haftfaktors als Funktion der Rotationsenergie im Molekül prognostizieren („dynamical steering“) [194]. Auch für CO auf Cu(111) wurde eine solche Abhängigkeit berechnet [161]. Die Simulationen sagen jedoch aus, daß mit abnehmender Rotationsenergie der Haftfaktor zunimmt. Diese Aussage steht also im Gegensatz zu der beobachteten überproportionalen Abnahme von  $S_0$  hin zu Strahlparametern mit minimaler Rotationsenergie. Deshalb ist es unwahrscheinlich, daß dieser Effekt tatsächlich auf die Abnahme der Rotationsenergie zurückzuführen ist.

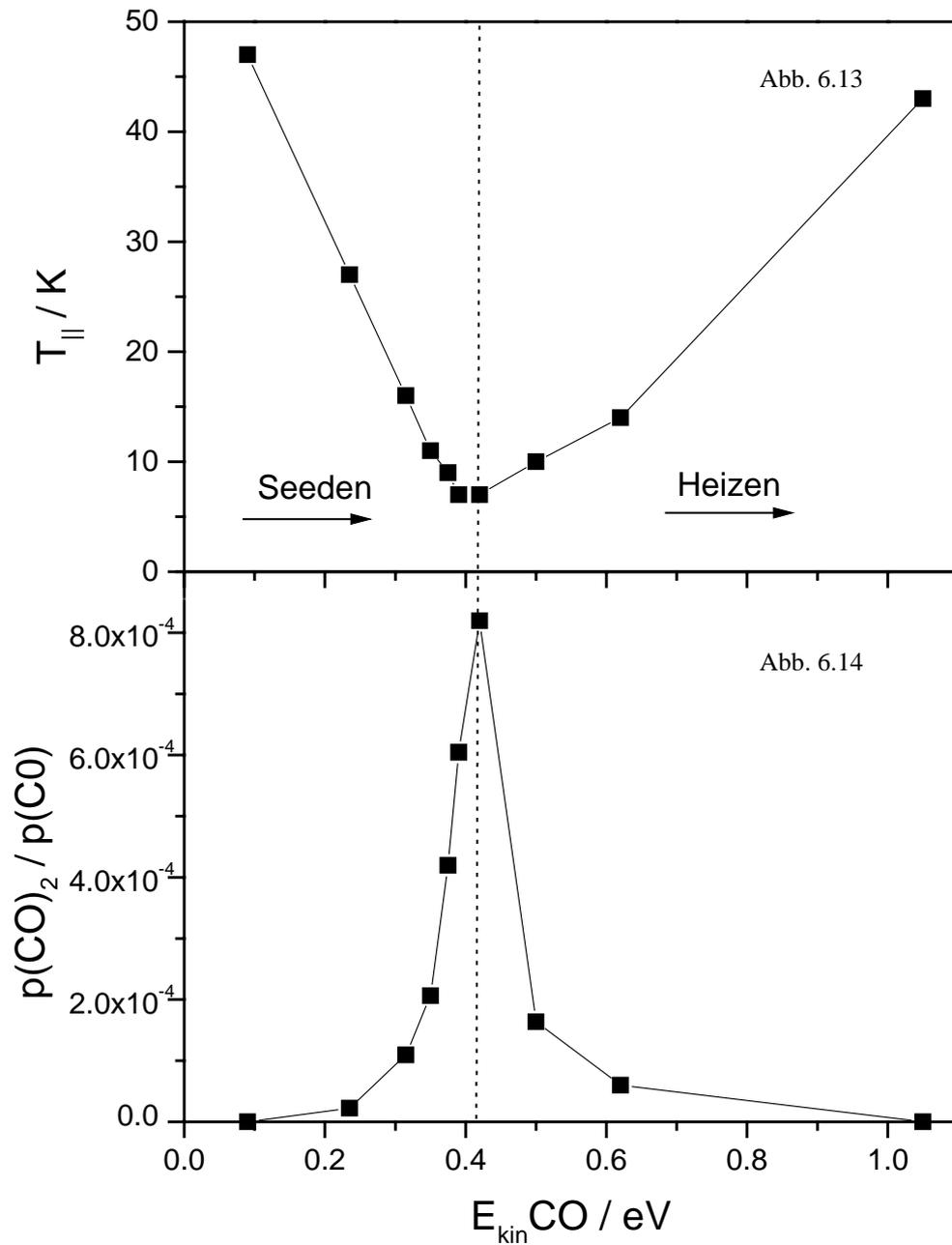


Abbildung 6-13:  $T_{||}$  als Funktion der kinetischen Energie der CO-Moleküle in den Messungen von  $S_0$ .

Abbildung 6-14: Im QMS detektiertes Verhältnis von  $(CO)_2/CO$  bestimmt aus den Flächen unter den Flugzeitspektren für  $m = 56$  u und  $m = 28$  u.

Mit der Abnahme der Paralleltemperatur steigt jedoch auch die Wahrscheinlichkeit, daß sich CO-Cluster im Strahl bilden. Um die Clusterbildung im Strahl zu untersuchen, wurde unter den für die jeweiligen Translationsenergien gegebenen Strahlbedingungen Flugzeitspektren für die Massen  $m = 28$  u,  $56$  u und  $84$  u, also für Vielfache von  $m_{CO}$ , aufgenommen. Für

$m_{3,CO} = 84$  u konnte nur für die niedrigste Paralleltemperatur ein schwaches Flugzeitsignal gemessen werden.

Die Masse  $m_{2,CO} = 56$  u konnte jedoch über einen weiten Energiebereich durch Flugzeitspektren nachgewiesen werden. Die Energiebreite der  $m_{2,CO}$ -Flugzeitspektren ist in der Größenordnung der Energiebreite der Flugzeitspektren von  $m_{CO}$ . Das Maximum der Flugzeitspektren ist im Mittel um  $18\mu s$  zu längeren Flugzeiten verschoben. Das entspricht der längeren Driftzeit der Masse 56 im massenselektiven Element des Massenspektrometers (s. Kap. 2.5.2). Um Information über den Verlauf der Clusterbildung als Funktion der Strahlparameter zu erhalten, wurde über die Flugzeitspektren integriert. Da der Fluß im Molekularstrahl bei unterschiedlichen Translationsenergien variiert, wurde das Verhältnis aus den integrierten Flugzeitspektren von  $m_{2,CO}$  zu  $m_{CO}$  gebildet. In Abbildung 6-14 ist der Verlauf dieses Verhältnisses dargestellt. Man beobachtet eine Clusterbildung, die bei kleinen Energien kontinuierlich zunimmt, und nach einem Maximum bei ca. 0,42 eV wieder gegen Null geht.

Vergleicht man mit Abbildung 6-13, so findet Clusterbildung bei  $T_{\parallel} < 40$  K statt und nimmt zu tieferen Temperaturen  $T_{\parallel}$  zu. Arbeiten von Hagen gehen auf die Randbedingungen für die Entstehung von Clustern in Molekularstrahlen ein [166, 167]. Neben der Düsentemperatur ist der Durchmesser und die Form der Düse sowie die Teilchendichte bzw. Fluß durch die Düse ein entscheidender Faktor für Clusterbildung. Das Seeden von Helium in CO fördert die Clusterbildung, da die bei der Clusterbildung freiwerdende Kondensationsenergie auf die Heliumatome übertragen werden kann [168].

Aus der Messung des Verhältnisses von  $m_{2,CO}$  zu  $m_{CO}$  kann eine qualitative Zu- bzw. Abnahme der Cluster geschlossen werden. Es ist jedoch nicht möglich, den Anteil der Cluster im Strahl quantitativ zu bestimmen. Wenn die Cluster im Formationsraum durch Elektronenbeschuß (ca. 70 eV) ionisiert werden, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß sie in ihre Konstituenten verdampfen. Dementsprechend kann der in Abbildung 6-15 ermittelte maximale Anteil von 0,25 % für einen Fluß von 20 sccm CO durch die Düse bei Raumtemperatur, wobei hier nicht mit Helium geseedet wurde, nur als untere Grenze angesehen werden. Um die Empfindlichkeit der Clusterbildung auf die Düsentemperatur zu testen wurde für den Fluß von 20 sccm die Düsentemperatur sukzessive erhöht. Ab einer Düsentemperatur  $T_D = 300^{\circ}C$  kann keine Clusterbildung mehr nachgewiesen werden. Es wurde der Fluß von CO-Molekülen durch die Düsenöffnung für eine Düsentemperatur von  $22^{\circ}C$  und  $300^{\circ}C$  jeweils zwischen 2 sccm und 20 sccm variiert. Der Anfangshafffaktor  $S_0$  wurde bei den verschiedenen Flüssen bestimmt und das Verhältnis von  $S_0$  im Vergleich zu  $S_0$  bei 2 sccm berechnet.

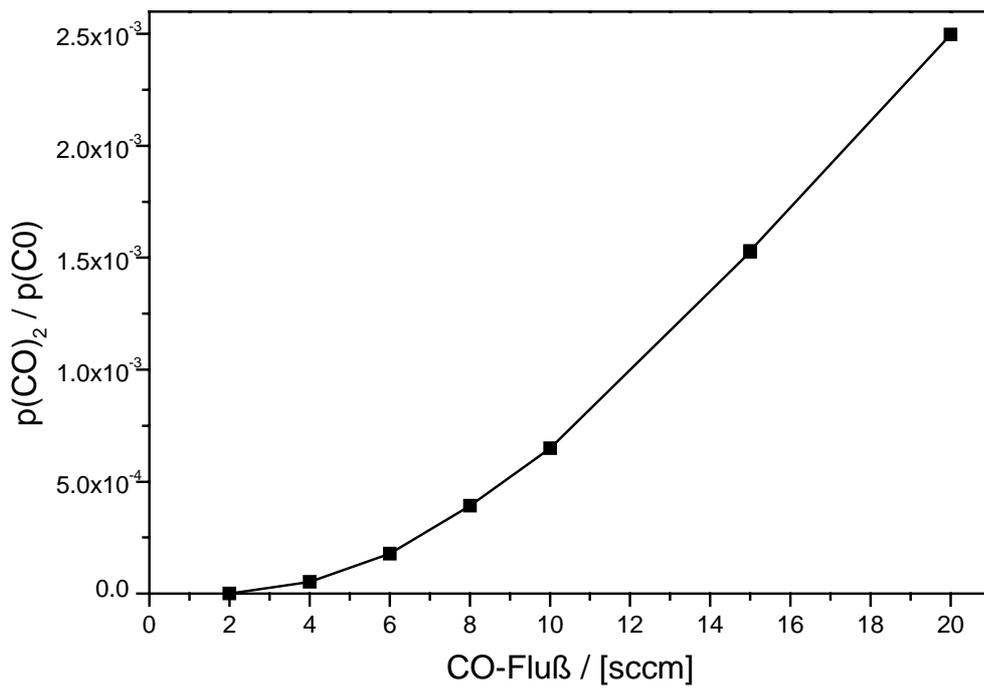


Abbildung 6-15: Zunahme des Clusteranteils bei steigendem CO-Fluß, ungesedert ( $T_D = 23^\circ\text{C}$ ).

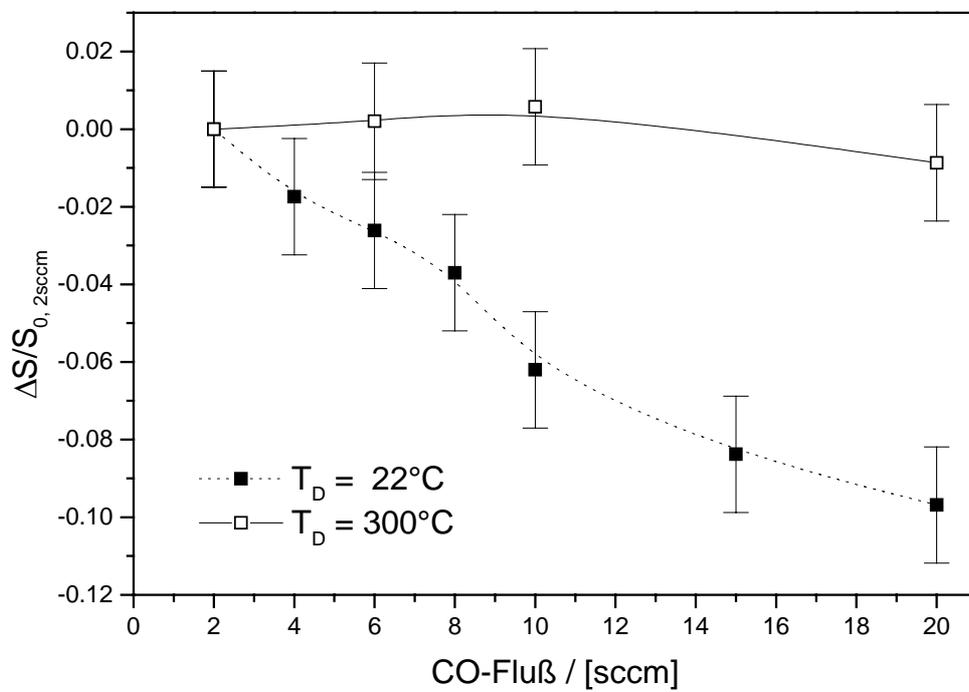


Abbildung 6-16: Abnahme von  $S_0$  im Vergleich zu  $S_0$  bei 2 sccm in Abhängigkeit vom CO-Fluß bei einer Düsentemperatur von  $22^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ .

In Abbildung 6-16 erkennt man, daß bei  $T_D = 22^\circ\text{C}$  der Haftfaktor mit dem CO-Fluß fällt. Bei einem CO-Fluß von 20 sccm ist  $S_0$  10% niedriger als bei einem CO-Fluß von 2 sccm. Wird die gleiche Messung bei  $T_D = 300^\circ\text{C}$  wiederholt, so bleibt der Haftfaktor über den gesamten Flußbereich innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Während bei  $300^\circ\text{C}$  keine Clusterbildung im Bereich bis 20 sccm vorhanden ist, nimmt die Anteil der Cluster bei  $T_D = 22^\circ\text{C}$  kontinuierlich mit dem Fluß zu. Damit kann ein klarer Zusammenhang zwischen Clusterbildung im Strahl und Abnahme des Anfangshafffaktors hergestellt werden.

Eine Abschätzung darüber zu geben, wie hoch der Anteil der Cluster im Strahl ist und wie sich der Anfangshafffaktor von Clustern  $S_{0,\text{Cluster}}$  auf der Oberfläche verhält, ist nur mit Einschränkungen möglich. Der Anteil an Molekülen  $n$ , die in Clustern gebunden sind, und der Anfangshafffaktor der Cluster  $S_{0,\text{Cluster}}$  gehen wie folgt in den Gesamtanfangshafffaktor  $S_{0,\text{ges}}$  ein:

$$S_{0,\text{ges}} = n \cdot S_{0,\text{Cluster}} + (1 - n) \cdot S_{0,\text{CO}} \quad (6-5)$$

Bei einem CO-Fluß von 20 sccm und  $T_D = 22^\circ\text{C}$  wird  $S_{0,\text{ges}}$  auf Ru(001) zu 0,83 bestimmt. Bei einem CO-Fluß von 2 sccm und  $T_D = 22^\circ\text{C}$  wird  $S_{0,\text{ges}}$  auf Ru(001) zu 0,92. Die Translationsenergie der auftreffenden CO-Moleküle ist in beiden Fällen identisch. Da im letzteren Fall keine Cluster nachgewiesen wurden, kann man davon ausgehen, daß  $S_{0,\text{CO}} = S_{0,2\text{ sccm}} = 0,92$  ist. Mit der Annahme, daß  $S_{0,\text{Cluster}} = 0$  ist, kann  $n$  unter den Randbedingungen (CO-Fluß = 20 sccm,  $T_D = 22^\circ\text{C}$ ), zu 10% bestimmt werden. Dabei handelt es sich jedoch um eine untere Grenze für  $n$ , da anzunehmen ist, daß  $S_{0,\text{Cluster}}$  von Null verschieden ist.

Auf der anderen Seite ist ein entscheidend höherer Anteil an CO-Clustern und damit auch ein stark von Null verschiedenes  $S_{0,\text{Cluster}}$  nicht anzunehmen, da sich der Clusteranteil mit dem Fluß im Bereich bis 20 sccm noch annähernd quadratisch erhöht (vgl. Abb. 6-15). Hätte man einen Clusteranteil nahe 100%, so sollte der Anstieg des Clusteranteils bereits vor einem Fluß von 20 sccm in Sättigung gehen. Mit dieser Schlußfolgerung ist gleichzeitig verbunden, daß  $S_{0,\text{Cluster}} \ll S_{0,\text{CO}}$ , damit auch ein geringer Anteil an Clustern  $S_{0,\text{ges}}$  um 10% reduziert.

Abschließend kann gesagt werden, daß der Einbruch von  $S_0$  in den energieabhängigen Anfangshafffaktormessungen (vgl. Abb. 6-9 bzw. 6-12) bei 0,4 eV auf Clusterbildung im Strahl zurückzuführen ist. Der Anteil der Cluster im Strahl ist unter anderem abhängig von  $T_{\parallel}$ ,  $T_D$  und der Teilchendichte bzw. CO-Fluß in der Düse. Der Anfangshafffaktor der Cluster ist signifikant geringer als der Anfangshafffaktor der CO-Moleküle.

### 6.3.3 Temperaturabhängiger Anfangshafteffaktor

In Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur wurde der Anfangshafteffaktor  $S_0$  für Ru(001), Cu-Monolage und Cu-Multilage bei Translationsenergien von 0,09 eV bis 2,0 eV bestimmt. Eine grundsätzliche Beobachtung auf allen drei Oberflächen und bei allen gemessenen Translationsenergien ist, daß  $S_0$  für zunehmende Oberflächentemperatur abnimmt. Die Abnahme von  $S_0$  ist jedoch sehr schwach und bewegt sich im Rahmen des Fehlers von  $S_0$  selbst. In Abbildung 6-17 ist die Differenz von  $S_0$  bei  $T = 85$  K und der entsprechend höchsten Temperatur, bei der die Bestimmung des Haftfaktors mit der Methode von King and Wells noch sinnvoll ist ( $T_{\max}(\text{Ru}(001)) = 390$  K,  $T_{\max}(\text{Cu-Monolage}) = 180$  K,  $T_{\max}(\text{Cu-Multilage}) = 130$  K), dargestellt. Der Fehler der Meßwerte beträgt jeweils  $\pm 0,02$ . Für die Ru(001)-Oberfläche, bei der der Temperaturbereich für die Bestimmung von  $\Delta S_0$  am größten ist, wurden auch die größten Unterschiede in  $S_0$  bestimmt. Die Abnahme von  $S_0$  beträgt gemittelt über alle Translationsenergien 0,03. Es fällt jedoch auf, daß die Abnahme bei  $E_{\text{kin}} = 0,4$  eV maximal ist. Das kann bedeuten, daß die Temperaturabhängigkeit bei der Adsorption von Clustern eine wichtige Rolle spielt. Auch für die Cu-Monolage und die Cu-Multilage ist eine Tendenz zu abfallenden Anfangshafteffaktoren zu erkennen. Die Abnahmen bewegen sich aber außer bei 0,4 eV im Bereich von  $\pm 0,01$ , also innerhalb der Fehlergrenzen für die Bestimmung von  $\Delta S_0$ .

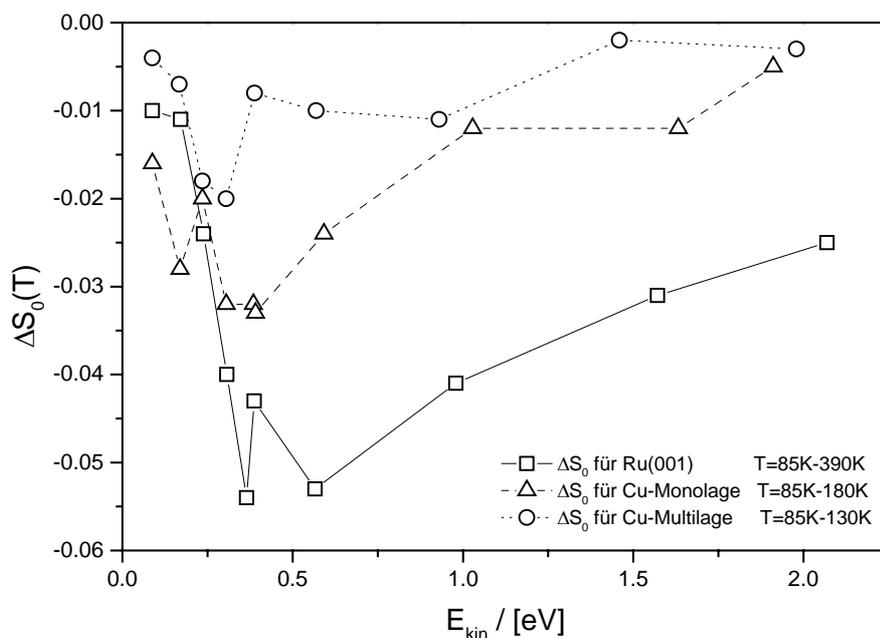


Abbildung 6-17:  $\Delta S_0(T)$  von CO als Funktion der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der auftreffenden CO-Moleküle für Ru(001) ( $\square$ ), Cu-Monolage ( $\Delta$ ) und Cu-Multilage ( $\circ$ ).

Die schwache Temperaturabhängigkeit von  $S_0$  zeigt, daß ein Energietransfer von der Oberfläche zum CO-Molekül für die Akkommodation eine untergeordnete Rolle spielt. Betrachtet man den temperaturabhängigen Anfangshaftfaktor im Rahmen des Precursormodells (vgl. Kap. 5.2), so bedeutet ein mit der Temperatur fallendes  $S_0$ , daß die Energiebarriere  $E_C$  bezogen auf das Energieniveau eines Gasteilchens im Vakuum kleiner Null ist.  $E_C$  wird mit Gleichung 5-6 definiert. Aus der „transition state theory“ (vgl. Kap. 4.2.1) folgt, daß das Verhältnis der Präexponentialfaktoren  $v_d/v_c$  aus dem Verhältnis der Zustandssummen der Übergangszustände von Desorption und Adsorption resultiert. Da die Desorption einem Übergang eines in seinen Freiheitsgraden eingeschränkten Precursormoleküls in ein freies Gasphasen-Molekül entspricht, wohingegen die Chemisorption einem Übergang in einen Zustand höherer Ordnung entspricht, folgt, daß  $v_d$  größer ist als  $v_c$ . Physikalisch sinnvolle Werte für  $v_d/v_c$  bewegen sich zwischen 5 und 50 [D'Ev87]. Setzt man in Gleichung 5-6 den gemessenen Haftfaktorunterschied für Ru(001) mit  $\Delta S_{0, 85\text{ K} \leftrightarrow 390\text{ K}} = 0,03$  ein, so erhält man  $E_C \approx -3$  meV bzw.  $-7$  meV (mit  $v_d/v_c = 5$  bzw. 50).  $E_C$  ist somit sehr klein im Vergleich zu  $E_{\text{kin}}$  und  $E_b$  und damit physikalisch kaum relevant für den Adsorptionsverlauf.

Es gibt kontroverse Meinungen über die Existenz eines intrinsischen Precursorzustandes. Insbesondere auch die Messungen der Temperaturabhängigkeit für die hier untersuchten Systeme liefern nur schwache Hinweise auf einen solchen Zustand. Abschätzungen von D'Evelyn haben gezeigt, daß die Lebensdauer eines Moleküls in einem schwach gebundenen Precursorzustand nicht ausreicht, um auf der Oberfläche zu thermalisieren [D'Ev87]. Dies macht die Existenz eines intrinsischen Precursorzustands bzw. die Relevanz für das Adsorptionsverhalten fraglich.

Auf der anderen Seite basierte die Diskussion der Ergebnisse auf dem Modell eines eindimensionalen Reaktionspfades (Abb. 5-2). Gerade für Moleküle mit mehreren inneren Freiheitsgraden werden jedoch die Reaktionspfade zur Adsorption multidimensional. Im Rahmen einer solchen Diskussion kann die Einführung eines intrinsischen Precursorzustands wieder sinnvoll sein. Diese Zustände experimentell zu erfassen ist mit Haftaktormessungen nur bedingt möglich. Eine Kombination von Molekularstrahltechnik und XPS-Messungen könnte jedoch solche Übergangszustände in situ auf der Oberfläche aufgrund ihrer modifizierten elektronischen Struktur identifizieren.

### 6.3.4 Morphologie-abhängiger Anfangshaftefaktor

Für eine Strahlenergie von 0,09 eV wurde der Anfangshaftefaktor  $S_0$  in Abhängigkeit von der Kupferbedeckung in einem weiten Bereich von 0-45 Monolagen (ML) bestimmt. Dabei wurden zwei Messungen für jede Schicht durchgeführt. Eine Messung erfolgte direkt nach dem Aufdampfen der Schicht bei 85 K Substrattemperatur, die zweite Messung nach dem Annealen bei 900 K. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-18 dargestellt.

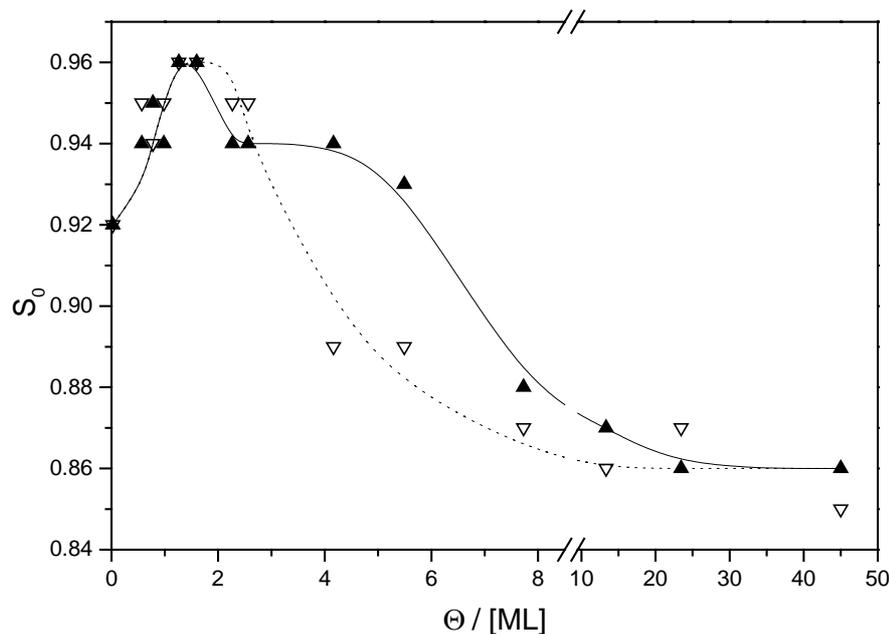


Abbildung 6-18:  $S_0$  von CO als Funktion der Kupferbedeckung auf Ru(001) ( $T_s = 85$  K,  $E_{kin} = 0,09$  eV). Die offenen Dreiecke ( $\nabla$ ) stehen für Cu-Schichten, die bei  $T_s = 85$  K gewachsen wurden. Die geschlossenen Dreiecke ( $\blacktriangle$ ) stehen für die Cu-Schichten, nachdem sie bei 900 K getempert wurden.

Für die bei 900 K getemperte Schicht ( $\blacktriangle$ ) wächst  $S_0$  mit zunehmender Kupferbedeckung und erreicht ein Maximum von 0,96 bei ungefähr 1,3 ML. Im Bereich von 0 bis 1,3 ML wächst Kupfer in 2-dimensionalen Inseln auf der Rutheniumoberfläche. Der kontinuierliche Anstieg von  $S_0$  entspricht also einem Übergang von  $S_{0,Ru(001)} = 0,92$  nach  $S_{0,Cu-Monolage} = 0,97^a$ . Die geschlossene Monolage wird erst bei nominell 1,3 ML Cu erreicht, weil bei oben genannter Schichtpräparation nur in erster Näherung ein 2-D-Inselwachstum vorliegt. Die CO-TPD-Spektren von den getemperten Cu-Schichten im Submonolagenbereich weisen jedoch auch

<sup>a</sup> Das Maximum von 0,96 liegt innerhalb der Fehlergrenzen ( $\pm 0,02$ ) für  $S_0$ .

darauf hin, daß ein Wachstum in 2-D-Insel vorliegt (vgl. Abb. 6-19). Für die reine Ru(001)-Oberfläche erhält man das charakteristische CO-TPD dieser Oberfläche [142] und für 1 ML Kupfer das entsprechende CO-TPD der Kupfermonolage [17]. Für alle Kupferbedeckungen zwischen 0 und 1 ML nehmen die CO-Desorptionspeaks von der Ru-Oberfläche annähernd proportional mit der Cu-Bedeckung ab, wobei sich ihre Form nur unwesentlich ändert, und die CO-Desorptionspeaks von der Cu-Monolage nehmen entsprechend zu. Ein kleiner zusätzlicher Desorptionspeak bei ca. 300 K wird der Desorption von den Inselrändern zugeordnet.

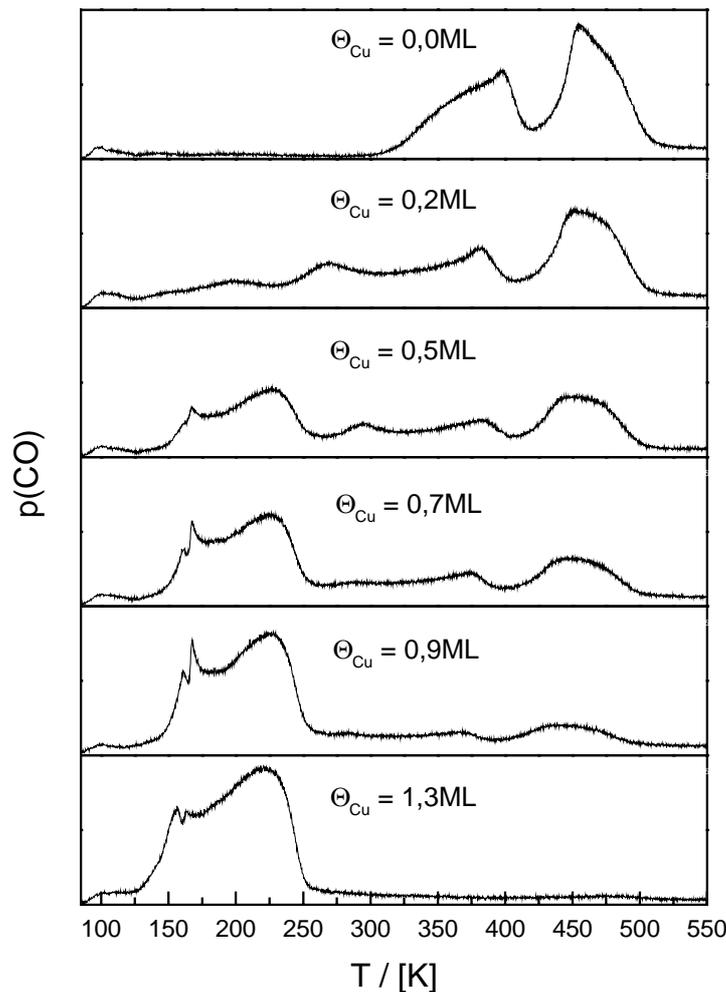


Abbildung 6-19: CO-TPD-Spektren von auf 900 K getemperten Cu-Schichten für Cu-Bedeckungen im Submonolagenbereich ( $\beta = 5 \text{ K/s}$ ).

Für höhere Bedeckungen fällt  $S_0$  wieder und erreicht bei einer Bedeckung von nominell 2,5 ML ein Plateau von 0,94. Dieser Wert kann dem Anfangshafffaktor der Cu-Bilage zugeordnet werden. Er bleibt bis zu einer nominellen Cu-Bedeckung von 4 ML annähernd konstant, um sich dann bei einer Cu-Bedeckung von mehr als 25 ML asymptotisch einem

Anfangshafthfaktor von 0,86 anzunähern. Dieser Anfangshafthfaktor entspricht innerhalb der Fehlergrenzen dem Anfangshafthfaktor von CO auf der Cu(111)-Oberfläche. Es ist also eine hohe Cu-Bedeckung notwendig, damit sich die Cu(111)-Oberfläche ausbilden kann.

Die beobachtete Abhängigkeit ist in guter Übereinstimmung mit dem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus, wie er auf der Basis von STM-Messungen vorgeschlagen wurde [14]. Mono- und Bilage wachsen Lage für Lage. Hier ergeben sich bei den nominellen Bedeckungen von einer und zwei Monolagen die charakteristischen Hafthfaktoren. Für höhere Bedeckungen dominiert dreidimensionales Wachstum. Es ist also erheblich mehr als nur eine nominelle Monolage notwendig, um die Bilage vollständig zu begraben. Deshalb fällt  $S_0$  nur langsam auf den für die Cu(111)-Oberfläche charakteristischen Anfangshafthfaktor.

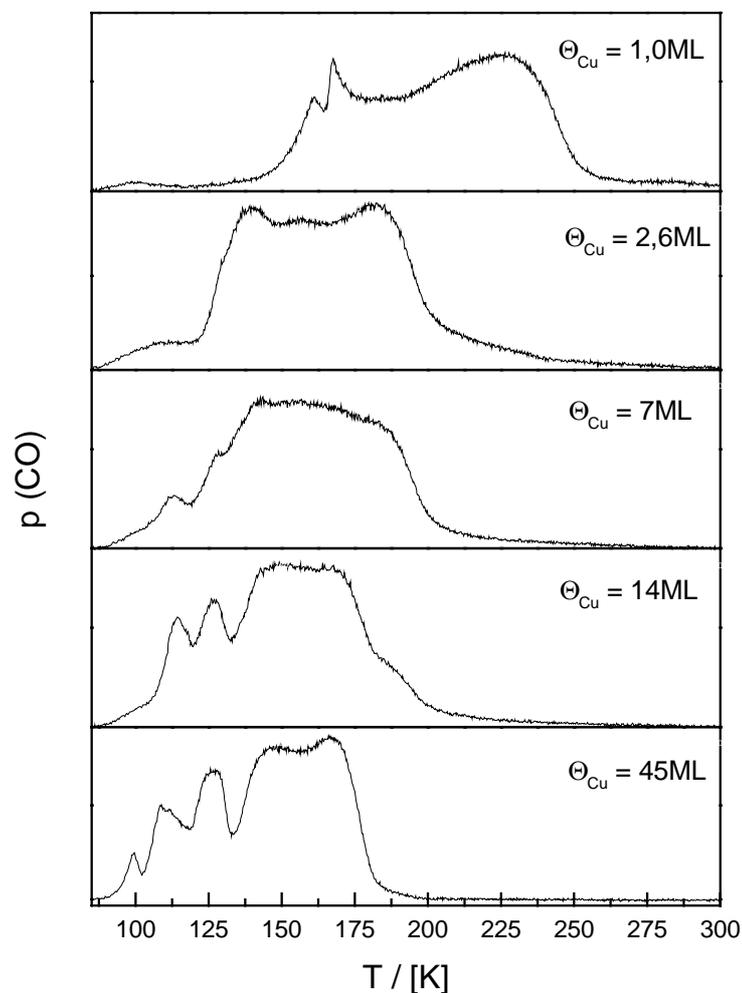


Abbildung 6-20: CO-TPD-Spektren von den getemperten Cu-Schichten von 1 ML bis 45 ML ( $\beta = 2 \text{ K/s}$ ).

Ein damit konsistentes Ergebnis liefert auch die Auswertung der CO-TPD-Spektren (vgl. Abb. 6-20). Bei einer nominellen Cu-Bedeckung von  $\Theta_{Cu} = 2,6 \text{ ML}$  ist das Monolagen-

Desorptionsspektrum nicht mehr identifizierbar. Es läßt sich jedoch auch noch keine Multilagen-desorption erkennen. Das CO-Desorptionsspektrum besteht aus drei Peaks, die der Desorption aus der Bilage zugeordnet werden können. Der Übergang vom Bilagen- zum Multilagen-CO-Desorptionsverhalten findet erst bei höheren Cu-Bedeckungen statt. Bei 14 ML dominieren zwar bereits die Desorptionszustände der Cu(111)-Oberfläche, aber erst bei 45 ML Kupfer entspricht das CO-TPD dem CO-TPD-Spektrum, wie es aus Literaturdaten von der Cu(111)-Oberfläche bekannt ist [169].

In Abbildung 6-18 ist neben den getemperten Schichten auch der Verlauf des Haftfaktors für die ungetemperten Cu-Schichten aufgetragen. Interessanterweise findet hier ein direkter Übergang vom Monolagen- $S_0$  zum Multilagen- $S_0$  statt. Dieser Vergleich zeigt, daß sich die thermodynamisch günstigste Oberflächenstruktur nur ausbilden kann, wenn zu genügend hoher Temperatur getempert wird. Nachdem auch die ungetemperte Schicht kurzzeitig bis 600 K geheizt wurde, um CO zu desorbieren, kann abgeschätzt werden, daß eine signifikante Diffusion der Cu-Atome erst zwischen 600 K und 900 K einsetzt.

## 6.4 Bedeckungsabhängiger Haftfaktor

Bei der Chemisorption von CO auf Metallen dominiert die vertikale Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche. Die laterale Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen ist normalerweise wesentlich kleiner. Trotzdem spielt gerade die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften der Adsorbatschicht, insbesondere bei hohen Bedeckungen. So haben laterale Wechselwirkungen nicht nur Auswirkungen auf die Adsorbatstruktur, sondern auch auf die Adsorptionskinetik auf den jeweiligen Oberflächen.

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich der Haftfaktor von CO auf Ru(001), der Cu-Monolage und der Cu-Multilage als Funktion der CO-Vorbedeckung verhält. Der Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors  $S_\Theta$  wird auf der Basis des Precursormodells interpretiert (vgl. Kap. 5.2). Messungen von  $S_\Theta$  bei verschiedenen Oberflächentemperaturen  $T_S$  und bei verschiedenen Translationsenergien  $E_{kin}$  der CO-Moleküle geben dabei Aufschluß über den Adsorptionsmechanismus auf der Oberfläche. Um den Einfluß unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften der drei Systeme, wie Morphologie und elektronische Struktur, auf die Adsorptionskinetik der CO-Moleküle zu untersuchen, wird ein Vergleich von  $S_\Theta$  auf den drei Oberflächen angestellt.

## 6.4.1 Bedeckungsabhängiger Haftfaktor von CO auf Ru(001)

### 6.4.1.1 Adsorbatstruktur von CO auf Ru(001)

Das Adsorbatsystem CO/Ru(001) wurde bereits in verschiedenen Arbeiten untersucht. Die für die Adsorptions- und Streumessungen relevanten Ergebnisse werden im folgenden beschrieben: Das CO-Molekül ist über das Kohlenstoffende am Rutheniumkristall gebunden [Tho8]. Die Molekülachse steht senkrecht zur Oberfläche. Variiert man die CO-Bedeckung  $\Theta^*$ , so kommt es aufgrund der Kombination von vertikaler Adsorbat-Substrat- und lateraler Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zu unterschiedlich geordneten Strukturen von chemisorbiertem CO auf der Ru(001)-Oberfläche [170].

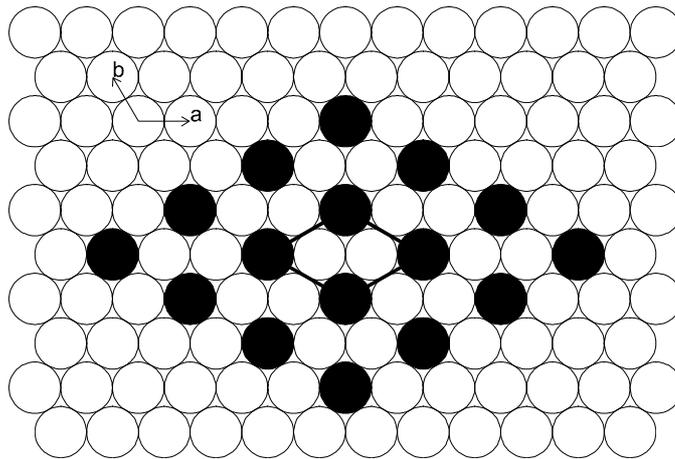
Bei  $\Theta \leq 0,33$  sind die chemisorbierten CO-Moleküle jeweils auf Plätzen über den Oberflächenatomen des Ru-Kristalls („on top“) gebunden [172]. Eine starke Abstoßung zwischen CO-Molekülen, die auf „nächste Nachbarn“-Adsorptionsplätzen (NN) gebunden sind, und eine schwache Anziehung für CO-Moleküle, die auf „übernächste Nachbarn“-Adsorptionsplätzen (NNN) gebunden sind, führt zur ausschließlichen Besetzung von NNN-Adsorptionsplätzen [142]. Es bilden sich CO-Inseln mit der in Abbildung 6-21a skizzierten Adsorptionsstruktur aus. Diese stehen im Gleichgewicht mit einer zweidimensionalen CO-Gasphase [173]. Die Anzahl der Inseln fällt etwa linear mit zunehmender Bedeckung, während ihre Größe zunimmt [174]. Bei  $\Theta = 0,33$  liegt eine geschlossene Adsorbatstruktur vor, die mit der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  LEED-Struktur identifiziert werden kann.

Zusätzlich chemisorbiertes CO wirkt als lokale Störung dieser Struktur. Während die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur in einer Richtung bestehen bleibt, werden die umgebenden Moleküle in der anderen Richtung komprimiert. Dabei werden CO-Moleküle von „on top“-Plätzen verdrängt [175]. Bei  $\Theta = 0,5$  erhält man eine  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  LEED-Struktur [176]. In Abbildung 6-21b ist der entsprechende Strukturvorschlag abgebildet. Die niedrige Symmetrie dieser trigonalen Einheitszelle bewirkt die Ausbildung vieler kleiner Domänen. Für Bedeckungen  $\Theta \geq 0,5$  findet eine Verkleinerung der durchschnittlichen Domänengröße statt [170]. Für  $\Theta = 0,583$  ergibt sich eine einfach hexagonale Überstruktur mit einer Gitterkonstanten von  $3,55 \text{ \AA}$  (vgl. Abb. 6-21c). Sie ist um  $10,9^\circ$  gegenüber dem Substrat gedreht.

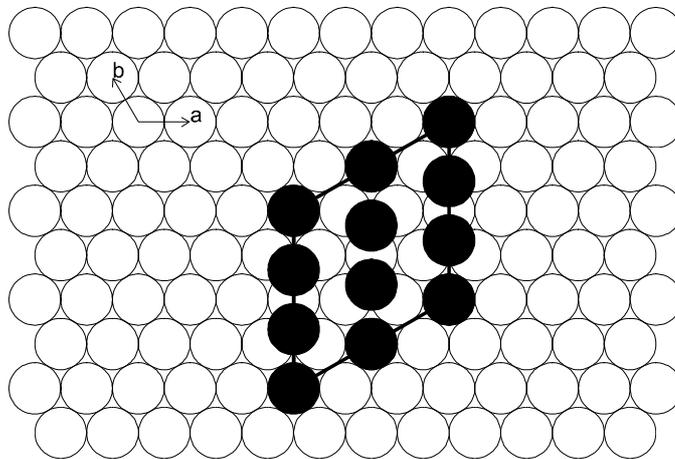
---

\*  $\Theta$  ist definiert als Quotient aus Anzahl der Adsorbatmoleküle zur Anzahl der Oberflächenatome des Substrats

a)



b)



c)

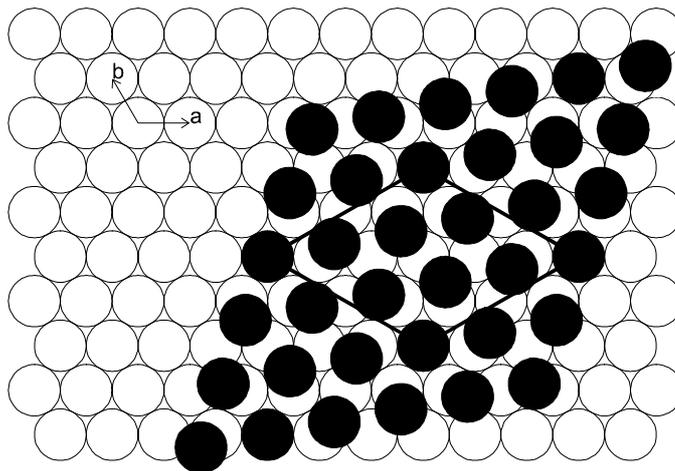


Abbildung 6-21: Strukturvorschläge [170] für die LEED-Strukturen von CO (ausgefüllte Kreise) auf Ru(001) (offene Kreise) für verschiedene Bedeckungen  $\Theta$ . a)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  LEED-Struktur ( $\Theta = 0,33$ ); b)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  LEED-Struktur ( $\Theta = 0,5$ ); c) hexagonale Struktur ( $\Theta = 0,583$ ).

Bei noch höheren Bedeckungen dominiert die laterale Wechselwirkung der CO-Moleküle über die platzspezifischen Unterschiede der Adsorbat-Substrat-Bindungsenergie. Durch die Komprimierung der Adsorbatschicht bildet sich bei  $\Theta = 0,66$  eine hexagonale, inkommensurable Struktur aus, deren Orientierung durch die Ru-Oberfläche bestimmt wird. Sie ist gegenüber dem Substrat um  $8,32^\circ$  gedreht. Die Gitterkonstante beträgt  $3,33 \text{ \AA}$ .

### 6.4.1.2 CO-TPD-Spektren von Ru(001)

Die TPD-Spektren von CO auf Ru(001) zeigen zwei deutlich getrennte Desorptionspeaks bei 406 K und 465 K (vgl. Abb. 6-22). Bei niedriger Bedeckung ( $\Theta \leq 0,33$ ) entwickelt sich zuerst der Peak ( $\beta$ ) bei 465 K. Er kann der Desorption aus der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  LEED-Struktur zugeordnet werden [142]. Solange nicht die Sättigungsbedeckung des  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Zustands ( $\Theta = 0,33$ ) erreicht ist, kann keine Desorption aus dem zweiten Desorptionspeak ( $\alpha$ ) bei 406 K beobachtet werden. Dieser zweite Zustand entspricht der Desorption aus dem  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Zustand. Aufgrund der in dieser Formation höheren lateralen Repulsionsenergie und der energetisch ungünstigen Adsorptionsplätze besitzt das CO eine tiefere Desorptionstemperatur. Der Übergang zur hexagonalen Struktur ( $\Theta > 0,5$ ) führt zur Bildung einer Schulter ( $\downarrow$ ) in der linken Flanke des Desorptionspeaks  $\alpha$ .

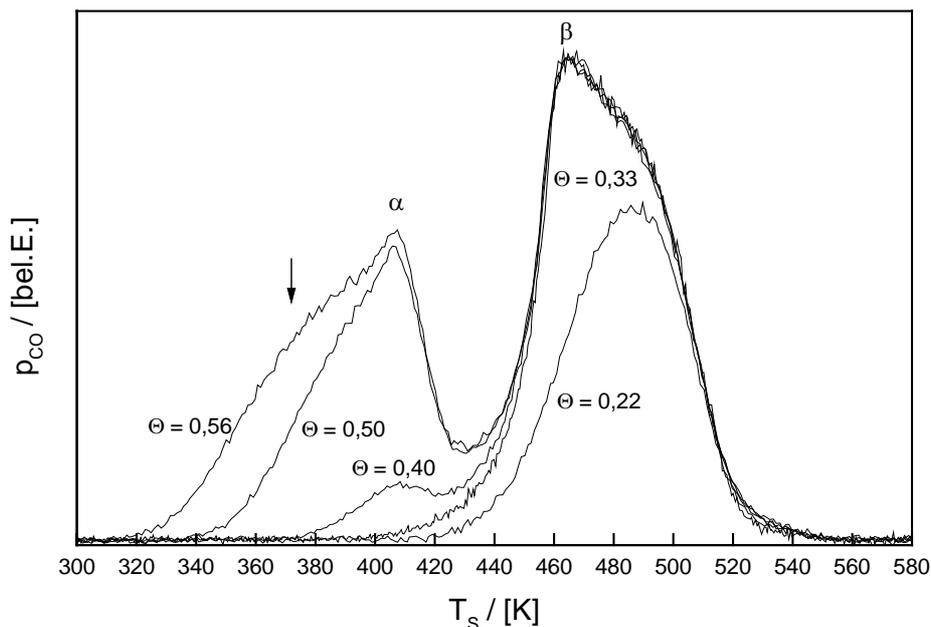


Abbildung 6-22: CO-TPD von der Ru(001)-Oberfläche für verschiedene Bedeckungen ( $\beta = 5 \text{ K/s}$ ).

Eine Bedeckungseichung wurde mit dem Desorptionspeak der vollständig ausgebildeten  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur durchgeführt. Diese Struktur wurde durch CO-Adsorption bei 390 K präpariert. Bei dieser Temperatur ist die  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur nicht stabil. Die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur kann sich jedoch ausbilden. Die Sättigungsbedeckung entspricht ausschließlich dem  $\beta$ -Desorptionspeak und ist deshalb genau  $\Theta = 0,33$ .

### 6.4.1.3 Bedeckungsabhängiger Haftfaktor

Bei niedrigen Translationsenergien der auftreffenden CO-Moleküle hängt die Adsorptionskinetik stark von der Oberflächentemperatur ab (vgl. Abb. 6-23). Für  $T_S \approx 100$  K beobachtet man über einen weiten Bedeckungsbereich einen nur leichten Abfall von  $S_\Theta$ . Deshalb liegt bis zu einer Bedeckung  $\Theta = 0,45$  ein hoher Haftfaktor von  $S_\Theta \geq 0,85$  vor. Nahe der Sättigungsbedeckung fällt  $S_\Theta$  innerhalb von  $\Delta\Theta = 0,05$  auf Werte unter 5%. Für höhere Temperaturen setzt der Abfall von  $S_\Theta$  schon früher ein. Die Abnahme entspricht dann einem eher kontinuierlichen Verlauf hin zur Sättigungsbedeckung. Bereits in Messungen von Pfnür et al. [165] wurde  $S_\Theta$  von CO auf der Ru(001)-Oberfläche bestimmt. Diese Messungen liefern jedoch unterschiedliche Resultate. Die Gründe hierfür sind vermutlich zweierlei: Zum einen wurde von Pfnür et al. ein maxwellverteilter Knudsen-Strahl als CO-Quelle verwendet, und zum anderen wurde  $S_\Theta$  in diesen Messungen indirekt über die CO-induzierte Änderung der Austrittsarbeit bestimmt.

Das Precursormodell, das in Kapitel 5.2 vorgestellt wurde, kann verwendet werden, um den Verlauf von  $S_\Theta$  qualitativ zu beschreiben. Die CO-Moleküle akkomodieren in einen Precursorzustand, aus dem sie dann eventuell chemisorbieren. Bei niedrigen Oberflächentemperaturen ist die Desorptionsrate  $k_d$  aus dem Precursorzustand gering. Die Diffusionslänge auf der Oberfläche ist deshalb hoch und damit auch die Wahrscheinlichkeit, auf dem Diffusionspfad auch noch bei hohen CO-Bedeckungen einen Chemisorptionsplatz zu finden. Es resultiert also ein Haftfaktor, der bis kurz unter die Sättigungsbedeckung annähernd konstant bleibt. Für höhere Oberflächentemperaturen steigt auch  $k_d$ . Damit nimmt für zunehmende Bedeckungen der Haftfaktor ab. Dieser Effekt macht sich besonders stark zwischen  $T_S = 100$  K und 200 K bemerkbar.

Bei allen gemessenen Oberflächentemperaturen tritt bei einer Bedeckung  $\Theta = 0,28 \pm 0,03$  ein markanter Knick im Verlauf von  $S_\Theta$  auf (vgl. Abb. 6-23). Dieser Knick kann durch das einfache Precursormodell nicht erklärt werden. Er fällt zusammen mit dem Abschluß der

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und der Neubildung der dichter gepackten  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Interessanterweise steigt bei niedrigen Oberflächentemperaturen der Haftfaktor nach dem Knick nochmals leicht an, bevor er bei  $\Theta = 0,5$  (Sättigungsbedeckung der  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur) steil abfällt.

Ein Ansatz, dieses Phänomen im Rahmen des Precursormodells zu erklären, kann durch die Einführung eines zweiten intrinsischen Precursors versucht werden [165]. Mit der Definition von zwei intrinsischen Precursoren unterscheidet man zwischen dem energetisch günstigsten Precursor  $I^{\text{NNN}}$  über einem „Übernächster-Nachbar“-Chemisorptionsplatz, der sich durch attraktive Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen auszeichnet, und einem Precursor  $I^{\text{NN}}$  über einem „Nächster-Nachbar“-Chemisorptionsplatz, der sich durch eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen auszeichnet. Bei Adsorption über einen  $I^{\text{NN}}$ -Precursor ist es notwendig, daß die benachbarten CO-Moleküle aus ihrer energetisch günstigsten „on top“-Position verdrängt werden. Es existiert also eine hohe Aktivierungsbarriere für eine Adsorption aus einem  $I^{\text{NN}}$ -Precursor.

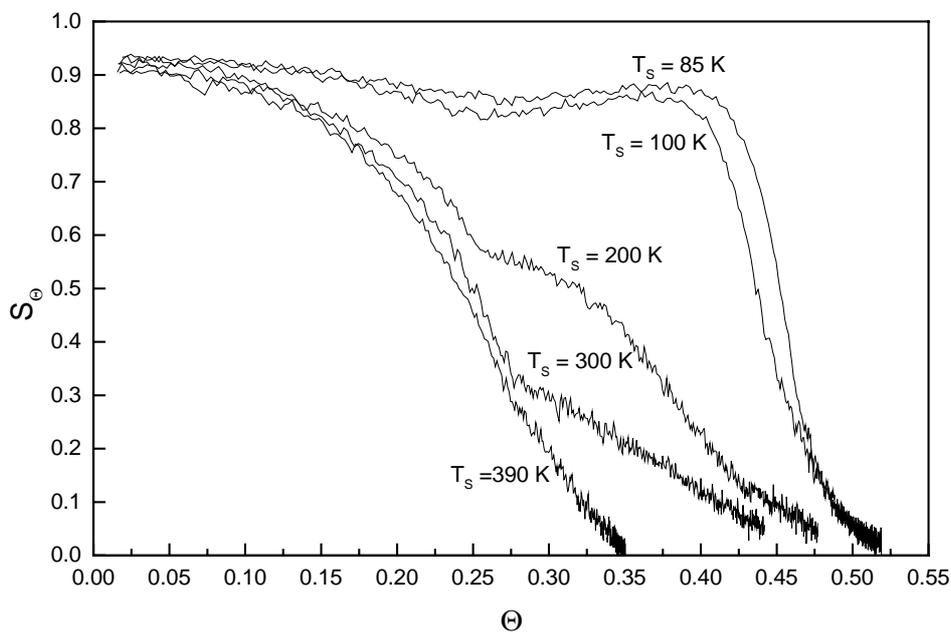


Abbildung 6-23: Bedeckungsabhängiger Haftfaktor  $S_\Theta$  für einen CO-Strahl mit  $E_{kin} = 0,09$  eV bei verschiedenen Oberflächentemperaturen  $T_s$  der Ru(001)-Oberfläche.

Deshalb findet bei Bedeckungen  $\Theta < 0,33$  Adsorption ausschließlich über  $I^{\text{NNN}}$ -Precursor statt. Bei Bedeckungen  $\Theta \geq 0,33$  sind alle „Übernächste-Nachbarn“-Chemisorptionsplätze

besetzt. Chemisorption ist also nur noch über den  $I^{NN}$ -Precursor möglich. Deshalb erreicht  $S_{\Theta}$  für  $T_S = 85$  K bzw. 100 K bei  $\Theta \approx 0,33$  ein Minimum.

Bei  $\Theta = 0,33$  sind alle Moleküle auf „on top“-Plätzen gebunden. Die Aktivierungsbarriere für die Chemisorption über den  $I^{NN}$ -Precursor ist deshalb sehr hoch. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Zahl der CO-Moleküle auf „on top“-Plätzen ab. Folglich sinkt die Energiebarriere für die Chemisorption über  $I^{NN}$  und der Haftfaktor steigt bis nahe an die Sättigungsbdeckung der  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur.

Bei  $\Theta = 0,50$  ist die kommensurable  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur abgeschlossen. Die Haftwahrscheinlichkeit für CO auf der Ru(001)-Oberfläche fällt für Bedeckungen  $\Theta > 0,50$  unter 5%. Um die maximale Bedeckung von  $\Theta = 0,66$  zu erreichen, müssen deshalb mindestens 20 Langmuir CO angeboten werden. Der geringe Haftfaktor liegt auch hier wieder in der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen begründet. Mit dem Übergang zur hexagonalen Struktur ist eine weitere Kompression der Schicht und damit die Schaffung eines neuen Chemisorptionsplatzes mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden, was die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang aus einem Precursorzustand in die Adsorbatstruktur auf unter 5% fallen läßt.

### 6.4.1.4 Einfluß der Translationsenergie

Im klassischen Precursormodell ist die Form des bedeckungsabhängigen Haftfaktors bis auf eine Skalierung mit  $S_0$  unabhängig von der kinetischen Energie der auftreffenden CO-Moleküle (vgl. Gleichung 5-7 & 5-8). In Abbildung 6-24 kann man jedoch für  $S_{\Theta}$  bei tiefen Temperaturen  $T_S$  erkennen, daß mit zunehmender Translationsenergie ein Übergang von einem precursorassistierten stufenartigen zu einem kontinuierlich fallenden Verlauf stattfindet. Eine Erklärung im Rahmen des Precursormodells ist also nur möglich, wenn eine der in Gleichung 5-7 bzw. 5-8 auftretenden Größen eine Energieabhängigkeit zeigt.

Eine mögliche Erklärung liefert eine Verschiebung des Verhältnisses von  $\alpha/\alpha'$  zu höheren Werten bei steigender Translationsenergie.  $\alpha$  und  $\alpha'$  sind dabei die Wahrscheinlichkeiten, in den intrinsischen bzw. den extrinsischen Precursor zu akkommodieren (vgl. Gleichung 5-2). Für  $E_{kin} = 0,09$  sind  $\alpha$  und  $\alpha'$  ungefähr gleich groß. Nur so ist der über einen weiten Bereich der Bedeckung annähernd konstante Haftfaktor zu erklären. Der für steigende kinetische Energien stärker werdende Abfall von  $S_{\Theta}$  bei höheren CO-Bedeckungen liegt dann in einer

überproportionalen Erniedrigung von  $\alpha'$  gegenüber  $\alpha$  bei höheren Translationsenergien  $E_{\text{kin}}$  begründet. Diese Vorstellung liefert einen qualitativ richtigen Verlauf von  $S_{\Theta}$ .

Das Verhältnis von  $\alpha'$  und  $\alpha$  ist jedoch von zwei gegensätzlichen Effekten getrieben. Zum einen sollte  $\alpha'$  gegenüber  $\alpha$  bei höheren Translationsenergien zunehmen, da die auftreffenden CO-Moleküle ihre Energie aufgrund der gleichen Masse ( $m_{\text{CO}} = 28 \text{ u}$ ) einfacher an das chemisorbierte CO als an die Rutheniumatome der Oberfläche ( $m_{\text{Ru}} = 101 \text{ u}$ ) abgeben können, und damit insgesamt die Akkommodation in den extrinsischen Precursor effektiver ist als in den intrinsischen Precursor. Der Einfluß dieses Effekts wird in den Streumessungen, die in Kapitel 7 vorgestellt werden deutlich. Auf der anderen Seite ist der dominierende Effekt jedoch der, daß  $\alpha'$  gegenüber  $\alpha$  bei höherem  $E_{\text{kin}}$  abnimmt, da die Potentialtiefe auf der Ru(001)-Oberfläche (1,6 eV) höher ist als über der Adsorbatschicht (0,09 eV)

Eine andere Möglichkeit der Erklärung, die vermutlich einen komplementären Einfluß auf  $\alpha'$  und  $\alpha$  hat, liefert das bedeckungsabhängige Verhalten der Übergangsrate zur Desorption aus dem extrinsischen Precursor  $k_d'$ . Es ist aus verschiedenen Messungen bekannt, daß in der Wechselwirkung des auftreffenden CO-Moleküls mit der Oberfläche, welche zum Verlust der Normalkomponente der kinetischen Energie führt, ein großer Anteil dieser Energie nicht an die Oberfläche abgegeben, sondern in innere Anregungen der CO-Moleküle konvertiert wird [177]. Die deshalb hochangeregten CO-Moleküle desorbieren mit erhöhter Wahrscheinlichkeit aus dem extrinsischen Precursor. Somit sinkt die Diffusionslänge der CO-Moleküle bzw. der Haftfaktor fällt für höhere Strahlenergien stärker mit der Bedeckung.

Mit zunehmender Translationsenergie nimmt die Temperaturabhängigkeit ( $T_s$ ) von  $S_{\Theta}$  ab. Bei  $E_{\text{kin}} = 2,07 \text{ eV}$  zeigt  $S_{\Theta}$  in Abbildung 6-24 für alle Temperaturen außer bei 390 K ungefähr denselben Verlauf. Für  $T_s = 390 \text{ K}$  ist die maximal erreichbare Bedeckung die der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R}30^\circ$ -Struktur. Deshalb fällt hier  $S_{\Theta}$  schon bei  $\Theta = 0,33$  auf Null. Für die anderen Temperaturen erhält man jedoch einen bis  $\Theta \approx 0,40$  annähernd linearen Abfall von  $S_{\Theta}$  proportional mit  $(1-3/2\Theta)$ . Das deutet auf einen Übergang von precursorassistierter zu direkter Adsorption hin. Bei hohen Translationsenergien ist eine Akkommodation in einen schwach gebundenen Precursorzustand nicht mehr möglich. Die Chemisorption kann dann nur noch direkt beim Auftreffen eines CO-Moleküls aus der Gasphase auf einen Chemisorptionsplatz stattfinden.

Bei einer hexagonalen Oberfläche würde sich die direkte Adsorption jedoch in einem Haftfaktor äußern, der nahe  $\Theta = 0,33$  aufgrund der Inselbildung proportional zu  $(1-3\Theta)$  verläuft [165]. Die beobachtete Proportionalität zu  $(1-(3/2)\cdot\Theta)$  würde in diesem Bild bedeuten, daß sich

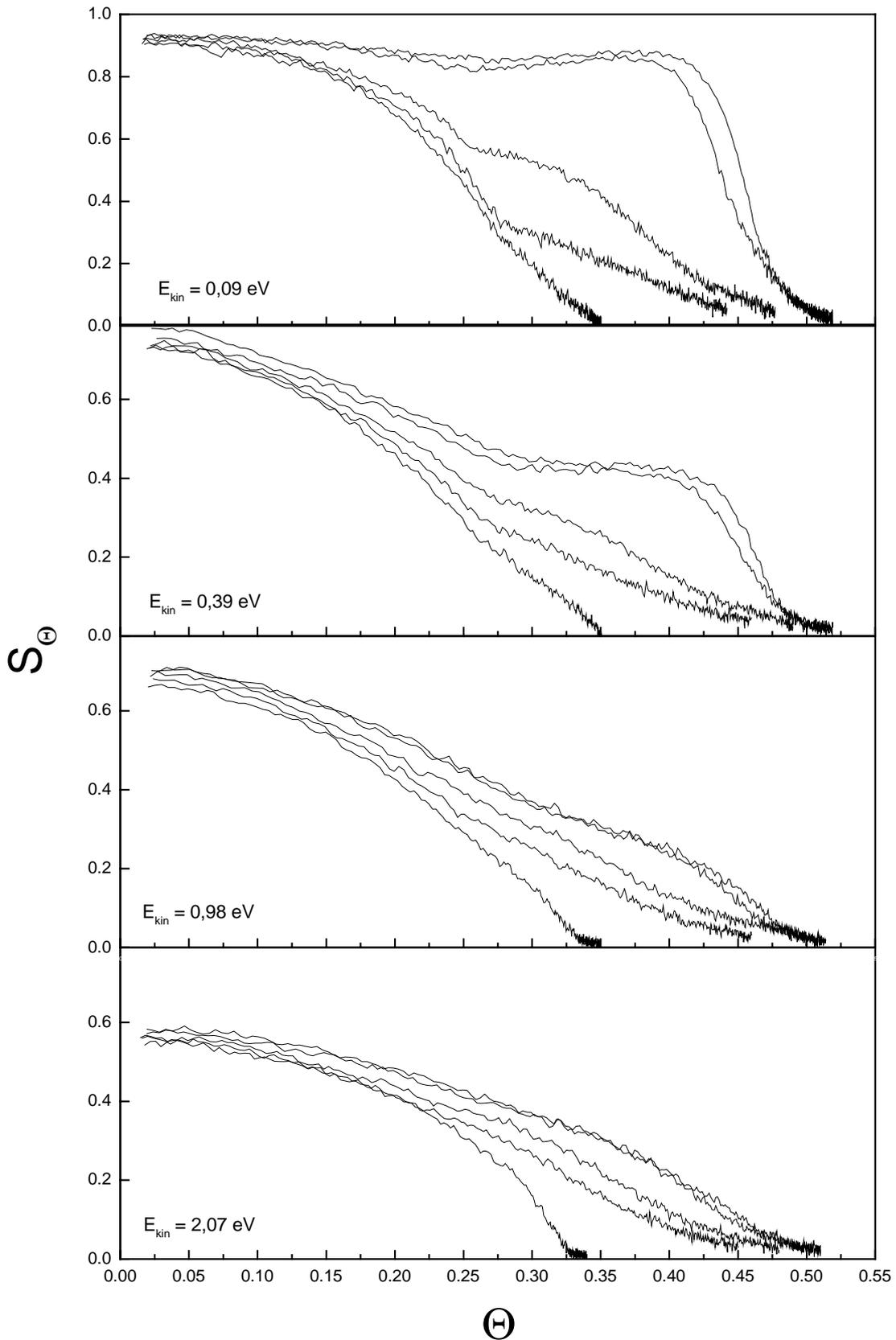


Abbildung 6-24: Bedeckungsabhängiger Haftfaktor von CO auf Ru(001) bei verschiedenen Translationsenergien. Die Oberflächentemperatur  $T_s$  beträgt jeweils von oben nach unten 85 K, 100 K, 200 K, 300 K und 390 K.

die CO-Moleküle bereits bei niedrigen Bedeckungen in Inseln der hexagonal inkommensurablen Struktur mit  $\Theta_{\max} = 0,66$  anordnen, was energetisch nicht sinnvoll ist. Sinnvoller erscheint die Interpretation, daß auftreffende CO-Moleküle die Adsorbatschicht auseinanderschieben können, um auf einem Zwischenplatz zu adsorbieren. Je höher die CO-Bedeckung ist, desto mehr Adsorbatmoleküle müssen gleichzeitig verschoben werden, und eine direkte Adsorption wird deshalb unwahrscheinlicher.

Eine alternative Erklärung des Haftfaktorverlaufs für  $E_{\text{kin}} = 2,07$  eV im Precursormodell kann mit einem „angeregten“ extrinsischen Precursor geringer Lebensdauer geführt werden. Die große Desorptionswahrscheinlichkeit aus dem extrinsischen Precursor führt in diesem Fall zu einer, bei jeder Bedeckung durch den intrinsischen Precursor dominierten Adsorption. Auch wenn diese Erklärung sich vom Modellansatz der direkten Adsorption unterscheidet ist doch eine durch den intrinsischen Precursor dominierte Adsorption einer direkten Adsorption äquivalent. Voraussetzung für eine konsistente Erklärung im Rahmen des Precursormodells wäre allerdings ein intrinsischer Precursor, der im Gegensatz zum extrinsischen Precursor keine oder nur eine schwach ausgeprägte Abhängigkeit von der Translationsenergie der auftreffenden CO-Moleküle zeigt.

Aufgrund der vielen freien Parameter ist es schwer, eine einzige mögliche Lösung für die Beschreibung der Haftfactormessungen herauszuarbeiten, zumal die Natur auch durch dieses Modell nur unzureichend beschrieben wird. Die hier diskutierten Modellvorschläge liefern aber doch ein Bild, das ein Basisverständnis für die ablaufenden Adsorptionsmechanismen möglich macht.

## **6.4.2 Bedeckungsabhängiger Haftfaktor von CO auf Cu(111)**

### **6.4.2.1 Adsorbatstruktur von CO auf Cu(111)**

Das Adsorbatsystem CO/Cu(111) wurde bereits in verschiedenen Arbeiten untersucht. Die für die Adsorptions- und Streumessungen relevanten Ergebnisse werden im folgenden beschrieben: CO ist mit dem Kohlenstoffende an die Cu(111)-Oberfläche gebunden [178]. Aufgrund der starken Abstoßung zwischen nächsten Nachbarn, besetzen die CO-Moleküle bei niedrigen Bedeckungen ausschließlich NNN-Adsorptionsplätze (vgl. Abb. 6-25a). Für  $\Theta = 0,33$  ergibt sich eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30° -LEED-Struktur [178]. In dem Bedeckungsbereich von

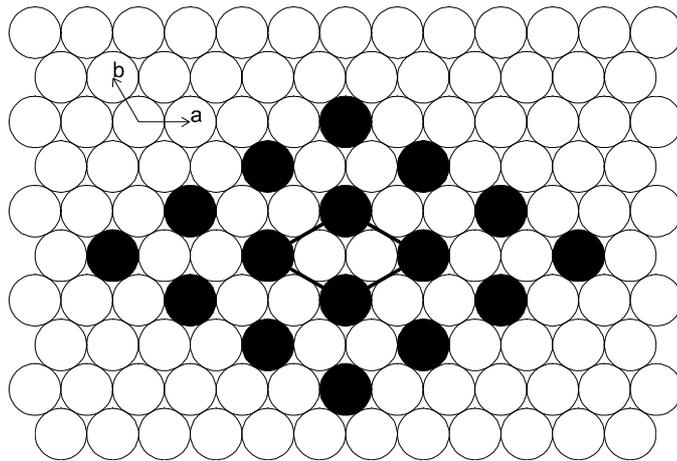
$\Theta = 0$  bis 0,33 gibt es nur eine linear gebundene CO-Spezies. EELS-Spektren zeigen zwei Bänder bei  $332\text{ cm}^{-1}$  und  $2077\text{ cm}^{-1}$  für die Cu-CO- und für die C-O-Streckschwingung. Eine einzelne Infrarot-Adsorptionslinie bei  $2077\text{ cm}^{-1}$  wurde linear auf „on top“-Plätzen gebundenem CO zugeordnet [179].

Eine Erhöhung der Bedeckung über  $\Theta = 0,33$  führt zu einer Umordnung der CO-Moleküle auf der Oberfläche. Im Bereich von  $\Theta = 0,33$  bis  $\theta = 0,44$  wird die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -LEED-Struktur sukzessive durch die  $(1,5 \times 1,5) R18^\circ$ -LEED-Struktur (bzw.  $(4 \times 4)$ -Struktur mit 7 Molekülen in der Einheitszelle) ersetzt. Raval et al. haben eine Adsorbatstruktur für dieses LEED-Muster vorgeschlagen, das zwei CO-Spezies enthält. Die eine Spezies repräsentiert linear gebundenes CO auf „on top“-Plätzen. Die andere Spezies besteht aus einer Dreiergruppe von CO-Molekülen, die an drei benachbarten Cu-Atomen ebenfalls „on top“ gebunden sind (vgl. Abb. 6-25b) [179]. Die CO-Moleküle müßten in diesen Triplets allerdings nach außen verkippt sein, um sterische Repulsion zu reduzieren. Unterstützung findet dieses Modell zum einen durch die Beobachtung einer EELS-Linie bei  $293\text{ cm}^{-1}$ , die einer frustrierten Rotation zugeordnet werden kann, und die in diesem Bereich von  $\Theta$  wächst. Zum anderen fällt die Adsorptionsenergie von 0,52 eV auf 0,39 eV ab, sobald  $\Theta > 0,33$  ist [180], was durch die modifizierte Bindung der Triplet-CO-Moleküle zum Substrat begründet werden kann.

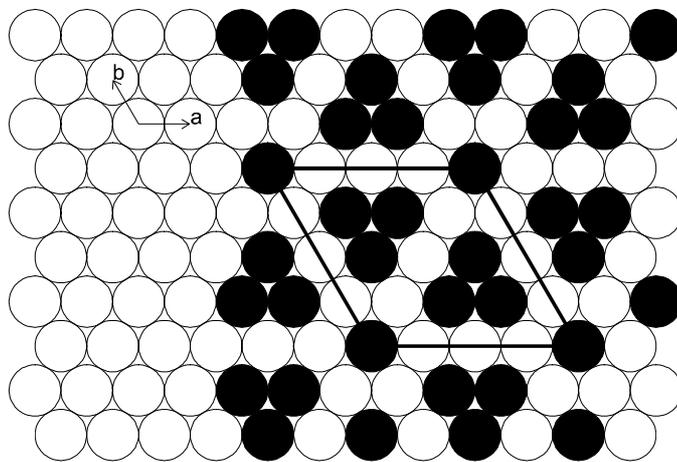
Bei  $\Theta = 0,44$  bildet sich eine weiter komprimierte Formation der CO-Adsorbatschicht aus, die einer hexagonalen  $(1,4 \times 1,4)$  LEED-Struktur (bzw.  $(7 \times 7)$ -Struktur mit 25 Molekülen in der Einheitszelle) zugeordnet werden kann. Der Übergang aus der  $(1,5 \times 1,5) R18^\circ$ -Struktur in die  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur erfolgt kontinuierlich durch die Ausbildung von Inseln beider Strukturen. EELS-Messungen zeigen, daß die Linie für die Cu-CO-Streckfrequenz verbreitert. In der Infrarot-Absorptionsspektroskopie bilden sich neue Bänder bei  $1831\text{ cm}^{-1}$  und  $1815\text{ cm}^{-1}$ , die der Streckfrequenz von auf 2-fach koordinierten Brückenplätzen bzw. 3-fach koordinierten Muldenplätzen adsorbierten CO-Molekülen zugeordnet werden. In Abbildung 6-25c ist ein entsprechender Strukturvorschlag abgebildet [181]. Es existieren Moleküle sowohl auf „on top“-Plätzen wie auch auf Brücken- bzw. Muldenplätzen.

Die CO-Moleküle auf „on top“-Plätzen sind entweder von Molekülen auf Brückenplätzen umgeben oder befinden sich in Vierergruppen. Wegen der gegenseitigen Abstoßung sollten letztere relativ zur Oberflächennormale nach außen verkippt sein [183].

a)



b)



c)

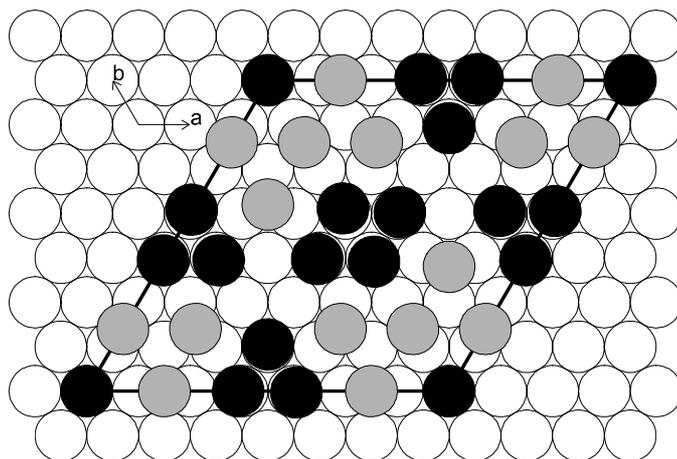


Abbildung 6-25: Strukturvorschläge für die geordneten LEED-Strukturen von CO (ausgefüllte Kreise) auf Cu(111) (offene Kreise) für verschiedene Bedeckungen  $\Theta$  [179]: a)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  LEED-Struktur ( $\Theta = 0,33$ ), b)  $(1,5 \times 1,5) R18^\circ$  LEED-Struktur ( $\Theta = 0,44$ ), c)  $(1,4 \times 1,4)$  LEED-Struktur ( $\Theta = 0,51$ ). Die grauen Kreise kennzeichnen CO-Moleküle auf Brücken- bzw. Muldenplätzen.

### 6.4.2.2 CO-TPD-Spektren von der Cu-Multilage

Die CO-TPD-Spektren von der Cu-Multilage auf Ru(001) zeigen für eine gesättigte CO-Adsorbatschicht bei einer Oberflächentemperatur  $T_S = 85$  K insgesamt 5 Desorptionspeaks bei 166 K, 149 K, 125 K, 108 K und 98 K (vgl. Abb. 6-26). Für Cu-Multilagen mit  $\Theta_{Cu} > 40$  ML stimmt die Form der Spektren und die Peakpositionen mit CO-TPD-Spektren von der Cu(111) Oberfläche, wie sie aus der Literatur bekannt sind, überein<sup>b</sup> [182, 183]. Der „Doppelpeak“ bei 149 K ( $\beta_2$ ) bzw. 166 K ( $\beta_1$ ) kann eindeutig der Desorption aus der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  LEED-Struktur zugeordnet werden, wie er bereits aus der CO-Adsorbatstruktur auf der Ru(001)-Oberfläche bekannt ist.

Erst wenn er bei  $\Theta = 0,33$  vollständig ausgebildet ist, beginnt mit weiter zunehmender Bedeckung ein zweiter Peak bei 125 K ( $\alpha_1$ ) zu wachsen. Dieser ist mit der  $(1,5 \times 1,5) R18^\circ$  LEED-Struktur verknüpft. Bedingt durch die repulsive laterale Wechselwirkung in der Adsorbatschicht ist die Bindung zum Substrat geschwächt. Deshalb besitzt CO in dieser Formation eine signifikant tiefere Desorptionstemperatur.

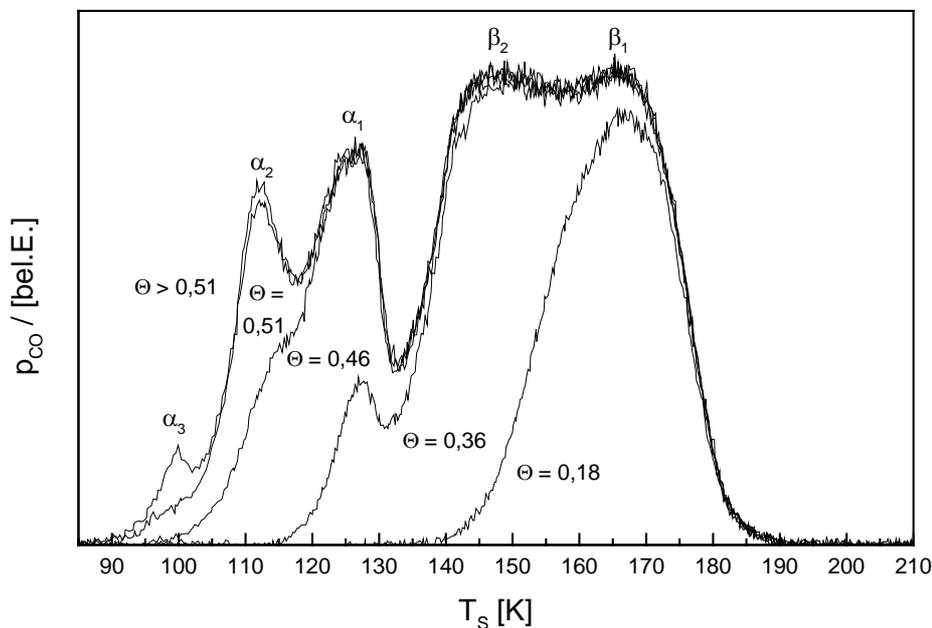


Abbildung 6-26: CO-TPD-Spektren auf Cu(111) für verschiedene CO-Bedeckungen. CO wurde bei einer Kristalltemperatur von 85 K unterschiedlich lange (5 bis 60 s) adsorbiert ( $\beta = 2$  K/s).

<sup>b</sup> Die zu vergleichenden CO-TPD-Messungen von der Cu-Multilage wurden bei identischer Adsorptionstemperaturen und Heizraten durchgeführt wie die CO-TPD-Messungen der Cu(111)-Oberfläche aus der Literatur.

Die Bildung bzw. die Desorption aus der  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur kann mit einem weiteren Peak bei 108 K ( $\alpha_2$ ) identifiziert werden. Diese Adsorbatstruktur ist jedoch nur bei Oberflächentemperaturen  $T_S < 95$  K stabil. Für eine Adsorptionstemperatur von 85 K konnte zusätzlich ein Desorptionspeak bei 98 K ( $\alpha_2$ ) detektiert werden, der auf die Existenz einer weiteren CO-Adsorbatstruktur mit einer Bedeckung  $\Theta > 0,51$  hindeutet. Es existieren dazu bisher jedoch keine LEED-Messungen bei  $T_S = 85$  K.

Der Doppelpeak ( $\beta_1 + \beta_2$ ) von CO auf den Cu-Multilagen kann aufgrund der Zuordnung zur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Struktur mit einer Bedeckung  $\Theta = 0,33$  gleichgesetzt werden. Diese Kalibrierung wird auch durch einen Flächenvergleich mit dem Desorptionspeak der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf Ru(001) gerechtfertigt (vgl. Abb. 6-27). Der Flächeninhalt für den Desorptionspeaks der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  LEED-Struktur von CO auf Cu(111) ist um 6% größer als auf Ru(001). Ein um 13% größerer Flächeninhalt wäre aufgrund der kleineren Gitterkonstante der Cu(111)-Oberfläche zu erwarten. Die Abweichung von 7% ist im Rahmen der Fehlergrenzen (Reproduzierbarkeit der QMS-Einstellungen, Pumpleistung der Kammer für CO, Untergrund der TPD-Spektren). Der Doppelpeak dient als Basis für die Bedeckungseichung in den  $S_\Theta$ -Messungen.

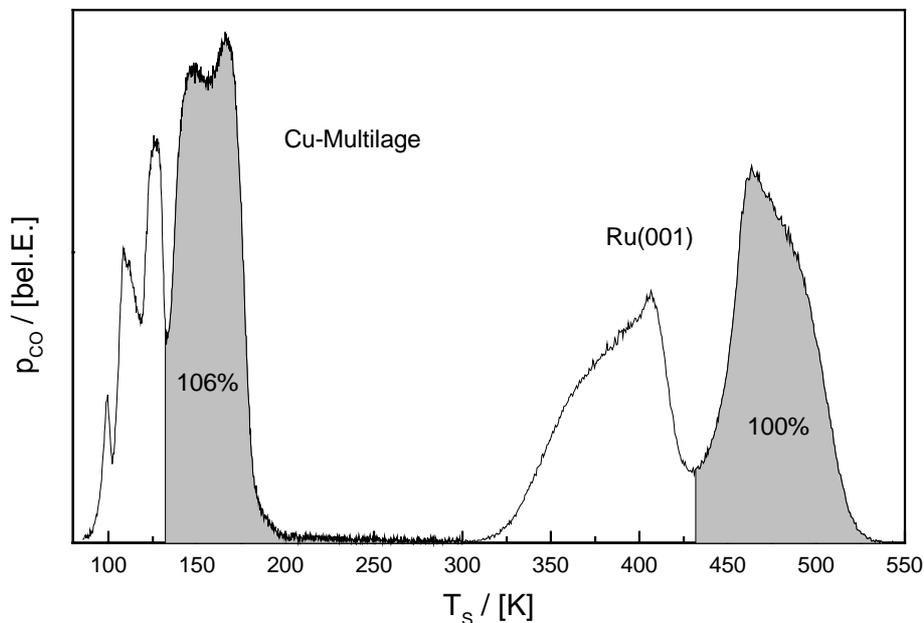


Abbildung 6-27: Flächeninhalt für die Desorptionspeaks der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Struktur (graue Flächen) von CO auf Cu(111) und auf Ru(001) ( $\beta = 5$  K/s).

### 6.4.2.3 Bedeckungsabhängiger Haftfaktor

In Abbildung 6-28 ist der bedeckungsabhängige Haftfaktor  $S_0$  bei einer kinetischen Energie der auftreffenden CO-Moleküle von 0,09 eV und einer Oberflächentemperatur von 85 K, 110 K und 130 K dargestellt. Man erkennt auch hier, wie schon für die Ru(001)-Oberfläche, eine klar ausgeprägte Struktur im bedeckungsabhängigen Haftfaktor. Aufgrund dieser Struktur lassen sich eindeutig einzelne Teilbereiche der Adsorption mit dem Auffüllen bestimmter Adsorbatstrukturen identifizieren. Bei Bedeckungen  $\Theta = 0,33, 0,44$  und  $0,51$ , bei denen ein Phasenübergang von einer Adsorbatstruktur zur nächsten stattfindet (vgl. LEED, EELS, FTIR und TPD-Messungen), tritt auch eine Diskontinuität im Haftfaktorverlauf auf.

Zunächst wurde untersucht, ob es eine Überlagerung der einzelnen Adsorptionsphasen gibt, oder ob erst nach Abschluß einer Adsorbatstruktur die nächste gefüllt wird. Dazu wurden Messungen bei 85 K durchgeführt, bei denen die Adsorption in mehrere Teiladsorptionen unterteilt waren. Zwischen den Adsorptionen befand sich jeweils eine Zeitspanne von mehreren Minuten, die dem System erlauben sollen in den thermodynamisch günstigsten Zustand zu relaxieren. Setzt man die einzelnen Teiladsorptionen wieder zusammen, so ergibt sich exakt derselbe Verlauf wie in Abbildung 6-28 für die durchgehend adsorbierte Messung. Das System befindet sich also während der Adsorption immer annähernd im thermodynamischen Gleichgewicht. Es ist also zu vermuten, daß auch während der Adsorption keine zwei energetisch unterschiedlichen Phasen nebeneinander existieren. So füllt sich bis zu einer Bedeckung von 0,33 ausschließlich die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur.

Der bedeckungsabhängige Haftfaktor bleibt bei  $T_S = 85$  K bis kurz unter die Sättigungsbdeckung der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur innerhalb der Fehlergrenzen konstant gleich dem Wert des Anfangshaftfaktors der Cu-Multilage. Es handelt sich also um eine precursorassistierte Adsorption. Die Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha'$  im extrinsischen Precursor muß ähnlich hoch sein wie die Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha$  im intrinsischen Precursor. Gleichzeitig muß die Diffusionslänge der im extrinsischen Precursor gebundenen CO-Moleküle groß sein. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, einen Chemisorptionsplatz zu finden, bevor das Molekül desorbiert auch nahe der Sättigungsbdeckung der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Schicht noch hoch. Für  $T_S = 130$  K kann nur die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur besetzt werden. Bei  $\Theta = 0.28 \pm 0,03$  fällt  $S_0$  steil gegen Null ab. Die Desorptionsrate  $k_d'$  aus dem extrinsischen Precursor beginnt hier die Rate, mit der ein Molekül freie Adsorptionsplätze findet, zu übertreffen.

Erlaubt man eine Adsorption in die  $(1,5 \times 1,5)R18^\circ$ -Struktur ( $T_S = 85$  K bzw. 110 K), so erhält man nach einem scharfen Minimum bei  $\Theta = 0,32 \pm 0,03$  einen steilen Anstieg von  $S_\Theta$  mit der Bedeckung  $\Theta$  bis  $S_\Theta$  für  $T_S = 85$  K bei  $\Theta = 0,40$  sein Maximum mit  $S_\Theta = S_0$  erreicht. Auf der Basis der vorgeschlagenen Strukturmodelle gibt es zwei denkbare Erklärungen für den Wiederanstieg des Haftfaktors [183]. Zum einen kann der Übergang in die neue Adsorbatstruktur die Übergangsrate vom Precursorzustand in den chemisorbierten Zustand erhöhen. Die Gruppierung der CO-Moleküle in Triplets, wie es im Strukturmodell für die  $(1,5 \times 1,5)R18^\circ$ -LEED-Struktur vorgeschlagen wird, führt zu einer offenen Struktur. Die laterale Repulsion, die ein maßgeblicher Faktor der hohen Aktivierungsbarriere bei Bedeckungen  $\Theta > 0,33$  darstellt, könnte durch diese offene Struktur erheblich reduziert werden. Zum zweiten könnte aber auch die Reduktion der Adsorbat-Substrat-Bindungsstärke, aufgrund der höheren lateralen Repulsion in der Triplet-Struktur, für den wachsenden Haftfaktor verantwortlich sein. Durch die geschwächte Bindung reduziert sich die effektive Masse des CO-Moleküls in der Adsorbatschicht. Auftreffende CO-Moleküle können somit effizienter Impuls übertragen und damit die Wahrscheinlichkeit  $\alpha'$ , in den extrinsischen Precursor zu adsorbieren, erhöhen.

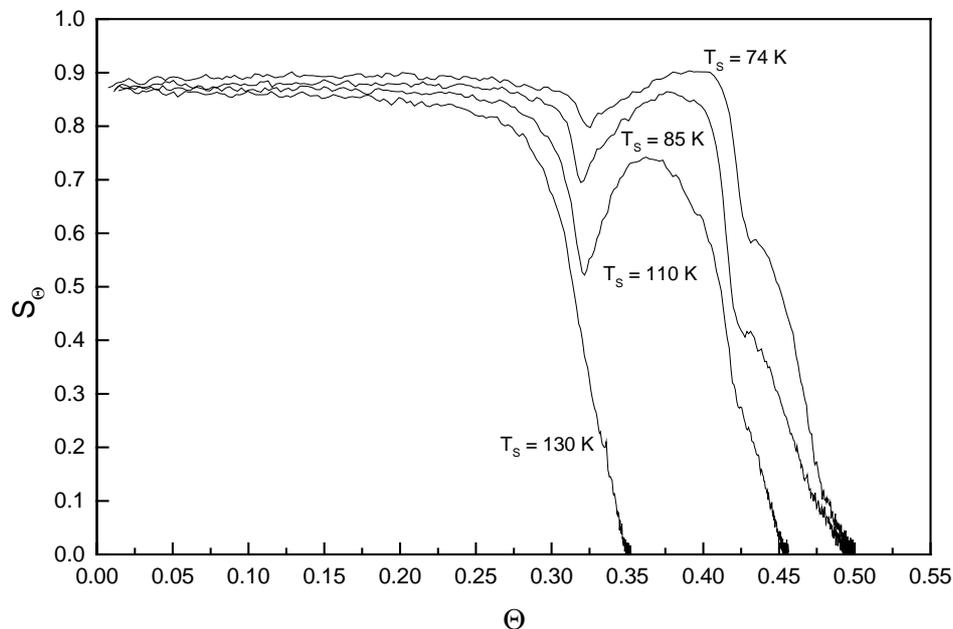


Abbildung 6-28: Bedeckungsabhängiger Haftfaktor  $S_\Theta$  für einen CO-Strahl mit  $E_{kin} = 0,09$  eV bei verschiedenen Oberflächentemperaturen  $T_S$  der Cu-Multilage.

$S_{\Theta}$  steigt bei  $\Theta > 0,33$  für  $T_S = 110$  K schneller an als für  $T_S = 85$  K. Eine mögliche Erklärung liefert die verminderte Beweglichkeit der chemisorbierten CO-Moleküle bei tieferen Temperaturen. Diese verlangsamt die energetisch bevorzugte Strukturänderung der Moleküle auf der Oberfläche. Die Ausbreitung der  $(1,5 \times 1,5)R18^\circ$ -Struktur wird damit zu höheren Bedeckungen verschoben.

Bei  $\Theta = 0,44$  ist dieser Adsorptionszustand gefüllt. Für  $T_S = 110$  K ist die maximal erreichbare Bedeckung mit der  $(1,5 \times 1,5)R18^\circ$ -Struktur bei  $\Theta = 0,44$  erreicht. Durch den „Druck“ des Molekularstrahls wird jedoch das Gleichgewicht zwischen adsorbierenden und desorbierenden Molekülen zu höheren Bedeckungen verschoben. Deshalb läßt sich bei  $T_S = 110$  K der Ansatz der Adsorption in die dichter gepackte  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur erkennen. Nach dem Schließen der Proben-Flag desorbiert jedoch der Anteil der in die  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur adsorbierten CO-Moleküle sofort wieder (vgl. Kap. 4.2.3), so daß im CO-TPD-Spektrum kein Desorptionssignal aus dem  $\alpha_2$ -Peak detektiert wird.

Bei  $T_S = 85$  K ist auch die  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur stabil. Im TPD nach der Haftfaktormessung zeigt sich der gesättigte  $\alpha_2$ -Peak. Die Endbedeckung nach der Adsorption ergibt sich aus der Kalibrierung auf die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zu  $\Theta = 0,51$ . Im Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors ist bei  $\Theta = 0,44$  im Übergang von der  $(1,5 \times 1,5)R18^\circ$ - in die  $(1,4 \times 1,4)$ -Struktur ein Knick zu erkennen.  $S_{\Theta = 0,44}$  ist ungefähr halb so groß wie  $S_0$ . Zwischen  $\Theta = 0,44$  und  $0,51$  fällt  $S_{\Theta}$  kontinuierlich auf Null.

Die im TPD beobachtete Besetzung einer Adsorbatstruktur mit  $\Theta_{\text{Sat}} > 0,51$  zeichnet sich durch einen Haftfaktor  $S_{\Theta} < 2\%$  aus. Analog zur Ru(001)-Oberfläche könnte es sich hierbei um eine inkommensurable hexagonale CO-Adsorbatstruktur handeln. Aufgrund der im Vergleich zum Ruthenium deutlich niedrigeren Bindungsenergie und der kleineren Gitterkonstante der Cu-Oberfläche sollte jedoch die Sättigungsbedeckung hier deutlich niedriger liegen als  $0,66$ , da die laterale Repulsionsenergie die Bindungsenergie für CO auf Cu(111) schon bei niedrigeren Bedeckungen übertrifft als auf Ru(001).

Aus dem Verlauf des Haftfaktors über des gesamten Bedeckungsbereich können also alle drei aus der Literatur bekannten Adsorbatstrukturen auf der Cu(111)-Oberfläche identifiziert werden. Jeder dieser Adsorbatstrukturen liegt eine charakteristische Adsorptionskinetik zugrunde. Der daraus resultierende Verlauf des Haftfaktors kann im Rahmen des Precursormodells durch Variation der verschiedenen Übergangsraten qualitativ erklärt werden.

Die jeweilige Änderung der Übergangsraten wird dabei auf der Basis der vorliegenden Adsorbatstruktur motiviert.

#### 6.4.2.4 Einfluß der Translationsenergie

In Abbildung 6-29 ist  $S_{\Theta}$  für vier verschiedene Translationsenergien  $E_{\text{kin}}$  der auftreffenden CO-Moleküle dargestellt. Wie bereits in Kapitel 6.3.1 vorgestellt, sieht man auch hier, daß der Anfangshaftfaktor  $S_0$  mit zunehmender Translationsenergie steil abfällt. Die Diskontinuitäten bei  $\Theta = 0,33$  und  $\Theta = 0,44$ , die die Adsorption in die drei verschiedenen Adsorbatstrukturen trennt, werden zwar für höhere Translationsenergien schwächer; sie sind aber auch noch bei  $E_{\text{kin}} = 1,98$  eV noch erkennbar.

Im Gegensatz zur Adsorption auf Ru(001), wo mit steigender Translationsenergie ein mit der Bedeckung fallender Haftfaktor beobachtet wurde, bleibt im System CO/Cu(111)  $S_{\Theta}$  bis  $E_{\text{kin}} = 0,39$  eV annähernd konstant und beginnt dann für höhere Translationsenergie zunehmend mit der Bedeckung zu steigen. Dieses auf den ersten Blick überraschende Verhalten kann mit dem Begriff der adsorbatassistierten Adsorption erklärt werden. Die auftreffenden CO-Moleküle können ihren Impuls und damit die Translationsenergie aufgrund des günstigeren Massenverhältnisses der beiden Stoßpartner effizienter an CO-Moleküle in der Adsorbatschicht als an die Kupferatome der Oberfläche abgeben. Deshalb ist die Haftwahrscheinlichkeit auf der Adsorbatschicht höher als auf der reinen Kristalloberfläche. Im Rahmen des Precursormodells begründet sich dieser Effekt darin, daß für hohe Translationsenergien  $\alpha' \gg \alpha$  ist ( $\alpha$  und  $\alpha'$  sind die Wahrscheinlichkeiten für die direkt Adsorption in den intrinsischen bzw. den extrinsischen Precursor zu akkommodieren wie in Gleichung 5-2 beschrieben).

Für  $E_{\text{kin}} = 1,98$  eV erhält man bis  $\Theta \approx 0,12$  zunächst einen linearen Abfall von  $S_{\Theta} \sim (1 - 4 \cdot \Theta)$ . Das entspricht in guter Näherung dem Bild einer direkten Adsorption, bei der man nahe  $\Theta = 0,33$  ein  $S_{\Theta} \sim (1 - 3 \cdot \Theta)$  erwartet. Es haften CO-Moleküle also nur dann, wenn sie direkt auf einen freien Chemisorptionsplatz auftreffen. Mit zunehmender Adsorbatbedeckung steigt der Einfluß der adsorbatassistierten Adsorption. Bei  $\Theta \approx 0,12$  steigt der Haftfaktor wieder an. Für höhere Bedeckungen ist die adsorbatassistierte Adsorption der dominierende Faktor für das Haften der CO-Moleküle. Der bedeckungsabhängige Haftfaktor steigt linear an. Erst kurz vor der Sättigungsbedeckung fällt er steil gegen Null ab. Die Diffusionslänge der auf der Adsorbatschicht akkommodierten Moleküle ist also groß genug, daß sie auch kurz vor Sättigungsbedeckung noch mit hoher Wahrscheinlichkeit einen Chemisorptionsplatz finden.

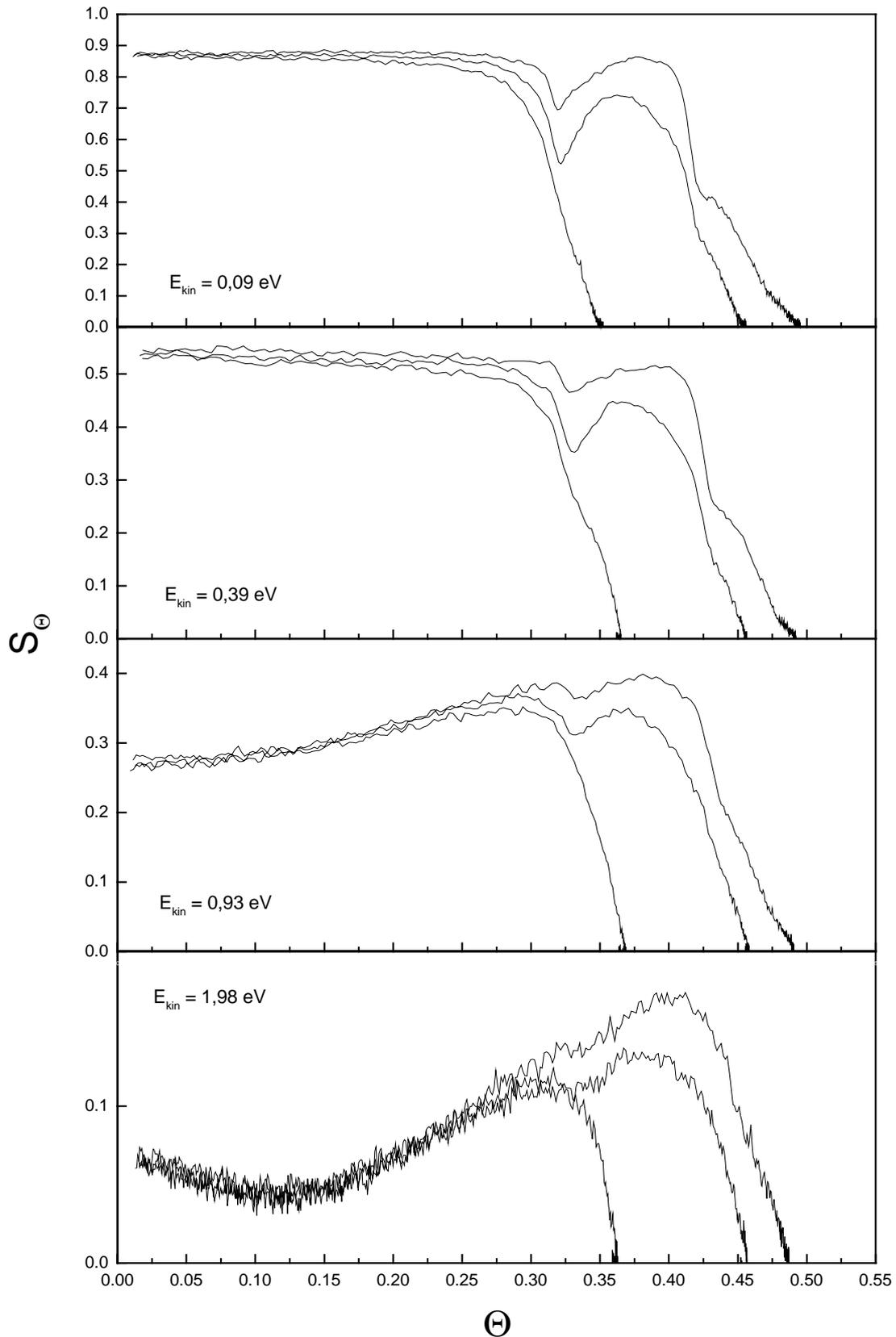


Abbildung 6-29: Bedeckungsabhängiger Haftfaktor von CO auf Cu(111) bei verschiedenen Translationsenergien  $E_{kin}$ . Die Oberflächentemperatur  $T_s$  beträgt jeweils von oben nach unten 85 K, 110 K und 130 K.

## 6.4.3 Bedeckungsabhängiger Haftfaktor von CO auf der Cu-Monolage

Es gibt bisher noch keine Untersuchungen, die Aussagen über die Adsorbatstruktur von CO auf der Cu-Monolage auf Ru(001) machen. Mit Hilfe der CO-TPD-Spektren der Cu-Monolage ist es möglich, Parallelen zur Adsorption von CO auf Ru(001) und Cu(111) zu ziehen. Auf dieser Basis können Vorhersagen über plausible Adsorbatstrukturen gegeben werden.

### 6.4.3.1 CO-TPD-Spektren von der Cu-Monolage

Die TPD-Spektren von CO auf der pseudomorph gewachsenen Cu-Monolage auf Ru(001) zeigen drei Desorptionspeaks (vgl. Abb. 6-30). Der Peak ( $\beta$ ) bei 230 K ist deutlich von den zwei anderen Peaks  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  bei 167 K und 162 K getrennt und zeigt eine breite Schulter zur Tieftemperaturflanke hin. Die Peak  $\alpha_1$  liegt zwar nur um 5 K höher als  $\alpha_2$ , trotzdem lassen sich beide Peaks klar voneinander unterscheiden. Präpariert man die Cu-Monolage jedoch mit einem Überschuß von 5% oder mehr an Kupferatomen ( $\theta_{\text{Cu}} \geq 1,05 \text{ ML}$ ) so fallen die Peaks  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  in einem Peak zusammen.

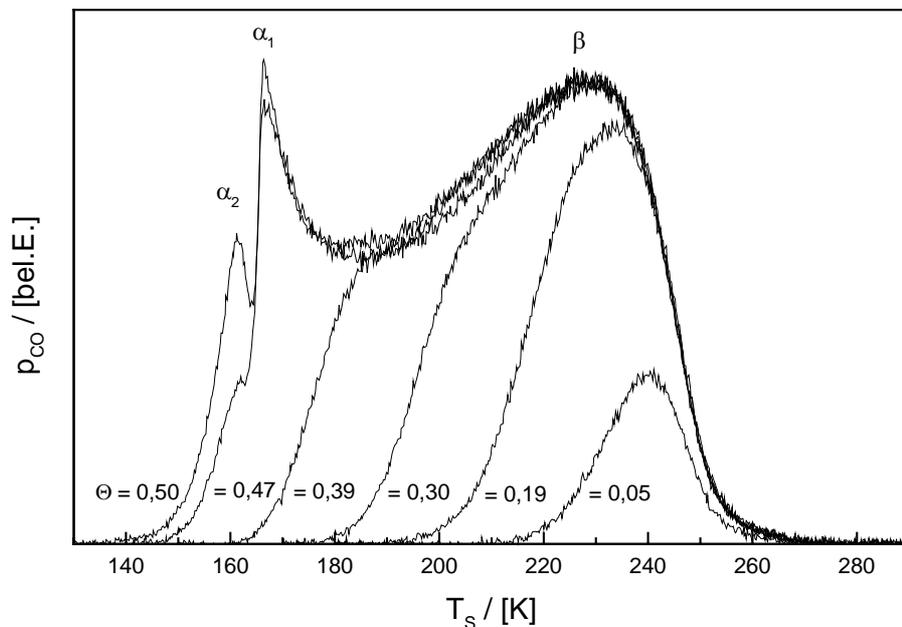


Abbildung 6-30: CO-TPD-Spektren von der Cu-Monolage auf Ru(001) für verschiedene Bedeckungen  $\Theta$  ( $\beta = 2 \text{ K/s}$ ).

Ein Flächenvergleich des  $\beta$ -Peaks mit dem Desorptionspeak der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf Ru(001) zeigt, daß die Anzahl der CO-Moleküle, die aus diesen beiden Zuständen desorbiert, innerhalb der Fehlergrenzen von  $\pm 0,08$  identisch ist (vgl. Abb. 6-31). Die Adsorbatstruktur, die im  $\beta$ -Peak desorbiert, erreicht also mit  $\Theta = 0,33$  ihre Sättigungbedeckung.

Vermutlich ist auch hier, wie schon bei Ru(001) und Cu(111) beobachtet, das CO-Molekül auf „on top“-Plätzen gebunden in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Entsprechend der Bedeckungseichung könnte eine weitere Adsorbatstruktur bei  $\Theta = 0,46$  erreicht sein, für die jedoch kein Strukturvorschlag existiert. Die höchste Bedeckung wird mit  $\Theta = 0,50$  erreicht. Erstaunlich dabei ist, daß auch nach längerer Adsorptionszeit bei  $T_S = 85$  K keine meßbar höhere Bedeckung erreicht wird. Vergleicht man mit der Cu(111)-Oberfläche, auf der bei einer Adsorptionstemperatur von 85 K ein Desorptionszustand  $\alpha_2$  mit  $\Theta > 0,50$  existiert, so sollte auch die maximale CO-Bedeckung auf der Cu-Monolage größer als 0,50 sein. Zum einen, da die Bindungsenergie zur Monolage größer ist als zu Cu(111), und zum anderen, weil die Gitterkonstante der pseudomorphen Cu-Schicht größer ist, und damit die laterale Repulsion bei gleicher Bedeckung geringer ist als auf der Cu(111)-Oberfläche. Bei einer Meßunsicherheit von 10% in der Bedeckungseichung ist jedoch auch eine maximale CO-Bedeckung der Cu-Monolage von 0,55 vorstellbar und sogar wahrscheinlich.

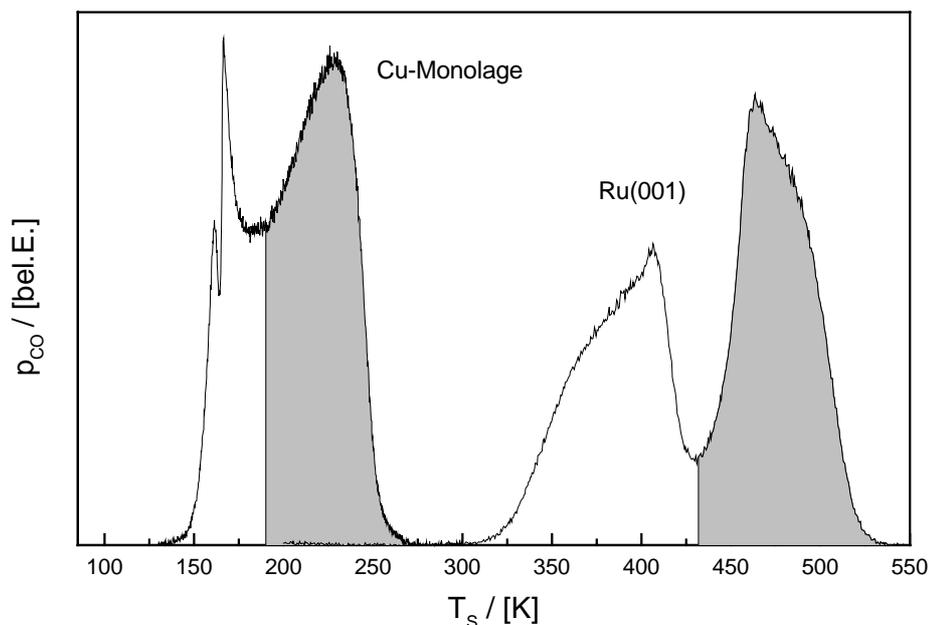


Abbildung 6-31: Flächenvergleich des Desorptionspeaks der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf Ru(001) mit dem CO-TPD von der Cu-Monolage. Die grauen Flächen haben gleichen Flächeninhalt ( $\beta = 5$  K/s).

### 6.4.3.2 Bedeckungsabhängiger Haftfaktor

Der bedeckungsabhängige Haftfaktor  $S_\Theta$  von CO auf der Cu-Monolage auf Ru(001) zeigt vor allem für tiefe Temperaturen und niedrige Energien eine bedeckungsabhängige Struktur (vgl. Abb. 6-32). Bei  $\Theta \approx 0,3$  und  $\Theta \approx 0,4$  ist jeweils ein schwaches Minimum bzw. ein Knick im Verlauf von  $S_\Theta$  zu erkennen, der auf einen Phasenübergang in der Adsorbatstruktur hinweisen könnte. Man kann davon ausgehen, daß der jeweilige Strukturwechsel nahe der Sättigungsbedeckung der noch vorherrschenden Oberflächenstruktur stattfindet.

Auch für die Adsorption von CO auf die Monolage ist das Modell der precursorassistierten Adsorption qualitativ anwendbar. Der Anfangshaftfaktor von CO auf der Cu-Monolage liegt mit 0,97 nahe an eins, und wie aus Abbildung 6-32 ersichtlich, fällt der Haftfaktor zunächst nur langsam mit der Bedeckung  $S_\Theta$ . Die Faktoren  $\alpha$  und  $\alpha'$  müssen sich daher beide durch eine Haftwahrscheinlichkeit nahe eins auszeichnen. Bei tiefen Temperaturen führt eine geringe Desorptionswahrscheinlichkeit aus dem extrinsischen Precursor auch noch nahe der Sättigungsbedeckung zu hohen Haftfaktoren. Nach dem Knick bei  $\Theta \approx 0,30$  erfolgt auch hier ein leichter Wiederanstieg des Haftfaktors.

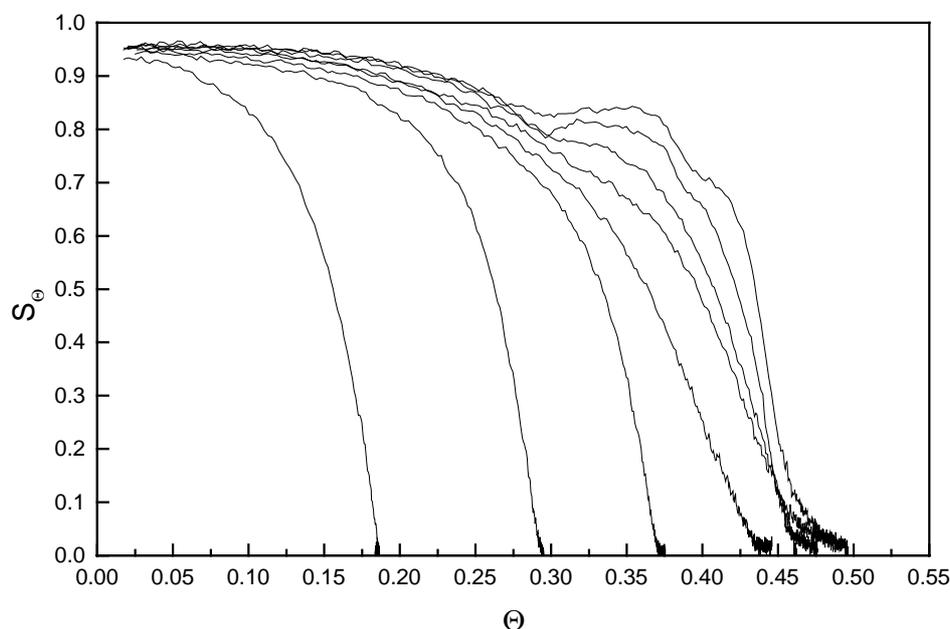


Abbildung 6-32: Bedeckungsabhängiger Haftfaktor  $S_\Theta$  für einen CO-Strahl mit  $E_{kin} = 0,09$  eV bei verschiedenen Oberflächentemperaturen  $T_s$  der Cu-Monolage auf Ru(001) (von oben nach unten:  $T_s = 85$  K, 100 K, 120 K, 140 K, 160 K, 180 K, 200 K und 220 K).

Die Adsorption in den dritten Zustand  $\alpha_2$  läßt sich deutlich von der Adsorption in den zweiten Zustand  $\alpha_1$  trennen. Der Haftfaktor zu Beginn der Adsorption in  $\alpha_2$  ist mit  $S_{\Theta=0,40} = 0,70$  nur um 17% kleiner als der Haftfaktor zu Beginn der Adsorption in  $\alpha_1$  ( $S_{\Theta=0,30} = 0,82$ ). Für den Fall einer nicht perfekt Cu-Monolage mit einem Überschuß von 5% und mehr an Kupferatomen ( $\Theta_{\text{Cu}} \geq 1,05 \text{ ML}$ ), fallen nicht nur die Desorptionspeaks  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  zusammen, sondern gleichzeitig verschwindet auch der Knick bei  $\Theta \approx 0,40$ . Die erreichbare Sättigungsbedeckung bleibt jedoch gleich.

Bei  $T_s = 220 \text{ K}$  existiert keine stabile CO-Adsorbatschicht mit  $\Theta \geq 0,03$ . Trotzdem ist es möglich mit einem Strahlendruck von  $5 \cdot 10^{13} \text{ CO-Molekülen/(s \cdot cm}^2)$  eine Endbedeckung von  $\Theta = 0,17$  zu erreichen. Beim Schließen der Proben-Flag desorbieren die CO-Moleküle sofort wieder (vgl Kap. 4.2.3).

Die Oberflächentemperaturabhängigkeit von  $S_{\Theta}$  ist für niedrige Bedeckungen gering. Es fällt jedoch auf, daß im Verlauf des Haftfaktors bereits bei 140 K, und damit 22 K bzw. 27 K unter der Desorptionstemperatur von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ , die für einen Phasenübergang in der Adsorbatstruktur typischen Knicke nicht mehr auflösbar sind. Für  $T_s \geq 140 \text{ K}$  erhält man einen kontinuierlichen Abfall des Haftfaktors mit zunehmender Bedeckung. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei dieser Temperatur ein Übergang von einer geordneten Adsorbatstruktur in eine ungeordnete 2-D-Gasphase auf der Oberfläche stattfindet. Dieser Übergang bei 140 K kann auch bei höheren Translationsenergien beobachtet werden.

Die Abhängigkeit von  $S_{\Theta}$  von der Translationsenergie der auftreffenden CO-Moleküle ist in Abbildung 6-33 dargestellt. Zunächst wird der Abfall von  $S_{\Theta}$  mit der Bedeckung für zunehmende Translationsenergie steiler. Bei  $E_{\text{kin}} \geq 1,03 \text{ eV}$  setzt aber dann wieder der umgekehrte Trend ein und man erhält einen mit der Bedeckung steigenden Haftfaktor. Wo zunächst die mit der kinetischen Energie geringer werdende Übergangsrate vom Precursor in den chemisorbierten Zustand für den steileren Abfall verantwortlich ist, beginnt mit weiter steigender Translationsenergie die adsorbatassistierte Adsorption zu dominieren, weil der Haftfaktor auf der reinen Oberfläche kleiner als auf der bereits bedeckten Oberfläche wird. Dadurch steigt  $S_{\Theta}$  bei  $E_{\text{kin}} = 1,91 \text{ eV}$  mit der Bedeckung leicht an. Dies liegt jedoch nicht darin begründet, daß  $\alpha'$  mit zunehmender Translationsenergie steigt, sondern vielmehr damit, daß  $\alpha$  mit zunehmender Translationsenergie schneller abnimmt als  $\alpha'$ .

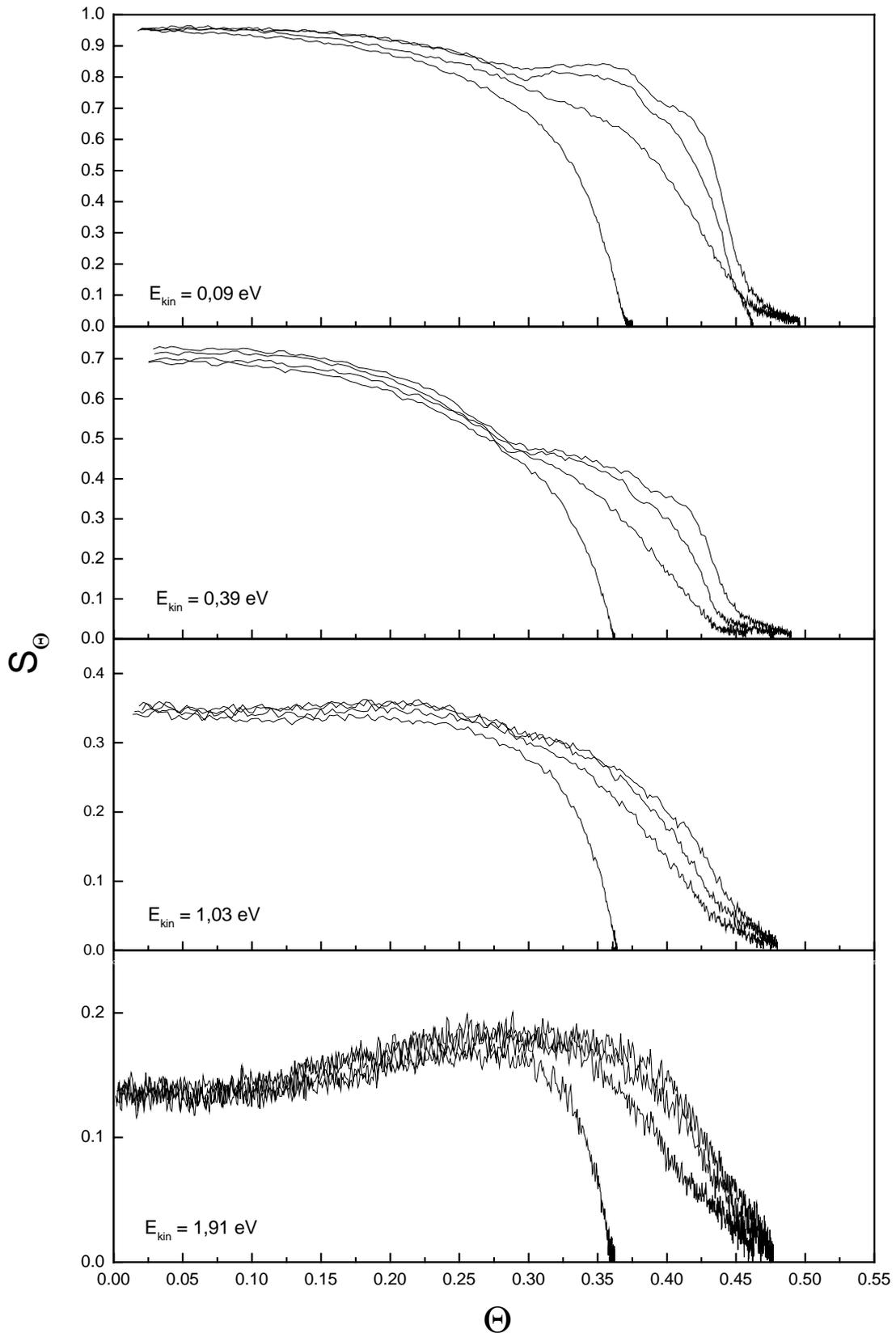


Abbildung 6-33: Bedeckungsabhängiger Haftfaktor von CO auf der Cu-Monolage auf Ru(001) bei verschiedenen Translationsenergien. Die Oberflächentemperatur  $T_s$  beträgt jeweils von oben nach unten 85 K, 100 K, 140 K und 180 K.

## 6.4.4 Vergleich von $S_\theta$ auf den Metallschichtsystemen

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß der Morphologie und der modifizierten elektronischen Struktur von Metallschichtsystemen auf die Adsorptionskinetik zu untersuchen. Mit der Messung des bedeckungsabhängigen Haftfaktors auf Ru(001) und auf Cu(111) erhält man ein Bild der Adsorptionsmechanismen auf den reinen Oberflächen. Vergleicht man diese Messungen mit den Haftfaktormessungen auf der pseudomorph verspannten Cu-Monolage auf Ru(001), können Rückschlüsse auf den Einfluß der Oberflächeneigenschaften auf die Adsorption gezogen werden.

In Abbildung 6-34 ist der bedeckungsabhängige Haftfaktor auf den drei Oberflächen bei einer niedrigen Translationsenergie ( $E_{\text{kin}} = 0,09 \text{ eV}$ ) nochmals im Vergleich dargestellt. Im Bereich bis  $\theta = 0,28$  (lokales Minimum von  $S_\theta$  auf (Ru(001))) ist der Abfall von  $S_\theta$  für die Cu-Monolage ( $-11\%$ ) und die Ru-(001)-Oberfläche ( $-10\%$ ) ungefähr gleich. Auf der Cu-Multilage ergibt sich im Gegensatz dazu ein nahezu konstanter Haftfaktorverlauf ( $-2\%$ ). Man erwartet, daß die Akkommodation in den extrinsischen Precursor auf den Cu-Systemen wahrscheinlicher ist als auf der Rutheniumoberfläche ( $\alpha'_{\text{Cu}} > \alpha'_{\text{Ru}}$ ), da CO-Adsorbatmoleküle schwächer zu Cu-Atomen binden als zu Ru-Atomen und sie damit an Cu-Atome gebunden die effizienteren Stoßpartner darstellen. Nach dieser Theorie dürfte jedoch der Abfall von  $S_\theta$  auf der Cu-Monolage nicht so groß sein. Die Bindung der CO-Moleküle zur Cu-Monolage ist zwar stärker als zur Multilage. Der Abfall von  $S_\theta$  auf der Monolage sollte jedoch deutlich schwächer sein als auf Ru(001) da die Bindungsenergie der Adsorbatmoleküle weniger als halb so groß ist. Zudem kann bei der im Vergleich zur Bindungsenergie geringen Translationsenergie der auftreffenden CO-Moleküle ( $E_{\text{kin}} = 0,09 \text{ eV}$ ) der Akkommodationsprozeß keine wichtige Rolle spielen ( $\alpha \approx 1 \approx \alpha'$ ).

Ein wichtiger Faktor bei der precursorassistierten Adsorption kurz vor der Sättigungsbedeckung ist die Diffusionslänge der CO-Moleküle im extrinsischen Precursor. Je größer die Diffusionslänge, also je mehr Plätze nach einer Möglichkeit zu Chemisorption abgesucht werden, bevor das Molekül desorbiert, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit zu chemisorbieren. Die Diffusionslänge wird bestimmt aus der mittleren Lebensdauer des Moleküls im Precursorzustand multipliziert mit der Sprungfrequenz, um von einem Precursorzustand in den nächsten zu wandern. Die Korrugation des Precursorpotentials wird durch die Wechselwirkung mit den darunterliegenden Adsorbatmolekülen bestimmt. Je größer der Abstand zwischen den einzelnen Adsorbatmolekülen ist, desto größer ist der Potentialunterschied zwischen Minimum und Maximum der Precursorzustände. Geht man bei allen drei Oberflächen

von einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Adsorbatschicht aus, so sollte die Aktivierungsbarriere für das Hüpfen von einem Precursorzustand in den anderen für die Ru(001) ebenso wie für die pseudomorph aufgewachsene Cu-Monolage größer sein als auf der Cu(111)-Oberfläche, die mit einer 5,9% kleineren Gitterkonstante das glattere Precursorpotential trägt. Dies führt insgesamt zu einer größeren Diffusionslänge bzw. einer höheren Übergangsrate in den chemisorbierten Zustand auf der Cu(111)-Oberfläche und damit zu einem geringeren Abfall von  $S_\Theta$  über die Bedeckung als auf Ru(001) und der Cu-Monolage.

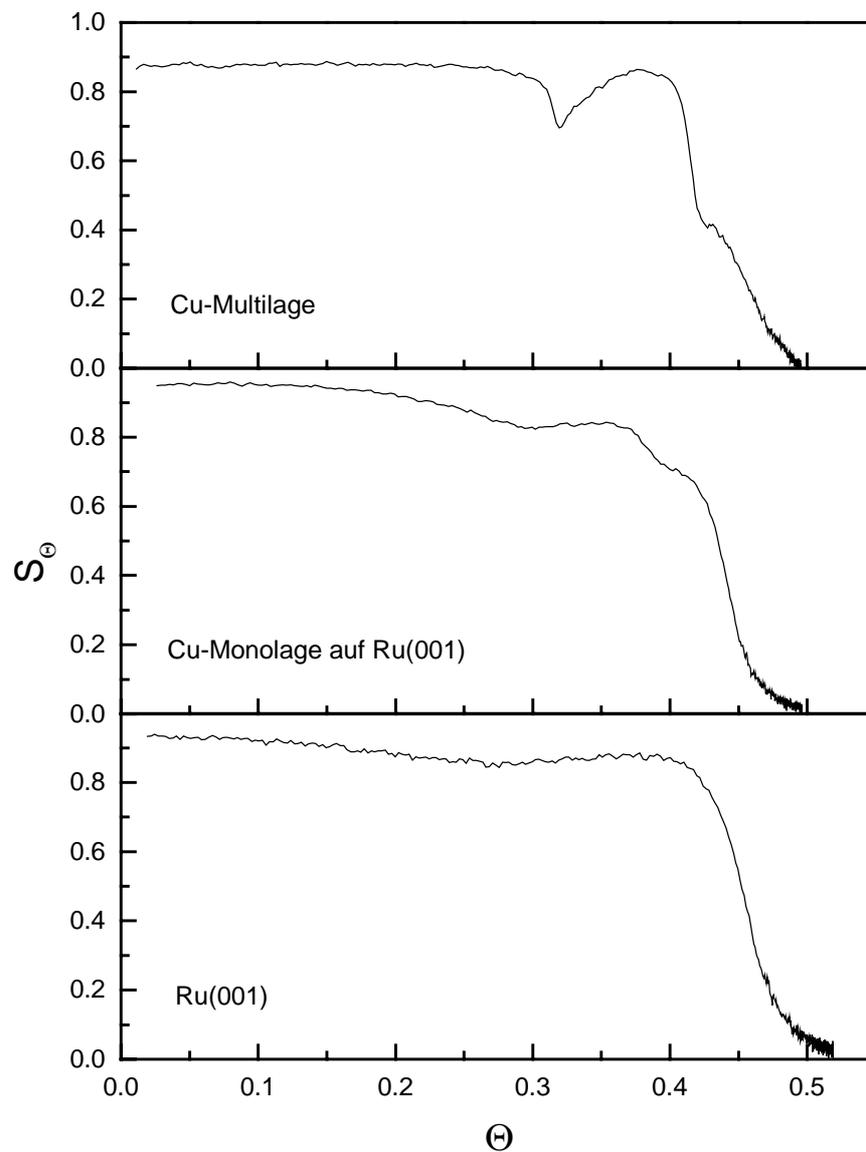


Abbildung 6-34: Vergleich von  $S_\Theta$  auf den drei verschiedenen Oberflächen bei einer Oberflächentemperatur  $T_s = 85$  K und einer kinetischen Energie der auftreffenden CO-Moleküle von  $E_{kin} = 0,09$  eV.

Auf der Basis dieser Argumentation könnte der für  $\Theta > 0,33$  mit der Bedeckung steigende Haftfaktor auch damit begründet werden, daß mit steigender Adsorbatdichte das Precursorpotential glatter wird und damit die Diffusionslänge der im Precursorzustand gebundenen CO-Moleküle steigt.

Während auf Cu(111) ein steiler Anstieg von  $S_{\Theta}$  um 20% stattfindet, ist der Anstieg auf Ru(001) bzw. Cu-Monolage mit 3% und 2% eher flach. Dieser steile Anstieg wurde einerseits mit der Bildung der offenen (1,5x1,5)R18°-Struktur und damit der Entstehung neuer Adsorptionsplätze begründet. Auf der anderen Seite wäre aber auch die geschwächte CO-Substrat-Bindung und damit ein höheres  $\alpha'$  auf der Adsorbatschicht für einen Anstieg des Haftfaktors mit der Bedeckung denkbar. Da jedoch sowohl bei Ru(001) wie auch auf der Cu-Monolage die Schwächung der CO-Bindungsstärke in den dichter gepackten Adsorbatstrukturen abnehmen, der Anstieg aber wesentlich schwächer ausgeprägt ist als bei Cu(111), kann man annehmen, daß tatsächlich die offene Adsorbatstruktur auf der Cu(111)-Oberfläche den Grund für den steilen Anstieg darstellt. Gleichzeitig könnte man damit auch schließen, daß bei einer Bedeckung  $\Theta = 0,44$  die Adsorbatstruktur auf der Cu-Monolage ungleich der Adsorbatstruktur der Cu(111)-Oberfläche ist. Die Adsorbatstruktur als Resultat aus Adsorbat-Substrat- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung befindet sich in einem empfindlichen Gleichgewicht, das durch Variation der Gitterkonstante oder der elektronischen Struktur entscheidend gestört werden kann.

Obwohl es sich bei der Cu-Monolage um eine geschlossene Schicht von Cu-Atomen handelt, ist das Adsorptionsverhalten von CO als Funktion der Bedeckung bei niedrigen Translationsenergien und tiefen Temperaturen „rutheniumartig“. Nur das Auftreten eines zweiten Knicks bei  $\Theta = 0,4$  als Zeichen eines Phasenübergangs in eine neue Adsorbatstruktur, wie sie auch im Haftfaktorverlauf der Cu(111)-Oberfläche beobachtet wird, liefert hier einen Hinweis auf ein „kupferartiges“ Adsorptionsverhalten. Es wäre von großem Interesse, mittels LEED- und EELS-Messungen Informationen über die Adsorbatstrukturen auf der Cu-Monolage zu gewinnen, da diese bei niedrigen Translationsenergien eine entscheidende Rolle für die Adsorptionsmechanismen spielen.

Vergleicht man den Verlauf von  $S_{\Theta}$  der drei Oberflächen bei hohen Translationsenergien der auftreffenden CO-Moleküle, so erkennt man ein ganz anderes Verhalten als bei niedrigem  $E_{kin}$  (vgl. Abb. 6-35). Die kinetische Energie ist größer als die Bindungsenergie der adsorbierten Moleküle. In diesem Energiebereich skaliert der Anfangshaftfaktor mit der Bindungsenergie der

Moleküle. Ein direktes Haften ist um so wahrscheinlicher, je größer die Bindungsenergie  $E_B$  ist. Für Cu(111) mit der niedrigsten Bindungsenergie ist auch der Anfangshaftfaktor am kleinsten.

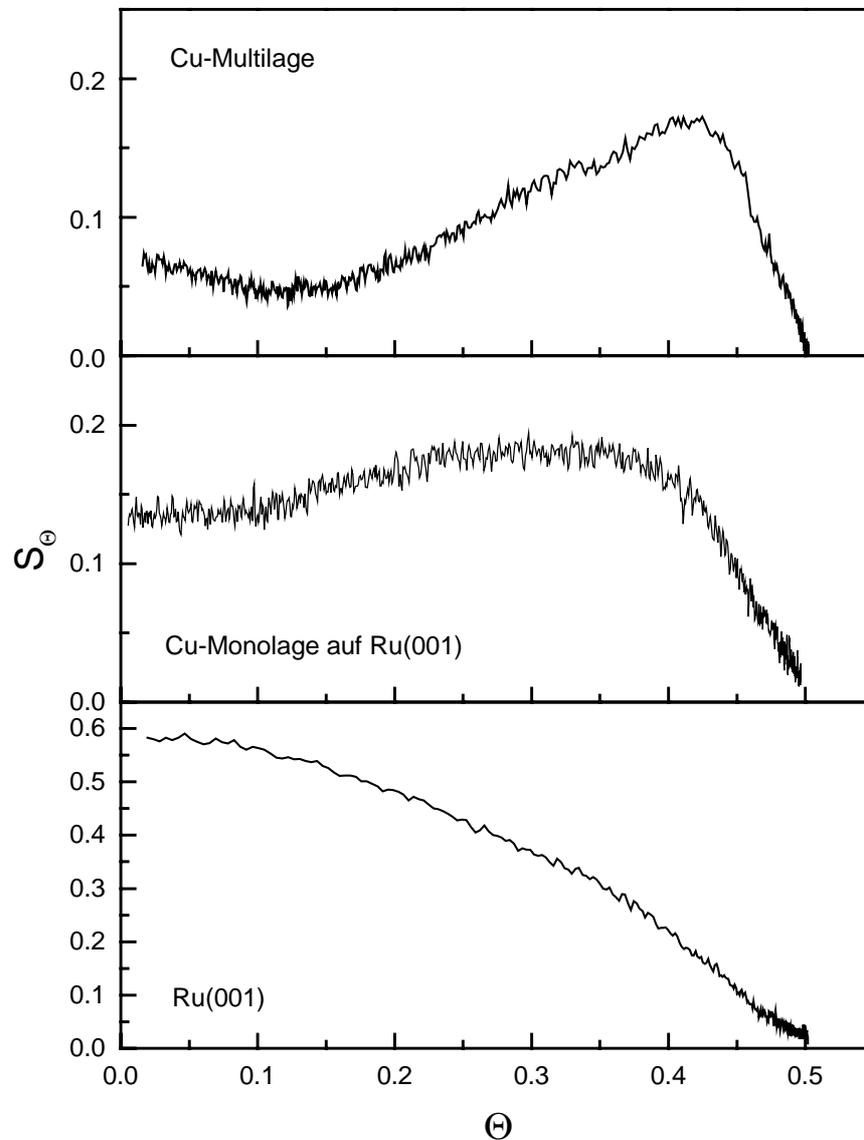


Abbildung 6-35: Vergleich von  $S_\Theta$  auf den drei verschiedenen Oberflächen bei einer Oberflächentemperatur  $T_S = 85 \text{ K}$  und einer kinetischen Energie der auftreffenden CO-Moleküle von  $E_{kin} \approx 2,0 \text{ eV}$ .

Der Abfall von  $S_\Theta$  mit der Bedeckung geht bei niedrigen Bedeckungen mit  $(1-4 \cdot \Theta)$ . CO muß also direkt auf einen freien Chemisorptionsplatz treffen, um zu adsorbieren. Eine Adsorption in schwächer gebundene Zwischenplätze ist unwahrscheinlich. Der Abfall des Haftfaktors von Ru(001) mit der Bedeckung ist dagegen weniger steil. Es ist möglich, den Verlauf von  $S_\Theta$  im mittleren Bedeckungsbereich mit einer linear abfallenden Kurve  $\sim (1-(3/2) \cdot \Theta)$  anzupassen. Der effektive Wirkungsquerschnitt für eine direkte Adsorption ist deshalb auf der Ru(001)-

Oberfläche größer als auf der Cu(111)-Oberfläche. Für die Cu-Monolage läßt sich kein linearer Abfall von  $S_{\Theta}$  aus dem Verlauf bei niedrigen bzw. mittleren Bedeckungen extrapolieren. Es liegt eine Mischung aus direkter und adsorbatassistierter Adsorption vor, die zu diesem bei niedrigen Bedeckungen annähernd konstanten und bei höheren Bedeckungen leicht steigenden Haftfaktor führt.

Diese beiden Mechanismen, die zur Adsorption führen, lassen sich nicht ohne weiteres trennen. Grundsätzlich gilt: Je geringer die Bindungsenergie der CO-Moleküle zum Substrat ist, desto ineffizienter ist die direkte Adsorption und desto stärker fällt die adsorbatassistierte Adsorption ins Gewicht. Die Serie Ru(001), Cu-Monolage, Cu-(111) liefert dafür ein schönes Beispiel.

Im Prinzip sollte der Effekt, daß auftreffende CO-Moleküle besser auf der Adsorbatschicht akkommodieren als auf der Metalloberfläche, in erster Näherung für die drei Oberflächen gleich sein, und deshalb absolut gesehen den gleichen Einfluß auf die Adsorption haben.

Zu diesem Zweck wurden Geraden von den jeweiligen Haftfaktorkurven abgezogen, die durch die zwei Punkte ( $\Theta = 0, S = S_0$ ) und ( $\Theta = 0,50, S = 0$ ) definiert sind. Die Wahl der Schnittpunkte beruht auf der Annahme, daß die Sättigungsbedeckung bei ungefähr 0,50 liegt. Die Geraden stellen damit in dem einfachen Langmuir-Bild die Komponente der direkten Adsorption dar. Das Resultat ist in Abbildung 6-36 dargestellt. Nach Abzug des linear fallenden Anteils von  $S_{\Theta}$  sind flächenmäßig die Anteile, die man der adsorbatassistierten Adsorption zuordnen kann, auf allen drei Oberflächen ungefähr gleich groß. Damit ist die oben genannte Vermutung zunächst bestätigt.

Der lineare Anstieg mit zunehmender Bedeckung, wie er für die adsorbatassistierte Adsorption erwartet wird, ist aber nur auf den Cu-Oberflächen klar ausgebildet. Dies liegt darin begründet, daß die direkte Adsorption nur in erster Näherung durch einen linearen Abfall des Haftfaktors beschrieben wird. Demzufolge ist eine klare Abtrennung der direkten Adsorption auch in Abbildung 6-36 nicht gegeben. Man kann sich jedoch überlegen, daß kurz vor der Sättigungsbedeckung  $\Theta_{\text{sat}}$  der Einfluß der direkten Adsorption minimal ist. Die Höhe des Haftfaktors kurz vor  $\Theta_{\text{sat}}$  ist damit ein Maß für den Einfluß der adsorbatassistierten Adsorption. Auf der Basis dieser Überlegung ergibt sich, daß die CO-Moleküle am besten auf der Adsorbatschicht der Cu(111)-Oberfläche akkommodieren. Hier wird bei hohen Adsorbatsbedeckungen  $\Delta S_{\Theta, \text{max}}$  zu 0,16 bestimmt.  $\Delta S_{\Theta, \text{max}}$  nimmt dann von der Cu-Monolage (0,14) zur Ru(001)-Oberfläche ab (0,12). Das entspricht der Modellvorstellung, daß mit abnehmender

Adsorbat-Substrat-Bindungsenergie der Energietransfer auf die Adsorbatschicht zunimmt, und somit der adsorbatassistierte Haftfaktor steigt.

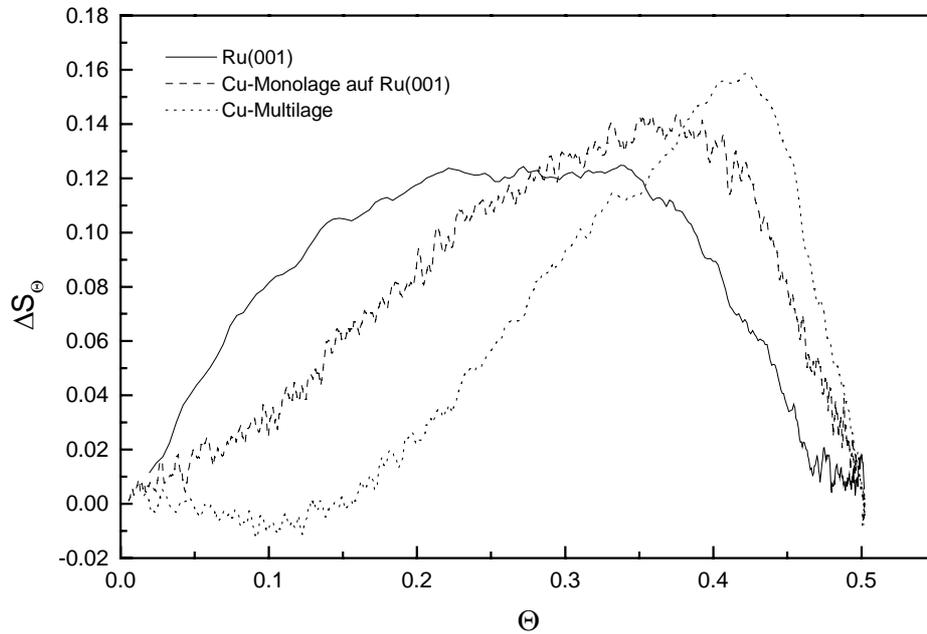


Abbildung 6-36: Anteil von  $S_\theta$ , der der adsorbatassistenten Komponente der Adsorption zugeordnet wird ( $T_S = 85 \text{ K}$ ,  $E_{kin} \approx 2,0 \text{ eV}$ ).

Abschließend kann man sagen, daß der Vergleich der bedeckungsabhängigen Haftfaktoren der pseudomorph verspannten Cu-Monolage mit der Ru(001)- und der Cu(111)-Oberfläche zeigt, wie - abhängig von dem betrachteten Bereich der Translationsenergie - die Bindungsstärke, Gitterkonstante und Adsorbatstruktur deutlichen Einfluß auf die Adsorptionsmechanismen nehmen.



## 7 Streumessungen am Metallschichtsystem Cu/Ru(001)

In diesem Kapitel werden flugzeit- und winkelaufgelöste Streumessungen von Heliumatomen und CO-Molekülen an der Ru(001)-Oberfläche, der Cu-Monolage und der Cu-Multilage durchgeführt. Diese Messungen liefern zusätzliche Informationen über die spezifischen Oberflächeneigenschaften der drei Systeme und deren Einfluß auf die Adsorptionskinetik.

### 7.1 Heliumstreuung

Helium eignet sich als inertes Edelgas sehr gut, um in Streumessungen die Oberflächentopologie zu untersuchen. Aufgrund seiner elektronischen Konfiguration ist die Wechselwirkung mit der Oberfläche rein repulsiv. Die Streuung an dicht gepackten Metalloberflächen zeichnet sich durch einen ausgeprägten spekularen Peak aus. Nur ein geringer Anteil der auftreffenden Heliumatome wird aufgrund der Wechselwirkung mit Phononen inelastisch gestreut [184]. Mit gewissen Einschränkungen läßt sich deshalb aus Heliumstreumessungen in Analogie zur Neutronen- und Röntgenbeugung der Debye-Waller-Faktor bestimmen (vgl. Kap. 4.3.1).

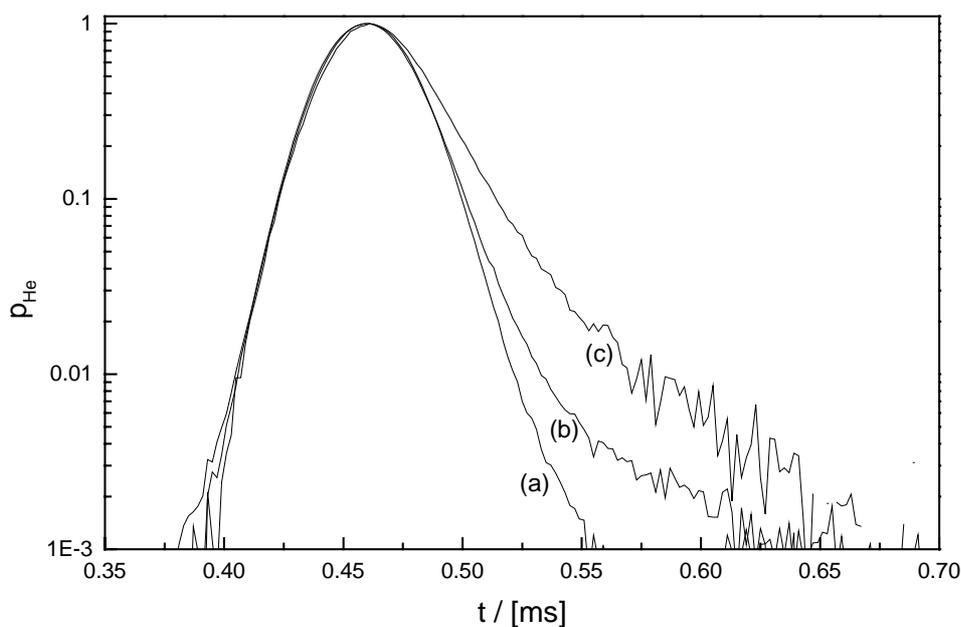


Abbildung 7-1: Vergleich der Helium-Flugzeitspektren des ungestreuten Heliumstrahls (a) mit dem an der Cu(111)-Oberfläche bei  $T_S = 85\text{ K}$  (b) bzw.  $T_S = 700\text{ K}$  (c) in spekularer Richtung gestreuten Heliumstrahl. Das Flugzeitmaximum ist auf eins normiert und logarithmisch aufgetragen.

In Abbildung 7-1 sind drei verschiedene Helium-Flugzeitspektren aufgetragen. Sie zeigen die Flugzeitverteilung des ungestreuten Heliumstrahls (a) im Vergleich mit der Flugzeitverteilung des Heliumstrahls in spekulärer Ausfallsrichtung, nachdem er unter einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  gegenüber der Oberflächennormale von der Cu(111)-Oberfläche gestreut wurde. Die Oberflächentemperatur betrug dabei 85 K (b) und 700 K (c). In der linearen Auftragung zeigen alle drei Verteilungen einen ähnlichen Verlauf. Das heißt, daß die Streuung an der Oberfläche überwiegend elastisch ist. Die Maxima liegen bei  $t_{\max} = 460\mu\text{s}$ . Die absolute Höhe der Maxima nimmt im Verhältnis (a):(b):(c) = 1:0,68:0,14 ab, wie man es im Rahmen der Debye-Waller-Theorie erwartet. In der logarithmischen Auftragung zeigt sich jedoch bei Messung (b) und (c) für  $t > t_{\max}$  ein geringer Anteil inelastisch von der Oberfläche gestreuter Heliumatome, die aufgrund der längeren Flugzeit verzögert im Massenspektrometer nachgewiesen werden. Dieser Anteil nimmt mit zunehmender Oberflächentemperatur signifikant zu. Nimmt man einen Flächenvergleich zwischen (a) und (c) vor, so liegt der Anteil der inelastisch gestreuten Heliumatome für  $T_s = 700\text{ K}$  bei 2%. Das heißt, daß im Temperaturbereich bis 700 K die elastische Heliumstreuung dominiert.

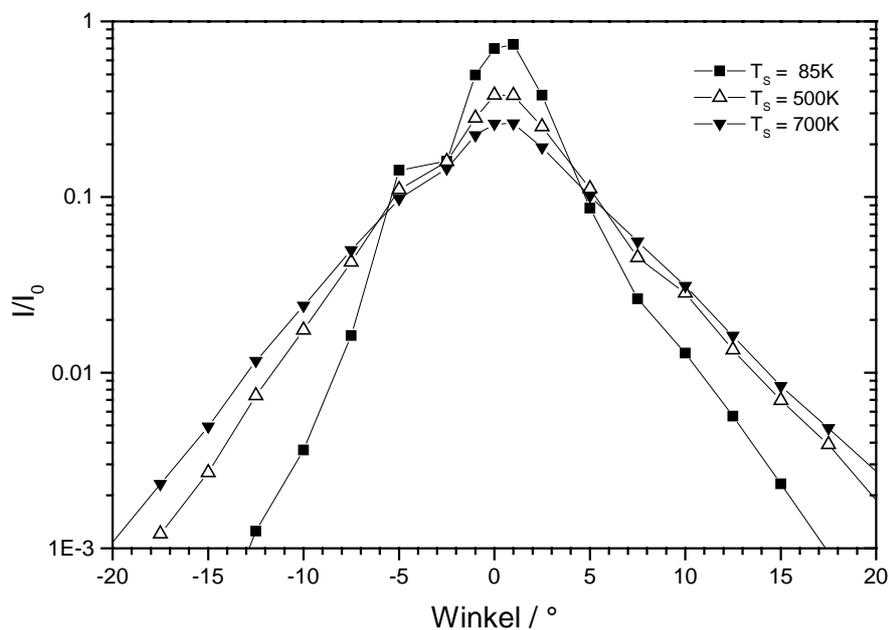


Abbildung 7-2: Winkelverteilung der Heliumstreuung als Funktion der Oberflächentemperatur der Cu-Monolage bezogen auf den spekularen Winkel; Einfallswinkel:  $-30^\circ$ .

In Abbildung 7-2 ist die Winkelverteilung, der von der Cu-Monolage bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen gestreuten Heliumatome, aufgetragen. Als Maß für die Intensität der

Heliumstreuung gilt das Maximum der Flugzeitverteilung I unter dem gegebenen Winkel. Der inelastisch gestreute Anteil wird also nicht berücksichtigt, da dieser erst bei höheren Flugzeiten detektiert wird. Da das Peakmaximum der Flugzeitverteilung des gestreuten Strahls I mit dem Peakmaximum des ungestreuten Strahls  $I_0$  zusammenfällt, handelt es sich in Abbildung 7-2 um die Winkelverteilung der elastisch gestreuten Heliumatome. Dabei wurden die Winkelverteilungen auf die Intensität  $I_0$  des Flugzeitmaximums des ungestreuten Strahls normiert.

Die mittlere Halbwertsbreite der Winkelverteilung  $\Delta\Theta$  des ungestreuten Heliumstrahls wurde für diesen experimentellen Aufbau zu  $3,0^\circ$  (FWHM) bestimmt (vgl. Kap. 2.5.3). Für die Bestimmung von  $\Delta\Theta$  wurden die Meßdaten mit einer Gaußkurve angefitet und aus den Fitparametern der FWHM-Wert berechnet.  $\Delta\Theta$  steigt durch die Streuung an der Oberfläche an. Bei  $T_S = 85$  K beträgt  $\Delta\Theta = 4,2^\circ$  (FWHM). Die Streuung erfolgt also nur in erster Näherung an einer glatten Oberfläche. Die diffuse Streuung an Gitterdefekten oder Verunreinigungen führt zu einer Aufweitung des Strahls. In Abbildung 7-2 erkennt man gut, daß  $\Delta\Theta$  mit zunehmender Oberflächentemperatur weiter steigt ( $\Delta\Theta_{500\text{ K}} = 5,5^\circ$ ,  $\Delta\Theta_{700\text{ K}} = 7,2^\circ$ ). Diese Beobachtung kann nicht durch die Debye-Waller-Theorie beschrieben werden, da diese neben einem temperaturabhängigen Peakmaximum eine temperaturunabhängige Peakform der Winkelverteilung fordert.

Die Erhöhung der Temperatur hat jedoch neben der größeren Schwingungsamplitude der Kristallatome noch den zweiten Effekt, daß sich die Mobilität der Atome erhöht. Dadurch treten verstärkt Gitterfehler im Kristall auf, die zu einer Aufrauung der Kristalloberfläche führen („topological roughness“). Mit dieser temperaturbedingten Aufrauung der Oberfläche nimmt der Anteil der diffusen Streuprozesse zu. Die Streuintensität nimmt in erster Näherung linear mit der Gleichgewichtskonzentration an Defektstellen ab. Wird dieser Effekt mit berücksichtigt, so muß Gleichung 4-18 zur Beschreibung der temperaturabhängigen Beugung um einen zusätzlichen Faktor für diffuse Streuung erweitert werden [34]:

$$I(T) = I(T = 0) \cdot \exp\left(-\frac{T}{\tau_{Debye}}\right) \cdot \left(1 - a \cdot \exp\left(-\frac{E_{Defekt}}{k_B T}\right)\right) \quad (7-1)$$

$E_{Defekt}$  stellt dabei die Aktivierungsenergie für die Bildung eines Defekts auf der Oberfläche dar. Mit  $a$  wird u.a. der mittlere Streuquerschnitt pro Defektatom berücksichtigt.

Die Aktivierungsenergie  $E_{Defekt}$  ist eine materialspezifische Größe, die der Energie entspricht, die notwendig ist, um Diffusion der Kristallatome zu ermöglichen. Diese Energie skaliert in erster Näherung mit der Koordination der Atome (Stufenkanten, Ecken) und mit der interatomaren Bindungsenergie der Kristallatome in der Oberfläche und damit indirekt mit der

Schmelztemperatur des jeweiligen Kristalls. Um den Einfluß dieser Kristalleigenschaften auf die diffuse Heliumstreuung zu untersuchen, wurde die Heliumstreuung winkelaufgelöst für die drei Oberflächen Ru(001), Cu-Monolage und Cu(111) untersucht (vgl. Abb. 7-3). Dafür wurden die winkelaufgelösten Messungen auf das jeweilige Maximum im spekularen Streuwinkel normiert. Bei einer Oberflächentemperatur  $T_s$  von 85 K ist die Winkelverteilung der Heliumstreuung für alle drei Oberflächen annähernd identisch. Das entspricht den Erwartungen, da  $E_{\text{Defekt}}$  auf allen drei Oberflächen zu groß ist als daß bei 85 K die Entstehung von thermisch aktivierten Defektstellen beobachtbar wäre. Das kleine Nebenmaximum in der linken Flanke der Verteilungen ist ein Artefakt der Messung, welches bei sehr schmalen Winkelverteilungen sichtbar wird (vgl. Kap. 2.5.3). Erhöht man die Oberflächentemperatur, so wird die Verteilung der gestreuten Heliumatome breiter.

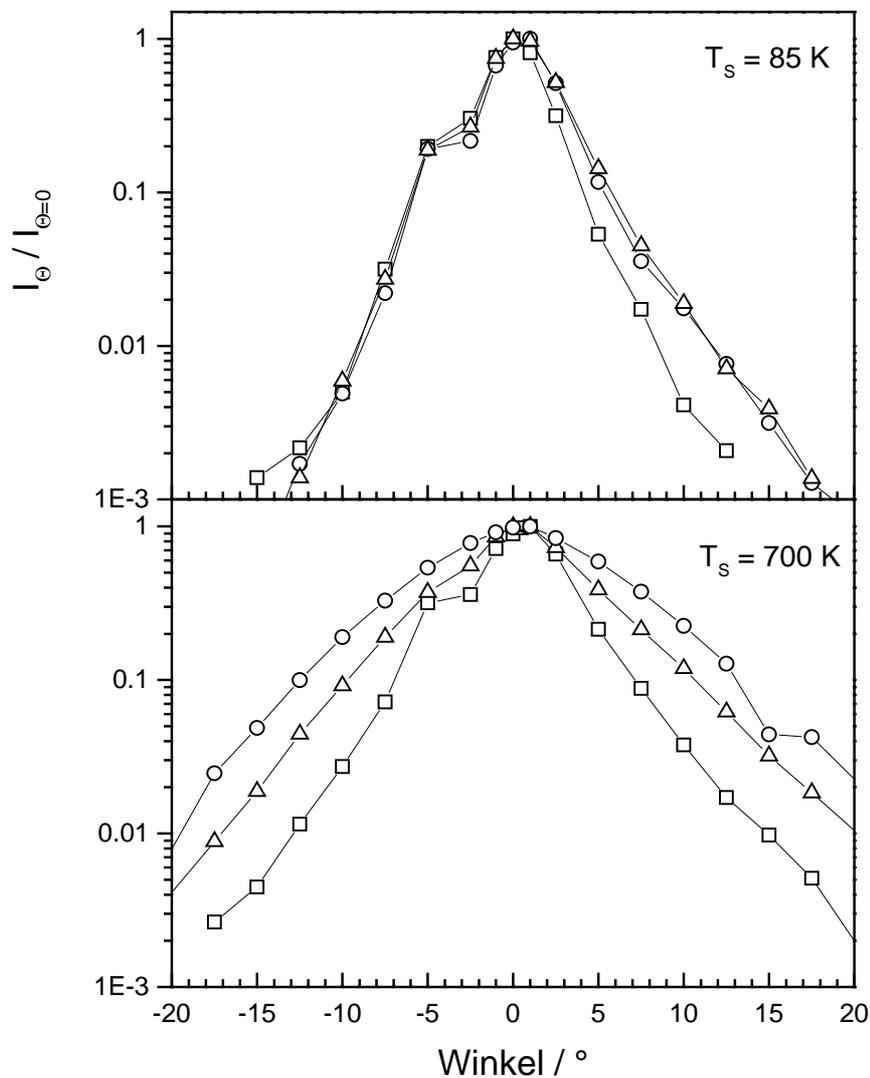


Abbildung 7-3: Zunahme des diffusen He-Streuanteils mit der Temperatur in Abhängigkeit von der Oberfläche (Ru(001)(□), Cu-Monolage (△), Cu(111) (○)).

Bei  $T_S = 700$  K erkennt man einen deutlichen Unterschied in der Winkelverteilung zwischen den drei Oberflächen. Die Heliumstreuung an der Ru(001)-Oberfläche zeigt die geringste Verbreiterung im Vergleich zur Streuung bei 85 K. Der diffuse Anteil der Streuung auf der Cu(111)-Oberfläche hat dagegen zu einer deutlichen Verbreiterung der Verteilung geführt. Die Cu-Monolage zeigt eine Zunahme die zwischen der für Ru(001) und Cu(111) liegt.

Die Bestimmung der Breite der Verteilungen  $\Delta\Theta$  ergibt bei 85 K auf allen drei Oberflächen ein  $\Delta\Theta \approx 4,2^\circ$ . Die Zunahme der Breite bei einer Erhöhung der Oberflächentemperatur auf  $T_S = 700$  K ergibt sich zu  $\Delta\Theta_{\text{Ru}(001)} = 4,8^\circ$ ,  $\Delta\Theta_{\text{Cu-Monolage}} = 7,2^\circ$  und  $\Delta\Theta_{\text{Cu}(111)} = 10,3^\circ$  auf den drei Oberflächen. Ruthenium mit dem höchsten Schmelzpunkt zeichnet sich durch die kleinste Winkelverbreiterung aus. Die Verbreiterung der Streuverteilung auf der Cu-Monolage ist kleiner als auf der Cu-Multilage. Das kann darauf zurückgeführt werden, daß, wie aus Cu-TPD-Messungen hervorgeht, die Cu-Monolage fester gebunden ist als die Cu-Multilage, und deshalb die temperaturabhängige Defektdichte in der Cu-Monolage geringer ist. Es läßt sich also eine Abhängigkeit der Winkelverteilung zur Bindungsenergie der Oberflächenkristallatome ableiten.

Dieser Effekt hat auch Einfluß auf die Abnahme der Intensität im Streumaximum. Untersucht man die temperaturabhängige Intensität des elastisch gestreuten Heliumstrahls im spekularen Ausfallswinkel, so beruht die Abnahme nach Gleichung 7-1 zum einen auf dem Debye-Waller-Faktor und zum anderen auf der diffusen Streuung an Defektstellen. Der Einfluß der diffusen Streuung ist jedoch nur gering. Heliumstreumessungen an einer Cu(100)-Oberfläche zeigen, daß sich die Temperaturabhängigkeit der elastischen Peakamplitude in guter Näherung alleine mit dem Debye-Waller-Formalismus beschreiben lassen [71]. Im folgenden wird deshalb letzterer Faktor für die Auswertung des spekularen Strahls vernachlässigt, um in einer ersten Näherung die Debye-Temperatur der Oberflächen zu bestimmen.

In Abbildung 7-4 ist der Verlauf der Amplitude  $I(T)$  im Flugzeitmaximum des spekularen Heliumstrahls für die Streuung an Ru(001), der Cu-Monolage und der Cu-Multilage dargestellt. Man erkennt für alle drei Oberflächen einen Abfall zu höheren Temperaturen. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen und damit die Vergleichbarkeit der Streumessungen an den drei Oberflächen untereinander zu überprüfen, wurden die Messungen bis über die Desorptionstemperatur der Cu-Schichten fortgeführt. Der Sprung der Streuintensität in den Messungen der Cu-Schichten bei hohen Temperaturen resultiert aus der Desorption der Cu-Lagen und der nachfolgenden Streuung an der Ru(001)-Substratoberfläche für  $T_S > 1200$  K. Der Meßwert der Multilage bei 1200 K wurde eingeklammert, da bei dieser Temperatur die Cu-Multilage bereits vollständig desorbiert sein sollte (vgl. Cu-TPD-Messungen, Kap. 6.1.2).

Vermutlich liegt hier ein Fehler in der Protokollierung des Temperaturwertes vor. Da jedoch für die Streuung an den Cu-Oberflächen die Werte für  $T_S > 1200$  K (also nachdem die Cu-Schichten desorbiert sind) gut mit den Werten für die Streuung an der Ru-Oberfläche übereinstimmen, ist der experimentelle Nachweis erbracht, daß die Streumessungen auch untereinander verglichen werden können.

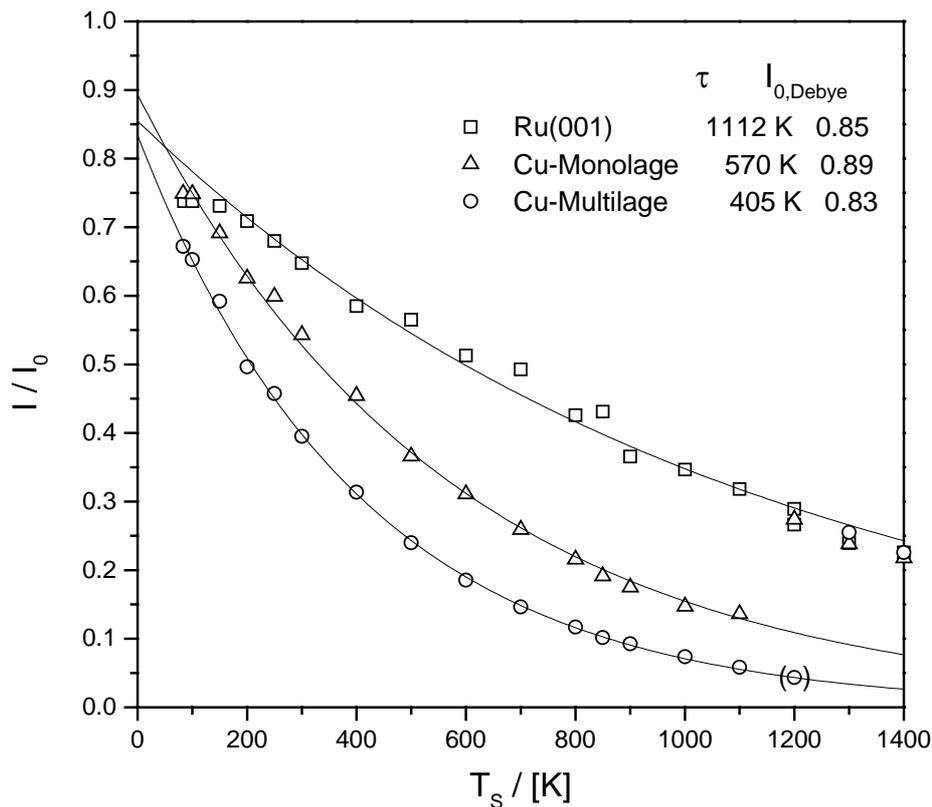


Abbildung 7-4: Abnahme der He-Streuintensität mit der Temperatur auf den verschiedenen Oberflächen.

Aus dem Debye-Waller-Formalismus für hohe Temperaturen kann ein exponentielles Verhalten von  $I(T)$  abgeleitet werden (vgl. Gleichung 4-24):

$$I(T) = I_{0,Debye} \exp\left(-\frac{T}{\tau}\right) \quad (7-2)$$

$I_{0,Debye}$  beschreibt dabei die Streuintensität der gebeugten Heliumatome bei  $T = 0$  K und  $\tau$  gibt jene Temperatur wieder, bei der  $I(T)$  auf  $I_{0,Debye} \cdot 1/e$  abgefallen ist. Mit einem Fit wurden die beiden Werte  $\tau$  und  $I_{0,Debye}$  bestimmt. Die Meßdaten lassen sich in sehr guter Näherung durch Gleichung 7-2 beschreiben.

$I_{0,\text{Debye}}$  liegt für alle drei Oberflächen eng nebeneinander. Sie ist für die Cu-Monolage mit 0,89 am höchsten. Die Ru(001)-Oberfläche mit 0,85 und die Cu-Multilage mit 0,83 liegen leicht darunter. Dabei ist die Streuintensität mit 1 auf den ungestreuten Heliumstrahl normiert. Das heißt, daß z.B. auf Ru(001) bei  $T = 0$  K 85% der Heliumatome elastisch an der glatten Oberfläche reflektiert und 15% an Defektstellen diffus gestreut werden. Die Zunahme der Defektdichte (z.B. Stufendichte) auf der im Stranski-Krastanov-Mode aufwachsenden Cu-Multilage führt zur Abnahme von  $I_{0,\text{Debye}}$ . Interessanterweise nimmt  $I_{0,\text{Debye}}$  auf der pseudomorph aufwachsenden Cu-Monolage im Vergleich zum Ru-Substrat zu. Diese Beobachtung liefert ein Indiz dafür, daß durch das Aufwachsen der pseudomorphen Cu-Monolage die Defektstellendichte an der Oberfläche reduziert werden kann.

Aus dem Fitparameter  $\tau$  läßt sich nach Gleichung 4-24 direkt die Debye-Temperatur berechnen:

$$\tau = \frac{2M k_B T_D^2}{\hbar^2 k_i^2 24 \cos^2 \Theta} \quad (7-3)$$

mit  $\hbar^2 k_i^2 = 2m_{\text{He}} E_{\text{kin,He}}$  und  $E_{\text{kin,He}} = 0,065 \text{ eV}$

Experimentell können damit die Oberflächen-Debye-Temperaturen bestimmt werden zu:

- $T_{\text{D,OF,Ru(001)}} = 446 \text{ K}$  (Literaturwert:  $T_{\text{D,Ru}} = 400 \text{ K}$  bzw.  $426 \text{ K}$  [138]\*)
- $T_{\text{D,OF,Cu-Monolage}} = 405 \text{ K}$
- $T_{\text{D,OF,Cu-Multilage}} = 341 \text{ K}$  (Literaturwert:  $T_{\text{D,Cu}} = 344 \text{ K}$  [135])

Sowohl für die Ru(001)-Oberfläche als auch für die Cu-Multilage stimmen die experimentell ermittelten Oberflächen-Debye-Temperaturen  $T_{\text{D,OF}}$  innerhalb eines 5% Fehlers mit den aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmten  $T_{\text{D}}$  des Ru- bzw. des Cu-Kristalls überein. Diese Übereinstimmung ist zunächst unerwartet, da die Oberflächen-Debye-Temperatur aufgrund der niedrigeren Koordination der Oberflächenatome niedriger als die Debye-Temperatur im Kristall sein sollte. In einem einfachen Bild betrachtet fehlt dem Oberflächenatom die Hälfte der Federkraft senkrecht zur Oberfläche, wodurch die Schwingungen um die Ruhelage in diese Richtung größer und damit die Debye-Temperatur kleiner wird. Aufgrund der nur eingeschränkten Gültigkeit der Debye-Waller-Theorie für

---

\* Die Angabe der Debye-Temperatur von Ruthenium zeigt in den verschiedenen Literaturquellen große Abweichungen. So werden auch in der am häufigsten zitierten Quelle, dem International Tables for X-Ray Crystallography zwei verschiedene Werte angegeben.

Atomstreuung (vgl. Kap. 4.3.1.2) ist keine quantitativ exakte Bestimmung von  $T_D$  mittels He-Streuung zu erwarten. Levi et al. hat die Einführung eines konstanten Korrekturfaktors  $C$  im Exponenten der Gleichung 4-24 bzw. im Nenner von Gleichung 7-3 vorgeschlagen, um den Debye-Waller-Formalismus auf die Atomstreuung an Metalloberflächen zu erweitern [72].  $C$  ist dabei von der Teilchenenergie und der Form des Wechselwirkungspotentials abhängig ( $C = 1$  stellt die klassische Theorie dar). Für die He-Streuung an einer Cu(111)-Oberfläche wurde der Korrekturfaktor von Levi zu  $C = 1,3$  bestimmt. Unter der Annahme einer Cu-Oberflächen-Debye-Temperatur von 244 K, wie aus LEED-Messungen bestimmt, resultiert in der vorliegenden Messung  $C = 0,51$  für die Cu-Multilage. Man erkennt also eine deutliche Abweichung, obwohl die experimentellen Randbedingungen vergleichbar sind. Zieht man einen qualitativen Vergleich, so zeigen die Resultate, daß  $T_{D,OF}$  im vorliegenden Experiment im Vergleich zu  $T_{D,OF}$  aus LEED-Messungen zu hoch bestimmt wird. Die Verhältnisse zwischen  $T_D$  von Ru(001) und der Cu-Multilage skalieren jedoch in sehr guter Näherung mit den Verhältnissen der Literaturwerte, so daß ein Vergleich zwischen den Oberflächen möglich ist.

$T_{D,OF}$  der Cu-Monolage (405 K) liegt 64 K höher als  $T_{D,OF}$  der Cu-Multilage und 41 K tiefer als  $T_{D,OF}$  von Ru(001). Auf der Cu-Monolage ist das Oberflächenkupferatom senkrecht zur Oberfläche direkt zum Rutheniumsubstrat gebunden. Die Bindungsstärke zwischen Cu-Ru bestimmt in erster Näherung die Auslenkung des Oberflächenatoms entlang der Oberflächennormale und damit die mittels He-Streuung bestimmte Debye-Temperatur. Das heißt, daß die höhere Debye-Temperatur die Folge der stärkeren Bindung zwischen Cu-Ru im Vergleich zur Bindung zwischen Cu-Cu ist.

## 7.2 Winkelaufgelöste CO-Streumessungen an Cu/Ru(001)

Die Messung der Winkelverteilung von an der Oberfläche gestreuten CO-Molekülen ist eine direkte Methode, um elastische oder direkt inelastische Streuung von der Desorption akkommodierter CO-Moleküle zu unterscheiden. Diese Methode zur Untersuchung der verschiedenen Gas-Oberflächen-Wechselwirkungen wurde bereits für die verschiedensten Systeme angewandt [185-195]. Mittels des um die Probenachse rotierbaren Quadrupol-Massenspektrometers (RQMS) (vgl. Kap. 2.5) kann die Winkelabhängigkeit der von der Oberfläche innerhalb der Streuebene desorbierenden oder gestreuten Teilchen untersucht werden. In den im folgenden dargestellten Messungen betrug der Winkel des einfallenden CO-

Strahls bezüglich der Oberflächennormale  $30^\circ$ . Mit dem RQMS wurde die Winkelverteilung der gestreuten CO-Moleküle untersucht. Da im allgemeinen das Untergrundsignal durch den CO-Hintergrunddruck wesentlich größer ist als der Anteil der CO-Moleküle, die direkt nach der Streuung an der Oberfläche im RQMS nachgewiesen werden, muß eine phasensensitive Messung erfolgen. Der CO-Molekularstrahl wird in Molekülpakete zerhackt, und jedes einzelne Molekülpaket wird durch den mit dem Startsignal der Chopperelektronik getriggerten Vielkanalanalysator flugzeitaufgelöst nachgewiesen. Diese Meßmethode erlaubt die Trennung des Streusignals vom konstanten Hintergrunddruck des Restgases. Winkelaufgelöste Streumessungen wurden als Funktion der Oberflächentemperatur  $T_S$  und der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der auftreffenden CO-Moleküle durchgeführt.

## 7.2.1 CO-Streumessungen an der reinen Metalloberfläche

Es wurde das Streuverhalten von CO auf der Ru(001)-Oberfläche, der Cu-Monolage und der Cu-Multilage untersucht. Durch einen Vergleich der Streuwinkelverteilung sind Rückschlüsse auf den Einfluß der Oberflächeneigenschaften des Metallschichtsystems auf die Adsorptionskinetik der CO-Moleküle möglich. Um sicherzustellen, daß die Streuung an der reinen Oberfläche stattfindet, wurde eine Oberflächentemperatur von  $T_S = 700$  K für die Cu-Schichten bzw.  $T_S = 900$  K für die Ru(001)-Oberfläche gewählt. Die mittlere Aufenthaltsdauer  $t_r$  der adsorbierten CO-Moleküle auf der Oberfläche wird bestimmt mit:

$$t_r = \frac{1}{\nu_d} \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T_S}\right) \quad (7-4)$$

Nimmt man die aus Kapitel 6.2 bekannten Bindungsenergien, so ist  $t_r$  auf allen drei Oberflächen wesentlich kleiner als  $1 \mu\text{s}$ . Bei einem Fluß von  $5 \cdot 10^{14}$  Teilchen/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) ergibt sich eine maximale mittlere Gleichgewichtsbedeckung  $\Theta \ll 0,000001$  ML. Die Randbedingung einer unbedeckten Metalloberfläche ist also sicher erfüllt.

In Abbildung 7-5 ist die gemessene Winkelverteilung eines CO-Strahls mit einer kinetischen Energie von  $E_{\text{kin}} = 0,09$  eV dargestellt. Die Winkelverteilung besteht aus zwei Komponenten. Eine Cosinus-Verteilung mit dem Maximum in Richtung der Oberflächennormale und einer Streukomponente mit dem Maximum in Richtung des spekularen Streuwinkels ( $30^\circ$ ). Mit der Cosinus-Verteilung werden die CO-Moleküle beschrieben, die beim Auftreffen auf die Oberfläche akkommodieren und damit die Information über

Auftreffwinkel und Auftreffenergie verlieren. Die anschließende Desorption erfolgt mit einem Maximum entlang der Oberflächennormalen.

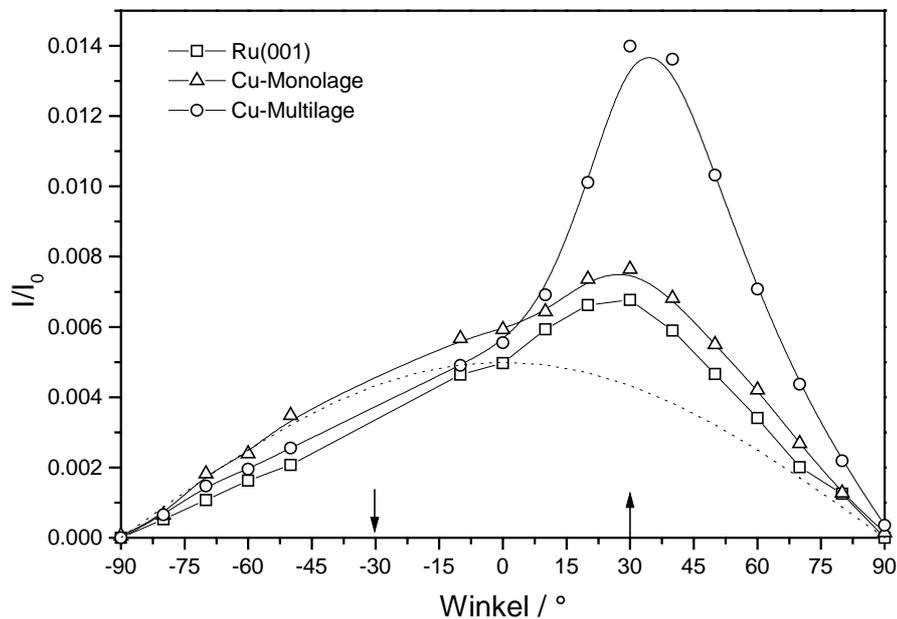


Abbildung 7-5: Winkelverteilungen der an den Oberflächen bei  $T_s = 700$  K bzw.  $900$  K gestreuten CO-Moleküle. ( $E_{kin}(CO) = 0,09$  eV). Die gepunktete Linie entspricht einer cosinusverteilten Desorption senkrecht zur Oberfläche. Der Einfallswinkel des CO-Strahls beträgt  $-30^\circ$  (Pfeil).

Die Streukomponente entlang der Richtung des spekularen Winkels erhält man durch Abzug einer cosinusverteilten Komponente wie in Abbildung 7-5 von den Streudaten. Diese Komponente kann direkt inelastisch gestreuten CO-Molekülen zugeordnet werden. Die Breite  $\lambda$  des direkt inelastischen Anteils (vgl. Kap. 4.3.2) ist für die Cu-Multilage mit ca.  $40^\circ$  im Vergleich zum elastischen Heliumpeak mit  $\lambda_{He} = 6^\circ$  bei gleicher Oberflächentemperatur stark verbreitert. Für Cu-Monolage und Ru(001)-Oberfläche ist  $\lambda > 40^\circ$ . Eine eindeutige Trennung der direkt inelastischen Komponente von der Cosinus-Verteilung ist jedoch nicht möglich. Die Größe  $\lambda$  gibt damit ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Streuteilchen wieder. Obwohl  $S_0$  der drei Oberflächen bei  $E_{kin} = 0,09$  eV nur geringfügig unterschiedlich ist, zeigt die Streuung von der Ru(001)-Oberfläche eine deutlich höhere direkt inelastische Streukomponente als die Cu-Schichten. Dies ist ein direkter Hinweis, daß  $\alpha$ , das definiert ist als die Wahrscheinlichkeit in einen Precursorzustand zu akkommodieren, auf Cu größer ist als auf Ru. Folglich müßte dann die Übergangsrate aus dem Precursorzustand auf der Ru-Oberfläche aufgrund der im Vergleich höheren Bindungsenergie am höchsten sein und damit

letztlich in einem annähernd identischen  $S_0$  bei  $E_{\text{kin}} = 0,09$  eV resultieren. Unter dem spekularen Streuwinkel wird das Flugzeitmaximum im RQMS für alle drei Oberflächen um  $\Delta t = 25 \pm 3$   $\mu\text{s}$  später detektiert als der ungestreute Strahl. Geht man davon aus, daß das CO direkt von der Oberfläche gestreut wird, so ist die Flugzeitverzögerung auf einen Energietransfer vom Streuteilchen auf die Oberfläche und einer damit verbundenen längeren Flugzeit zwischen Oberfläche und RQMS zurückzuführen. Die Auswertung der Flugzeitverteilungen für den spekularen Winkel auf allen drei Oberflächen ergab ein Verhältnis von Energie  $E_i$  der eintreffenden zur Energie  $E_f$  der gestreuten Teilchen von  $E_f/E_i = 0,45 \pm 0,10$ . Die Breite der Flugzeitverteilung nimmt dabei ebenfalls mit  $S_f/S_i = 0,6 \pm 0,1$  zu<sup>\*</sup>. Das CO-Molekül verliert also durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche 55% seiner kinetischen Energie, wobei der Energieverlust nicht diskret ist sondern einer breiten Verteilung unterliegt. Ein Unterschied der drei Oberflächen ist für diese beiden Größen innerhalb der Fehlergrenzen nicht beobachtbar. Der erwartete Unterschied aufgrund verschiedener  $\alpha$  muß dementsprechend kleiner als die angegebenen Fehlergrenzen sein.

Die Tatsache, daß das Maximum der direkt inelastischen Streuung entlang der spekularen Richtung bzw. nur leicht superspekular gerichtet ist, kann im Rahmen des „hard cube“-Modells erklärt werden. Das Verhältnis  $\varepsilon_i$  zwischen Translations- und Oberflächenenergie (vgl. Gleichung 5-9) liegt mit 0,59 für 700 K bzw. 0,75 für 900 K in der Nähe des Schnittpunkts für  $\eta = 0$  (vgl. Abb. 5-5). Das heißt, das  $\Theta_f \approx \Theta_s$ . Man erwartet also erst für höhere kinetische Energien eine deutliche Abweichung des Streumaximums von der spekularen Richtung.

Beim Vergleich der drei Winkelverteilungen fällt auf, daß der direkt inelastische Anteil für die Streuung an der Cu-Multilage am größten ist, wohingegen die entsprechenden Anteile auf der Ru(001)-Oberfläche und der Cu-Monolage annähernd identisch sind. Wie schon in Kapitel 6 ausgeführt, ist die Bindung der Moleküle zur Oberfläche ein wichtiger Faktor für die Wahrscheinlichkeit zur Akkommodation auf der Oberfläche. Die Cu-Multilage mit der geringsten Bindungsenergie zum CO zeigt deshalb den größten Anteil von direkt inelastisch gestreuten CO-Molekülen. Auf der Ru(001)-Oberfläche und der Cu-Monolage ist dieser Anteil annähernd identisch, obwohl  $E_{B,Cu-Monolage}$  nur halb so groß ist wie  $E_{B,Ru(001)}$ . Eine mögliche Erklärung liefert auch hier wie bereits bei der Interpretation der Haftfaktormessungen der Koeffizient  $\alpha$ . Das Massenverhältnis zwischen Cu-CO ist für einen Energietransfer günstiger als zwischen Ru-CO. Dieser Effekt ist klein, da sonst ein Unterschied im Verhältnis  $E_f/E_i$

---

\* S bezeichnet das hydrodynamische Geschwindigkeitsverhältnis der Flugzeitverteilung

beobachtbar wäre. Er könnte jedoch die niedrigere Bindungsenergie kompensieren, wodurch effektiv auf beiden Oberflächen ein ähnliches Streuverhalten resultiert.

Um einen tieferen Einblick in diese Zusammenhänge zu erhalten wurden die CO-Moleküle mit einer höheren kinetischen Energie von  $E_{\text{kin}} = 1,0 \text{ eV}$  bei ansonsten identischen experimentellen Randbedingungen gestreut. In Abbildung 7-6 ist das Ergebnis dieser winkelaufgelösten Messungen dargestellt. Aufgrund der signifikant höheren Translationsenergie hat der Anteil der direkt inelastisch gestreuten Moleküle deutlich zugenommen. Unter dem inelastischen Streupeak kann der cosinusverteilte Anteil nicht mehr getrennt aufgelöst werden<sup>†</sup>.

Der Vergleich der drei verschiedenen Oberflächen zeigt ein ähnliches Ergebnis wie schon für den niederenergetischen Strahl. Der direkt inelastische Peak ist für die Cu-Multilage am größten. Auf Ru(001) und Cu-Monolage zeigt die Winkelverteilung einen annähernd gleichen Verlauf mit einem Streumaximum, das um 60% geringer ist als auf der Cu-Multilage. Das Maximum der Streuintensität für die Cu-Monolage ist im Vergleich zu Ru(001) jedoch deutlich zu höheren Winkeln verschoben.

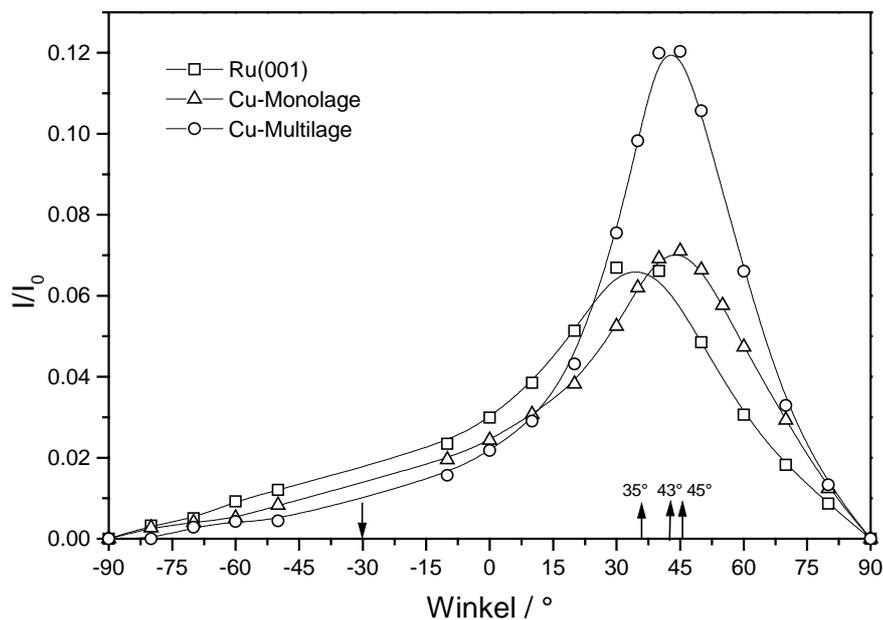


Abbildung 7-6: Winkelverteilung der an den Oberflächen bei  $T_s = 700 \text{ K}$  bzw.  $900 \text{ K}$  gestreuten CO-Moleküle. ( $E_{\text{kin}}(\text{CO}) = 1,0 \text{ eV}$ ).

<sup>†</sup> Im Falle einer rein cosinusförmigen Winkelverteilung liegt aufgrund des kleinen Detektionsraumwinkelements, über das im Formationsraum des RQMS überintegriert wird, im Maximum ein  $I/I_0 = 0,008$  vor.

Im Rahmen des „hard cube“-Modells kann die Verschiebung zu superspekularen Winkeln damit begründet werden, daß der Energietransfer auf die Cu-Atome in der Oberfläche effektiver ist als auf die Ru-Atome. Die auf der Basis von Gleichung 5-10 berechnete Verschiebung für  $\mu_{\text{CO/Ru}} \approx 0,28$  beträgt  $\eta_{\text{Ru,theo}} = -14,5^\circ$ . Analog ergibt sich für  $\mu_{\text{CO/Cu}} \approx 0,50$  der Wert für  $\eta_{\text{Cu,theo}} = -27,7^\circ$ . Demnach sind die experimentelle ermittelten Werte sind mit  $\eta_{\text{Cu-Mono,exp}} = -15^\circ$ ,  $\eta_{\text{Cu-Multi,exp}} = -13^\circ$  und  $\eta_{\text{Ru(001),exp}} = -5^\circ$  absolut gesehen zu hoch. Dieses Ergebnis bestätigt die Beobachtung anderer Experimente, daß der Netto-Energietransfer durch das „hard cube“-Modell zu hoch angenommen wird [74]. Von der Tendenz geben die experimentellen Ergebnisse die Theorie jedoch richtig wieder.

Um eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erhalten müssen Korrekturfaktoren angewandt werden, wodurch das Modell natürlich an Einfachheit verliert. Ein Defizit des „hard cube“-Modells liegt darin begründet, daß es ein Einteilchenmodell beschreibt. Die Streuung findet aber nicht an einem einzelnen Oberflächenatom sondern an einem gekoppelten System von Atomen im Kristallgitter statt. Man kann das Modell in der Weise modifizieren, daß das Gasteilchen nicht mit einem einzelnen „freien“ Oberflächenatom stößt sondern mit einem gekoppelten System, welches sich durch eine effektive Masse  $\mu_{\text{eff}}$  auszeichnet. Berechnet man aus den experimentell ermittelten Streuwinkeln mit Gleichung 5-10 die effektive Masse des gekoppelten Systems, so ergibt sich  $\mu_{\text{eff,Cu-Monolage}} = 1,5 \cdot m_{\text{Cu}}$ ,  $\mu_{\text{eff,Cu-Multilage}} = 1,7 \cdot m_{\text{Cu}}$  und  $\mu_{\text{eff,Ru(001)}} = 2,8 \cdot m_{\text{Ru}}$ . Die effektive Masse der Oberflächenatome im Stoß mit Gasteilchen ist also größer als die Masse des Einzelatoms, da sie über Bindungskräfte mit dem Atomgitter gekoppelt sind. Je höher die Bindungsenergie im Kristall ist desto höher sollte das Verhältnis zwischen  $\mu_{\text{eff}}$  und der Masse des Einzelatoms sein. Entsprechend ist das Verhältnis für Ruthenium am höchsten, wenn man davon ausgeht, daß der Schmelzpunkt des Kristallgitters ein Maß für die Bindungskräfte zwischen den Kristallatomen darstellt.

Allerdings wäre aufgrund dieser Argumentation zu erwarten, daß  $\mu_{\text{eff}}$  der Cu-Monolage aufgrund der höheren Desorptionstemperatur größer ist als  $\mu_{\text{eff}}$  der Cu-Multilage. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Um diesen Widerspruch aufzulösen, müssen differenziertere Modelle Anwendung finden (vgl. Kap. 5.3.2).

Auf der Basis des „hard cube“-Modells konnte jedoch deutlich gezeigt werden, daß der Netto-Energietransfer zwischen Gasteilchen und Oberfläche für die Cu-Schichten aufgrund des niedrigeren Massenverhältnisses größer ist. Zusammen mit der höheren Bindungsenergie von CO auf der Cu-Monolage führt das zu einem eher „rutheniumartigen“ Streuverhalten der Moleküle auf der Monolage.

## 7.2.2 CO-Streumessungen an der CO-bedeckten Metalloberfläche

Ein bei der Diskussion der Meßergebnisse zum bedeckungsabhängigen Haftfaktor immer wieder angewendete Erklärung zur Interpretation der Meßergebnisse lautet, daß  $\alpha'$  größer ist als  $\alpha$ ; daß also die Wahrscheinlichkeit für ein CO-Molekül auf der Oberfläche zu akkommodieren auf der Adsorbatschicht größer ist als auf der reinen Metalloberfläche. Ein Vergleich der Streumessungen an der reinen Metalloberfläche mit den adsorbatbedeckten Oberflächen kann diese Argumentation im Detail überprüfen.

Zu diesem Zweck wurde auf jede der drei Oberflächen bei  $T_S = 85$  K die entsprechende Sättigungsbedeckung CO adsorbiert und eine winkelaufgelöste Streumessung durchgeführt. In Abbildung 7-7 ist das Ergebnis für die Streuung der niederenergetischen CO-Moleküle ( $E_{\text{kin}} = 0,09$  eV) dargestellt. Man erkennt eine die Streuung dominierende cosinusförmige Winkelverteilung. Für eine klarere Darstellung wurde in die Abbildung eine reine Cosinus-Verteilung eingefügt. Damit läßt sich ein kleiner Anteil direkt inelastisch gestreuter CO-Moleküle identifizieren. Vergleicht man mit der Streuung der CO-Moleküle gleicher Energie auf der reinen Oberfläche (vgl. Abb. 7-5), so läßt sich unmittelbar feststellen, daß der Anteil der direkt inelastisch gestreuten CO-Moleküle auf der reinen Metalloberfläche für alle drei untersuchten Oberflächen höher ist als auf der adsorbatbedeckten Oberfläche. Das heißt also, daß in den untersuchten Systemen  $\alpha'$ , die Wahrscheinlichkeit auf der Adsorbatschicht zu akkommodieren, größer ist als  $\alpha$ , die Wahrscheinlichkeit auf der reinen Metalloberfläche zu akkommodieren.

Aus der Messung der adsorbatassistenten Adsorption bei hohen kinetischen Energien der auftreffenden CO-Moleküle konnte in Kapitel 6.4.4 weiter geschlossen werden, daß die Koeffizienten  $\alpha'_{\text{Cu-Multilage}} > \alpha'_{\text{Cu-Monolage}} > \alpha'_{\text{Ru(001)}}$ . Diese Schlußfolgerung aus Abbildung 6-37 zu ziehen ist aber nicht zwingend. In Abbildung 7-7 kann innerhalb der Meßunsicherheit kein Unterschied zwischen den Streuverteilungen auf den drei Oberflächen festgestellt werden. Auf der Basis dieser Messung ist anzunehmen, daß die unterschiedliche Bindung der CO-Moleküle in der Adsorbatschicht zum Substrat keinen Einfluß auf die Akkommodation der auf die Adsorbatschicht auftreffenden CO-Moleküle hat.

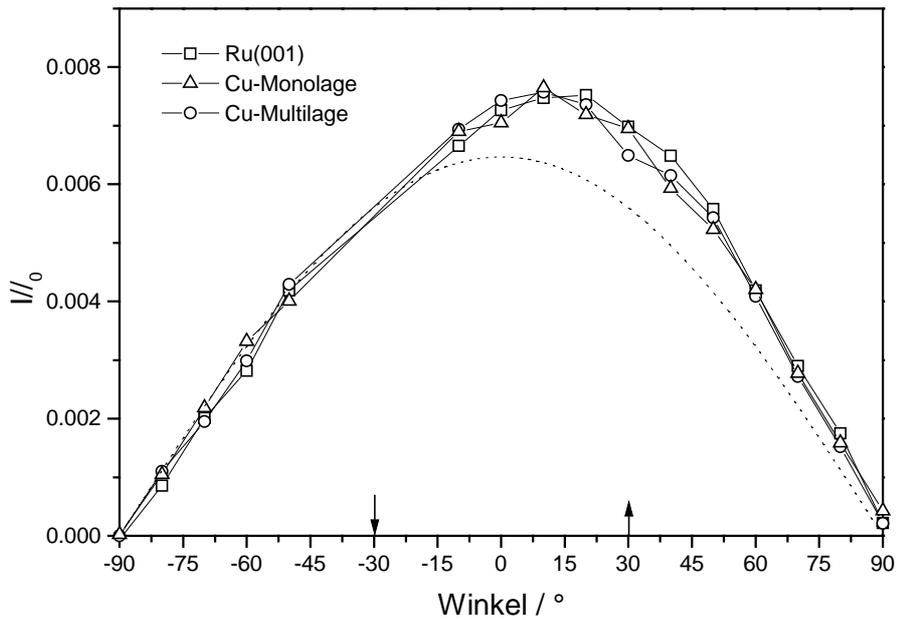


Abbildung 7-7: Winkelverteilung der an den Oberflächen bei  $T_S = 85\text{ K}$  gestreuten CO-Moleküle. ( $E_{kin}(CO) = 0,09\text{ eV}$ ).

Einen Hinweis auf einen Unterschied in der Akkommodation liefert erst die Untersuchung der Zeitverzögerung  $\Delta t(\Theta)$  zwischen ungestreuten und unter dem Winkel  $\Theta$  gestreuten CO-Molekülen. In Abbildung 7-8 ist die Zeitverzögerung  $\Delta t$ , mit der das Flugzeitmaximum im RQMS detektiert wird, für die drei Oberflächen dargestellt. Im Bereich von  $-90^\circ$  bis  $0^\circ$  setzt sich die gemessenen CO-Flugzeitverteilung zum überwiegenden Anteil aus auf der Oberfläche akkommodierten und anschließend mit einer Flugzeitverteilung entsprechend der Oberflächentemperatur von 85 K desorbieren CO-Molekülen zusammen. Aus der niedrigeren mittleren Geschwindigkeit der desorbierenden Moleküle (vgl. Tab. 3.1) im Vergleich zum 0,09 eV-Molekularstrahl resultiert die gemessene Zeitverzögerung:

$$\Delta t = s_{Probe \rightarrow RQMS} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{\frac{3 \cdot k_B T_S}{m}}} - \frac{1}{\bar{v}_{0,09eV}} \right) \quad (7-5)$$

mit:  $s_{Probe \rightarrow RQMS} = 0,090\text{ m}$  und  $\bar{v}_{0,09eV} = 768,4\text{ m/s} \Rightarrow \Delta t(85\text{ K}) = 209\text{ }\mu\text{s}$

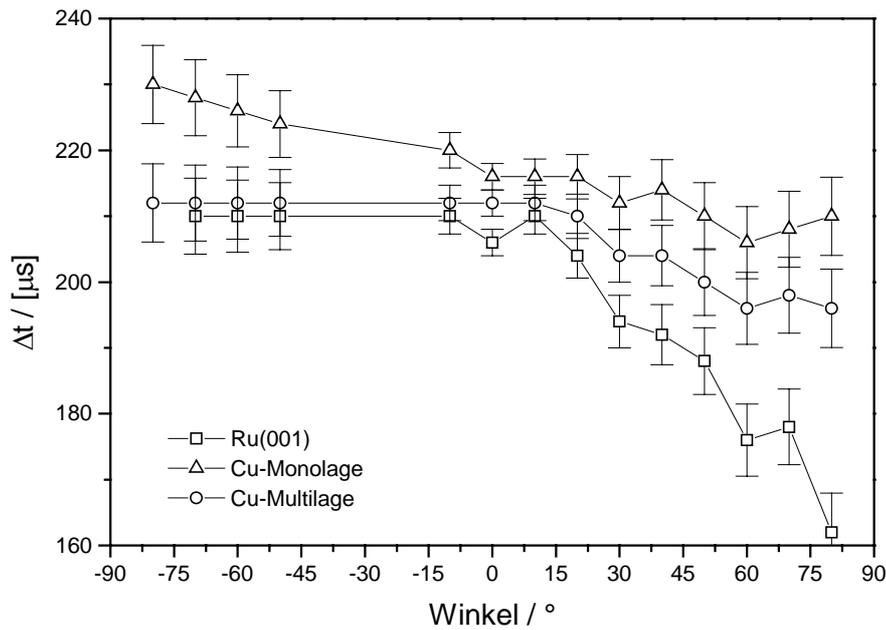


Abbildung 7-8: Zeitverzögerung des Flugzeitmaximums im Vergleich zum ungestreuten CO-Strahl ( $T_S = 85 \text{ K}$ ,  $E_{kin}(CO) = 0,09 \text{ eV}$ ).

Ein zweiter Anteil, der zum zeitverzögerten Nachweis beitragen kann, ist die Verweildauer  $t_r$  der Moleküle auf der Oberfläche. Zur Bestimmung von  $t_r$  muß die Bindungsenergie von einem auf einer Monolage CO physisorbierten CO-Molekül bekannt sein. In der Untersuchung der CO-Adsorbatstruktur von CO auf Silber ist die CO-Bilagendesorption zu  $T_d \approx 30 \text{ K}$  bestimmt worden. Die Bindungsenergie  $E_B$  kann daraus mit der Gleichung von Redhead abgeschätzt werden:

$$E_B = \frac{k_B}{e} T_d \cdot \ln(v_d T_d / \beta) \quad (7-6)$$

Mit  $\beta = 0,5 \text{ K/s}$  und  $v_d = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  ergibt sich  $E_B = 90 \text{ meV}$ . Die daraus resultierende mittlere Aufenthaltsdauer  $t_r$  von 20 ns bei  $T_S = 85 \text{ K}$  kann bei der Auswertung der Zeitverzögerung  $\Delta t$  vernachlässigt werden.

Die berechnete Zeitverzögerung ( $\Delta t_{ber} = 209 \mu\text{s}$ ) für den desorbierenden Anteil stimmt für die Ru(001)-Oberfläche und die Cu-Multilage sehr gut mit der gemessenen Zeitverzögerung ( $\Delta t_{gem} = 212 \pm 3 \mu\text{s}$ ) überein. Auf der Cu-Monolage weicht sie leicht ab, wobei die Abweichung bei  $\Theta = -90^\circ$  mit  $\Delta t_{gem, Cu-Monolage} = 230 \mu\text{s}$  am größten ist.

Betrachtet man den Verlauf von  $\Delta t$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ , so erkennt man eine Abnahme der Zeitverzögerung hin zu höheren Winkeln. Dies ist begründet in der Zunahme des Anteils der direkt inelastisch gestreuten Moleküle im Vergleich zum desorbierenden Anteil. Die gestreuten Moleküle haben eine höhere Geschwindigkeit als die von der kalten Oberfläche desorbierenden Moleküle. Damit führt deren anteilige Zunahme für höhere Streuwinkel zu einer Verringerung der Zeitverzögerung. Die Abnahme ist dabei um so höher, je höher die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen desorbierenden und gestreuten Molekülen ist. Geht man davon aus, daß die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle auf Oberflächen gleicher Oberflächentemperatur gleich ist, so geht in die Abnahme der Zeitverzögerung nur der Energietransfer bei der inelastischen Streuung ein. Natürlich ist diese Annahme kritisch, da der gestreute Anteil im Flugzeitspektrum nicht eindeutig vom desorbierenden Anteil separierbar ist. Zum anderen ist die Flugzeitverteilung der desorbierenden Teilchen nur in erster Näherung von der Oberflächentemperatur alleine abhängig. Deshalb wird bei kleinen Winkeln eine signifikante Abweichung von  $\Delta t$  der Monolage im Vergleich zum berechneten Wert beobachtet. Für ein Verständnis dieser Abweichung sind jedoch genauere Untersuchungen erforderlich. Eine Erhöhung der kinetischen Energie von unter flacherem Winkel von der Oberfläche desorbierenden Teilchen scheint jedoch ausgeschlossen. Deshalb kann man folgern, daß eine Abnahme der Zeitverzögerung hin zum direkt inelastisch gestreuten Ausfallswinkel mit einer Zunahme des Anteils der direkt inelastisch gestreuten Teilchen zusammenhängt.

Für die beiden Cu-Schichten ist die Abnahme der Zeitverzögerung jeweils ungefähr gleich. Für die Ru(001)-Oberfläche zeigt sich hingegen eine deutlich stärkere Abnahme. Da der Anteil der gestreuten Moleküle auf allen drei Oberflächen annähernd gleich ist (vgl. Abb. 7-7), muß die Geschwindigkeitsdifferenz für die von der Ru(001)-Oberfläche gestreuten CO-Molekülen größer als bei den Cu-Schichten sein bzw. der Energietransfer beim inelastischen Stoß mit dem auf der Ru(001)-Oberfläche adsorbierten CO ist geringer als auf der CO-Adsorbatschicht der Cu-Schichten. Dies ist ein Hinweis dafür, daß im Rahmen des „hard cube“-Modells die effektive Masse  $\mu_{\text{eff,CO/Ru}}$  der Adsorbatschicht auf Ru(001) größer ist als  $\mu_{\text{eff,CO/Cu}}$  auf den Cu-Schichten.

Während die Auswertung der Flugzeitmaxima aufgrund der Schwierigkeit der Trennung der beiden Flugzeitkomponenten noch stark spekulativen Charakter hat, liefert die Auswertung der kompletten Flugzeitverteilung, der unter verschiedenen Streuwinkeln detektierten CO-Moleküle, einen detaillierteren Einblick in die Streuung, womit dann die gemachten Aussagen untermauert werden können. In Abbildung 7-9 wurde für die Streuung an der Ru(001)-Oberfläche die Flugzeitverteilung der unter verschiedenen Winkeln bezüglich der Oberflächennormalen detektierten CO-Molekülen dargestellt.

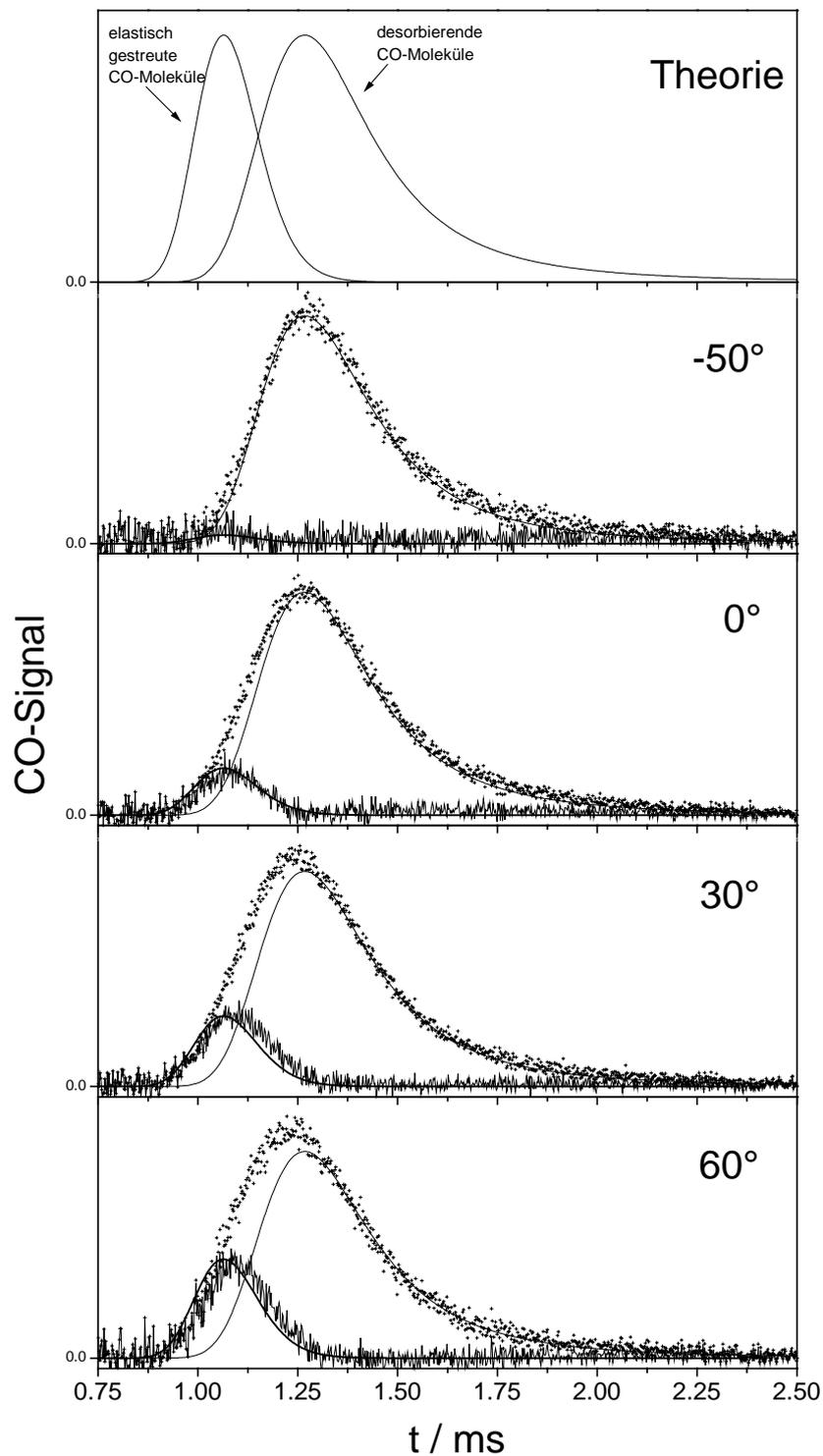


Abbildung 7-9: Winkel- und flugzeitaufgelöste Streumessung von CO-Molekülen ( $E_{kin} = 0,09$  eV) auf Ru(001) ( $T_{Ru} = 85$  K). Die Messung erfolgte mit dem  $1^\circ$ -Chopperspalt. Die Streumessung (+) wurde mit der theoretischen Kurve (dünne Linie) für die desorbierenden CO-Moleküle angepaßt und das Residuum mit der Flugzeitverteilung der elastisch gestreuten CO-Moleküle (dicke Linie) verglichen.

Die Streumessung wurde mit zwei theoretischen Flugzeitverteilungen angepaßt. Die beiden theoretischen Flugzeitverteilungen sind zum einen die Flugzeitverteilung der elastisch gestreuten Moleküle und zum anderen die Flugzeitverteilung, wie sie aus der Faltung der auf die Oberfläche auftreffenden mit den von der Oberflächentemperatur desorbierenden CO-Molekülen resultiert.

Bei einem Streuwinkel von  $-50^\circ$  läßt sich die Streumessung ausschließlich mit der Flugzeitverteilung für die desorbierenden CO-Moleküle beschreiben. Dies ist zu erwarten, da bei  $-50^\circ$  auch in Abbildung 7-7 nur die cosinusverteilte Komponente vorliegt. Mit zunehmendem Streuwinkel nimmt die Übereinstimmung ab, und man erhält ein Residuum, das in sehr guter Näherung durch die Flugzeitverteilung von elastisch gestreuten CO-Molekülen beschrieben werden kann. Insgesamt ist das Residuum zu höheren Zeiten verschoben. Das heißt, daß die direkt gestreute CO-Komponente leicht inelastisch mit einem Energieverlust von  $8 \pm 3\%$  streut.

Im Gegensatz zur CO-bedeckten Ru(001)-Oberfläche ist die Zeitverzögerung auf den CO-bedeckten Cu-Schichten wesentlich geringer. Versucht man hier die beiden Flugzeitkomponenten zu trennen, so erhält man ein breites Residuum, welches die direkt inelastisch gestreuten CO-Moleküle darstellt (vgl. Abb. 7-10). Dieses Residuum läßt sich nicht mehr wie auf der Ru(001)-Oberfläche durch eine elastisch gestreute Komponente beschreiben. Das heißt, daß die direkt von der Oberfläche gestreuten CO-Moleküle auf den Cu-Schichten stärker inelastisch gestreut werden als auf der Ru(001)-Oberfläche.

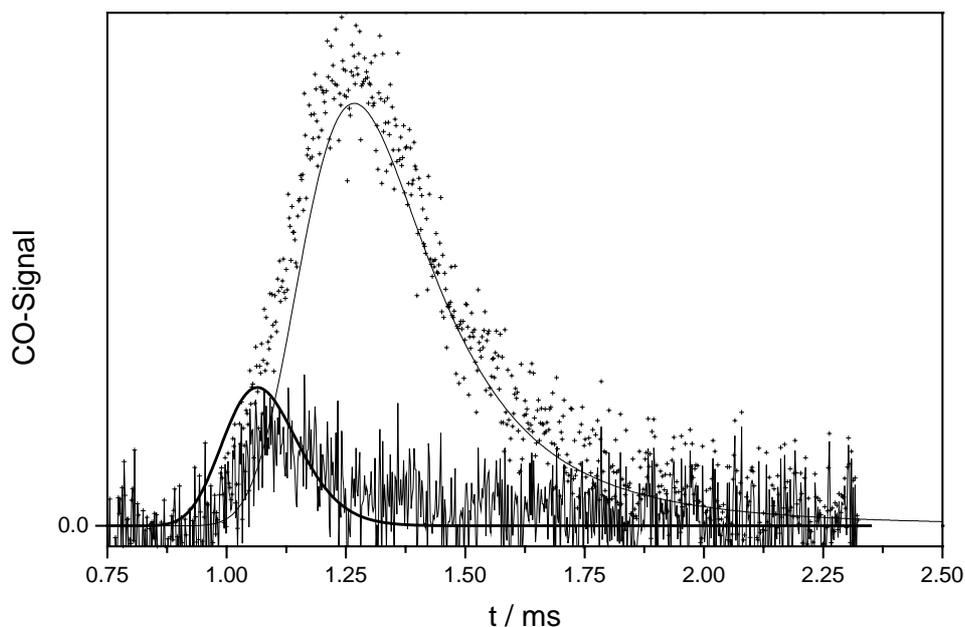


Abbildung 7-10: Flugzeitspektrum für die von der Cu-Multilage ( $T_{Cu} = 85\text{ K}$ ) unter einem Winkel von  $60^\circ$  gestreuten CO-Moleküle ( $E_{kin} = 0.09\text{ eV}$ ).

Für die Untersuchung des Akkommodationsprozesses liefern auch hier wie auf der reinen Metalloberfläche die winkelaufgelösten Messungen bei hohen Translationsenergien ( $E_{\text{kin}} = 1,0 \text{ eV}$ ) zusätzliche Informationen. In Abbildung 7-11 erkennt man die deutliche Zunahme des inelastisch gestreuten Anteils auf allen drei Oberflächen. Mit zunehmender kinetischer Energie der auftreffenden CO-Moleküle findet ein Übergang zu direkt inelastischer Streuung statt. Die Wahrscheinlichkeit im Stoß mit den Adsorbataatomen genug Energie zu verlieren, um in einen physisorbierten Zustand über der Adsorbatschicht zu akkommodieren nimmt ab. Der inelastisch gestreute Anteil ist für Ru(001) am höchsten und das Intensitätsmaximum des Streuwinkels liegt näher am spekularen Ausfallswinkel als auf den Cu-Schichten ( $\eta_{\text{Ru}} = -9^\circ$ ,  $\eta_{\text{Cu-Multi}} = -15^\circ$ ,  $\eta_{\text{Cu-Mono}} = -19^\circ$ ). Diese beiden Beobachtungen sind im Rahmen des „hard cube“-Modells konform mit der Vorstellung, daß aufgrund der höheren Bindung der Adsorbatschicht zur Ru(001)-Oberfläche die effektive Masse der CO-Moleküle mit  $\mu_{\text{eff,CO/Ru}} = 5,6 m_{\text{CO}}$  deutlich größer ist als auf den Cu-Schichten. ( $\mu_{\text{eff,CO/Cu-Mono}} = 3,0 m_{\text{CO}}$ ,  $\mu_{\text{eff,CO/Cu-Multi}} = 3,7 m_{\text{CO}}$ ).

Bei genauerer Untersuchung fällt weiter auf, daß sich für die Streuung an der CO-bedeckten Cu-Monolage ein Nebenmaximum bei  $\Theta = -5^\circ$  ausbildet. Dieser Doppelpeak ist in der Literatur als „classical rainbow scattering“ bekannt [74]. Ursprung dieses Streumusters ist die klassische Streuung an einem periodischen Potential. Die zu Beginn gemachte Annahme der Streuung an einem konstanten Oberflächenpotential ist also für die CO-bedeckte Cu-Monolage

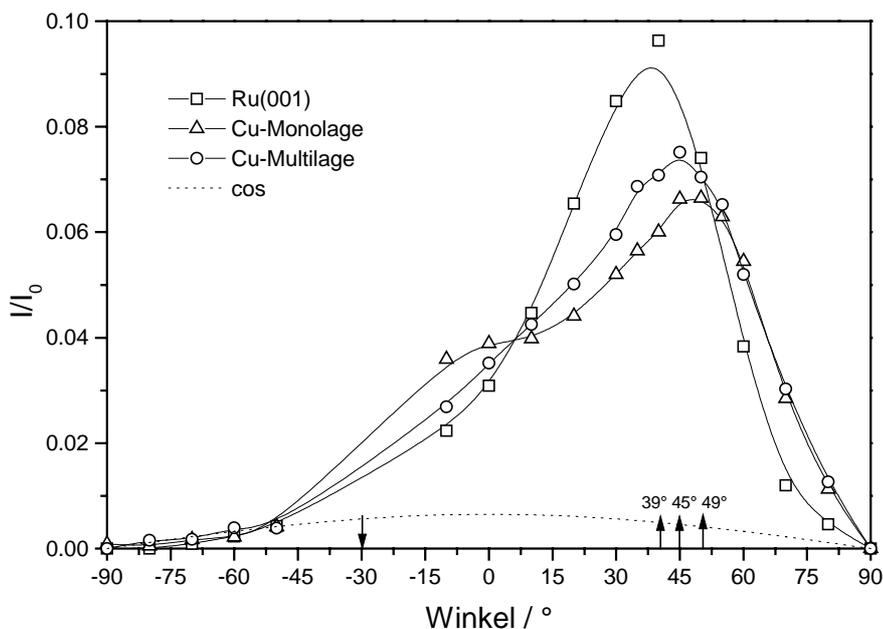


Abbildung 7-11: Winkelverteilung der an den mit CO gesättigten Oberflächen bei  $T_S = 85 \text{ K}$  gestreuten CO-Moleküle. ( $E_{\text{kin}}(\text{CO}) = 1,0 \text{ eV}$ ).

unter den hier beschriebenen experimentellen Randbedingungen nicht mehr gültig. Diese Beobachtung ist ein Hinweis dafür, daß sich die CO-Adsorbatstrukturen von Monolage und Multilage unterscheiden. Bereits im bedeckungsabhängigen Haftfaktor konnte man neben der Bindungsenergie den deutlichen Einfluß der Adsorbatstruktur auf den Haftfaktor erkennen. Eventuell ist auf den Cu-Schichten, die sich in ihrer Bindungsenergie zum CO nicht so stark unterscheiden wie zum Ru(001), eine unterschiedliche Adsorbatstruktur maßgeblich für die beobachteten Unterschiede in der Streuung verantwortlich. Auf der Basis dieser Messungen ist diese Vermutung jedoch rein spekulativ. LEED-Messungen, die Aufschluß über die Adsorbatstruktur auf der Monolage liefern, sind hier erforderlich.

Die Messung der Zeitverzögerung des Flugzeitmaximums im Vergleich zum ungestreuten CO-Strahl in Abbildung 7-12 bestätigt die Theorie, daß der Energietransfer auf die zum Kupfer gebundene Adsorbatschicht größer ist als auf die zum Ruthenium gebundene Adsorbatschicht. Man hat für kleine bzw. negative Streuwinkel für die Cu-Schichten ein deutlich zu höheren Flugzeiten verschobenes Maximum. Der Anteil der akkommodierten und deshalb später im RQMS nachgewiesenen CO-Moleküle ist auf den adsorbatbedeckten Cu-Schichten also größer als auf der adsorbatbedeckten Ru-(001)-Oberfläche. Das Minimum von  $\Delta t$  wird auf Ru(001) bei  $39^\circ$  Ausfallswinkel erreicht, dort wo das Maximum der Streuintensität liegt. Die Minima von  $\Delta t$  auf den Cu-Schichten liegen dagegen zu höheren Ausfallswinkeln verschoben, da auch die entsprechenden Streumaxima bei höheren Winkeln liegen

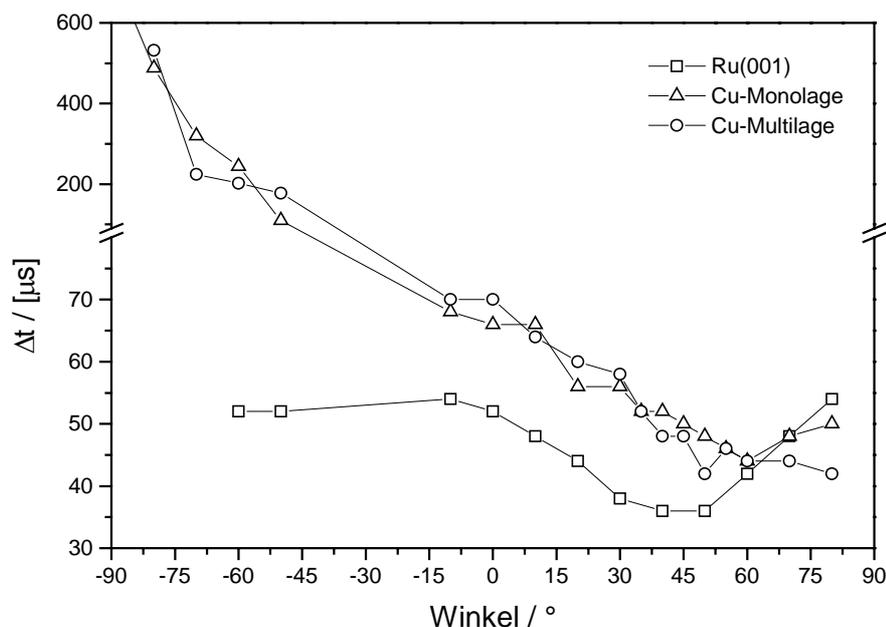


Abbildung 7-12: Zeitverzögerung des Flugzeitmaximums im Vergleich zum ungestreuten CO-Strahl ( $T_S = 85$  K,  $E_{kin}(CO) = 1,0$  eV).

## 7.3 Temperaturabhängige CO-Streumessung

Die Temperatur der Oberfläche ist eine entscheidende Größe bei Oberflächenreaktionen. Im allgemeinen haben katalytische Reaktionen an Oberflächen ein Temperaturfenster außerhalb dessen die Reaktionsrate drastisch mit der Oberflächentemperatur abfällt. Diese Eigenschaft ist oft durch die Temperaturabhängigkeit der Adsorption und durch die Verweildauer der Reaktionspartner auf der Oberfläche bedingt. Eine Untersuchung der Oberflächentemperaturabhängigkeit von winkel- und flugzeit aufgelösten CO-Streumessungen gibt tieferen Einblick in die Abläufe an der Oberfläche.

In Abbildung 7-13 ist für Ru(001) der temperaturabhängige Verlauf der Streuintensität  $I/I_0$  und die Zeitverzögerung der detektierten CO-Moleküle dargestellt, die zum einen entlang der Oberflächennormale und zum anderen entlang des spekularen Ausfallswinkels detektiert werden.

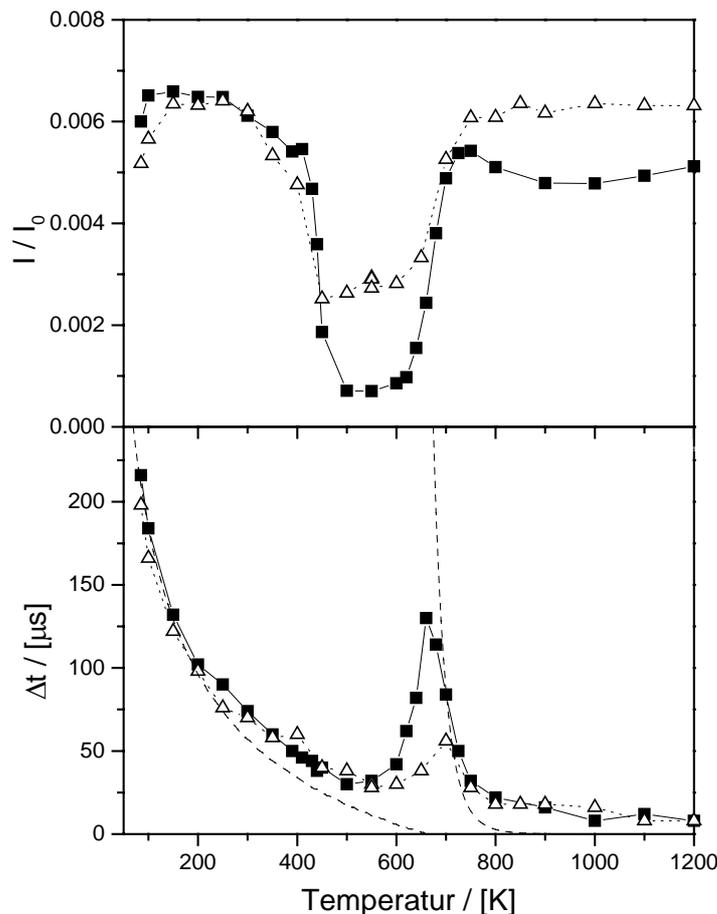


Abbildung 7-13: CO-Streuung an der Ru(001)-Oberfläche bei  $30^\circ$  Einfallswinkel detektiert entlang der Oberflächennormale  $0^\circ$  (■) und unter spekularem Ausfallswinkel  $30^\circ$  (△) ( $T_S = 85$  K,  $E_{kin} = 0,09$  eV). Die gepunkteten Linien entsprechen theoretisch berechneten Flugzeitdifferenzen.

Zwischen 85 K und 400 K ist die Streuintensität für die Streuwinkel bei  $0^\circ$  und bei  $30^\circ$  ungefähr konstant. Dies spiegelt die Cosinus-Winkelverteilung mit einem geringen Anteil an direkt inelastisch gestreuten CO-Molekülen wider, wie sie in Abbildung 7-7 bei  $T_S = 85$  K beobachtet wurde. Die Abnahme der Streuintensität von 100 K zu tieferen Temperaturen liegt darin begründet, daß mit abnehmender Temperatur die Flugzeitverteilung immer breiter wird. Bei einer Chopperfrequenz von 400 Hz beträgt das maximale Zeitintervall bis zum nächsten Chopperimpuls 2,5 ms. Deshalb geht mit breiter werdender Flugzeitverteilung der niederenergetische Flugzeitanteil in den Untergrund verloren. Dies kann vermieden werden, indem man die Chopperfrequenz reduziert. Damit verlängert sich jedoch nicht nur die Meßzeit, sondern man erhält gleichzeitig auch eine Verbreiterung der Chopperöffnungsfunktion.

Die Flugzeitverzögerung  $\Delta t$  kann für das Temperaturintervall von 85 K bis 400 K in guter Näherung durch die Zeitdifferenz von elastisch gestreutem zu von der Oberfläche unmittelbar desorbierendem CO beschrieben werden (vgl. Gl. 7-5). In Abbildung 7-13 ist die aus dieser Überlegung resultierende Flugzeitdifferenz als gepunktete Linie zwischen 85 K und 600 K eingezeichnet.

Bei 400 K findet ein steiler Abfall in der Streuintensität statt. Dieser Abfall fällt zusammen mit der Desorption der CO-Adsorbatschicht von der Ru(001)-Oberfläche. Auftreffende CO-Moleküle können die freiwerdenden Adsorbatplätze besetzen. Die mittlere Verweildauer  $t_r$  auf der Metalloberfläche ist bis zu einer Temperatur von ca. 650 K groß im Vergleich zur Meßzeit (2,5 ms). Es werden deshalb im Temperaturbereich zwischen 500 K und 650 K nur die direkt inelastisch gestreuten CO-Moleküle detektiert. Die desorbierenden Moleküle verschwinden im Untergrund. Die Streuintensität in spekulärer Richtung ist um den Faktor 4 höher als in Richtung der Oberflächennormalen. Eine winkelaufgelöste Messung bei 550 K zeigt das Maximum der Streuintensität bei  $\Theta = 30^\circ$  und eine Halbwertsbreite der Winkelverteilung von  $\lambda = 60^\circ$  (vgl. Abb. 7-14).

Bei einer Oberflächentemperatur  $T_S \approx 650$  K ist die Verweildauer  $t_r$  kurz genug um als Flugzeitverteilung innerhalb des Meßintervalls detektiert zu werden. Der Anstieg von  $\Delta t$  rührt daher, daß sich die Flugzeitverteilung der direkt inelastisch gestreuten Moleküle mit der Flugzeitverteilung der von der reinen Oberfläche desorbierenden CO-Moleküle überlagern. Man erhält einen steilen Anstieg in der Streuintensität, da aufgrund von  $t_r < t_{me\beta}$  für  $T_S > 650$  K auch die desorbierenden CO-Moleküle wieder detektiert werden. Dadurch kann auch erklärt werden, daß bei  $T_S = 900$  K im Gegensatz zu  $T_S = 550$  K (vgl. Abb. 7-5) die Winkelverteilung wieder einen cosinusverteilten Untergrund aufweist.

Der Abfall von  $\Delta t$  für  $T_S > 650$  K resultiert aus der Abnahme der Verweildauer  $t_r$  mit  $T_S$ . Es kann  $t_r$  mit Gleichung 7-4 beschrieben werden. Die gepunktete Kurve zwischen  $T_S = 650$  K und 800 K entspricht Gleichung 7-4 wobei  $E_B = 1,66$  eV und  $v_d = 1 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  eingesetzt wurde.

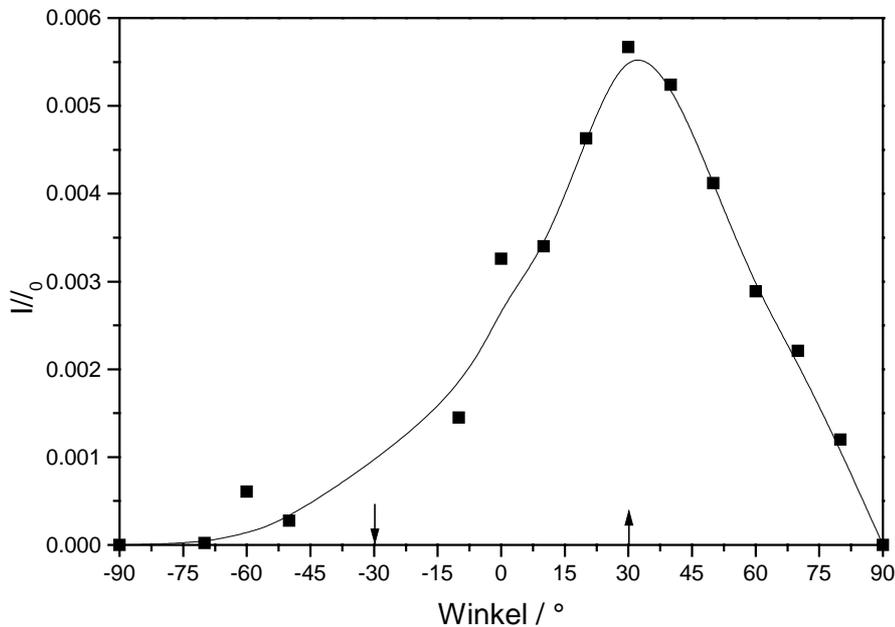


Abbildung 7-14: Winkelverteilung der an der Ru(001)-Oberflächen bei  $T_S = 550$  K gestreuten CO-Moleküle. ( $E_{kin}(CO) = 0,09$  eV).

Vergleicht man die temperaturabhängige Streuung auf der Ru(001)-Oberfläche mit der auf der Cu-Multilage wie sie in Abbildung 7-15 dargestellt ist, so zeichnet sich ein prinzipiell ähnlicher Verlauf ab. Bei tiefen Temperaturen (85 K - 150 K) ist die Streuverteilung dominiert durch cosinusverteilt desorbierende CO-Moleküle (vgl. Abb. 7-7). Für höhere Temperaturen steigt der Anteil der direkt inelastisch gestreuten Moleküle stark an. Im Übergangsbereich kann ein interessantes Streuverhalten beobachtet werden. Der Übergangsbereich (120 K - 300 K) fällt auch hier mit der Desorption der CO-Adsorbatsmoleküle von der Oberfläche zusammen und beginnt deshalb schon bei 120 K mit der Desorption aus der dicht gepackten Adsorbatschicht. Die detektierte Streuintensität sinkt, da auf die Oberfläche auftreffende CO-Moleküle nun zum Metall binden können und  $t_r$  für  $E_B = 0,52$  eV bei  $T_S = 120$  K wesentlich größer ist als  $t_{meß}$ . Die gemessene Zeitverzögerung  $\Delta t_{mess}$  wird gleichzeitig kleiner als die berechnete Zeitverzögerung  $\Delta t_{ber}$  eines desorbierenden CO-Moleküls (gepunktete Kurve), da nur noch der direkt inelastische

Anteil mit einem in diesem Temperaturbereich kleineren  $\Delta t$  detektiert wird\*. In der Streuintensität findet erst bei 150 K, also mit dem Beginn der Desorption aus der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, eine Zunahme des Anteils der in spekulare Richtung gestreuten CO-Moleküle statt. Wie aus der Abnahme von  $\Delta t$  zu erkennen ist existiert für  $T_s > 120$  K ein signifikanter Anteil an direkt inelastisch gestreuten Molekülen. Durch die CO-Bedeckung  $\Theta > 0,33$  und die hohe Beweglichkeit der Moleküle in der Adsorbatschicht nahe an der Desorptionstemperatur, ist jedoch zu vermuten, daß die Streuung an dieser offenen CO-Adsorbatschicht im Bereich von 120 K bis 150 K wenig gerichtet ist. Das heißt, daß die auftreffenden CO-Moleküle an den Adsorbatmolekülen diffus gestreut werden.

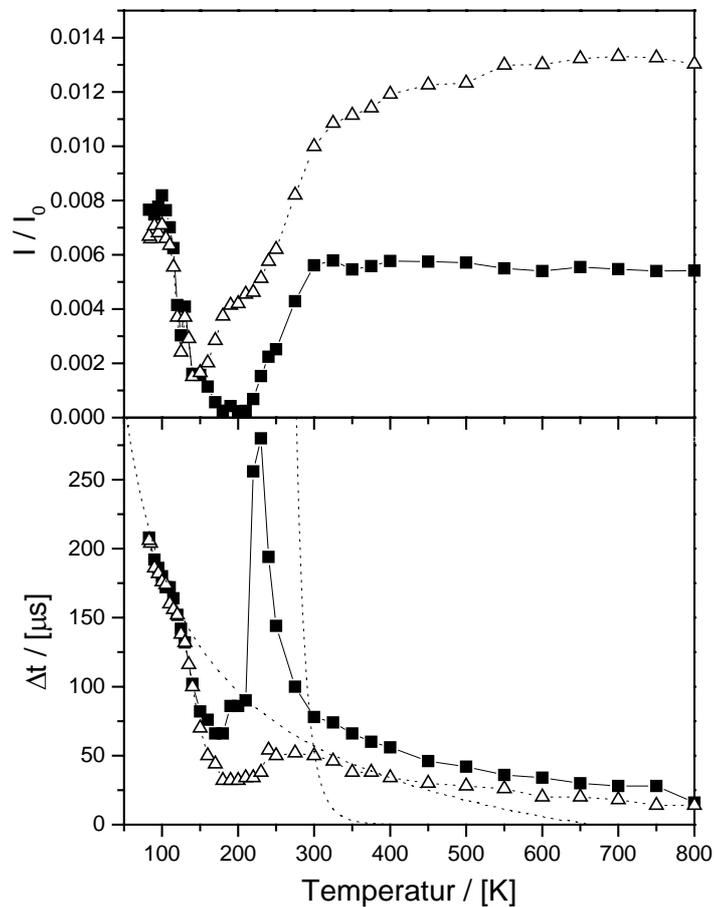


Abbildung 7-15: CO-Streuung an der Cu-Multilage bei  $30^\circ$  Einfallswinkel detektiert entlang der Oberflächennormale  $0^\circ$  (■) und unter spekularem Ausfallswinkel  $30^\circ$  (△) ( $T_s = 85$  K,  $E_{kin} = 0,09$  eV). Die gepunkteten Linien entsprechen theoretischen Flugzeitdifferenzen.

\* Im Gegensatz zu Ru(001), da dort in dem relevanten Temperaturbereich die inelastisch gestreuten Moleküle geringere Translationsenergie als die desorbierenden Moleküle besitzen.

Ab  $T_S = 150$  K steigt der unter spekularem Winkel gestreute Anteil steil an, wohingegen der entlang der Oberflächennormale detektierte Anteil gegen Null fällt. In Abbildung 7-16 ist hierfür eine bei 200 K gemessene Winkelverteilung aufgetragen. Man erkennt, daß die Verteilung mit einer Halbwertsbreite  $\lambda = 37^\circ$  schmäler ist als für Ruthenium bei 550 K. Dies könnte in dem geringeren Wechselwirkungspotential der gestreuten CO-Moleküle mit der Cu-Oberfläche im Vergleich zur Ru(001)-Oberfläche begründet sein. Das Maximum der Streuintensität shiftet von  $\Theta = 45^\circ$  bei  $T_S = 200$  K zu  $\Theta = 35^\circ$  bei  $T_S = 700$  K (vgl. Abb. 7-5). Diese Verschiebung wird qualitativ im Rahmen des „hard cube“-Modells gut erklärt, da bei höherer Temperatur  $\varepsilon_i$  sinkt und damit auch  $\eta$  kleiner wird (vgl. Gl. 5-10).

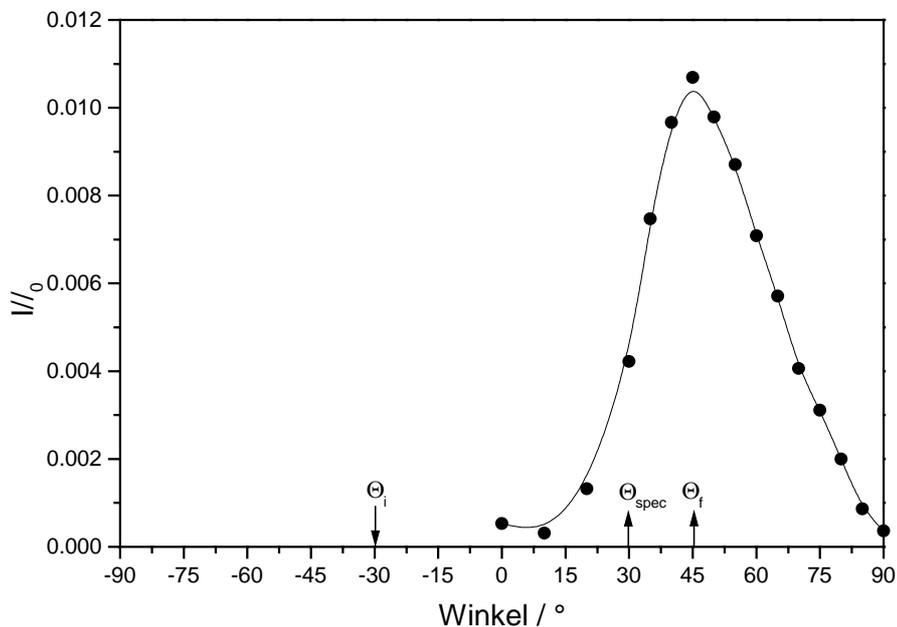


Abbildung 7-16: Winkelverteilung der an der Cu-Multilage bei  $T_S = 200$  K gestreuten CO-Moleküle. ( $E_{kin}(CO) = 0,09$  eV).

Bei  $T_S = 230$  K kommt die Flugzeitverteilung der von der reinen Cu-Multilage desorbierenden CO-Moleküle wieder in das detektierbare zeitliche Meßfenster. Das Anpassen des resultierenden Abfalls von  $\Delta t$  mit der Temperatur nach Gleichung 7-4 ist schwierig, da sich in der gemessenen Flugzeitverteilung direkt inelastisch gestreute mit desorbierenden CO-Molekülen mischen. Das Einsetzen von  $E_B = 0,52$  eV und  $v_d = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  liefert die gepunktete Kurve, die zwischen 250 K und 350 K abfällt. Der gemessene Abfall setzt bei niedrigeren Temperaturen ein, was entweder auf eine niedrigere Bindungsenergie oder ein kleineres  $v_d$  hindeutet. Der Anstieg der entlang der Oberflächennormale detektierten Streuintensität im

gleichen Temperaturintervall repräsentiert die von der Cu-Oberfläche desorbierenden Moleküle. Die breite Cosinus-Verteilung führt zu einem gleichzeitigen Anstieg der Streuintensität unter spekularem Winkel.

Die temperaturabhängige CO-Streuung auf der Cu-Monolage kann für das niedrige und das hohe Oberflächentemperaturregime identisch zur Streuung auf der Cu-Multilage diskutiert werden (vgl. Abb. 7-17). Der Einsatz des Abfalls der Streuintensität und des Wiederanstiegs von  $\Delta t$  finden jedoch aufgrund der höheren Desorptionstemperatur im Vergleich zur Multilage auch zu höheren Oberflächentemperaturen verschoben statt. Ein interessanter Unterschied zur Streuung an der Cu-Multilage und der Ru(001)-Oberfläche liegt jedoch darin, daß die temperaturabhängigen Streumessungen einen zweiten Wiederanstieg von  $\Delta t$  bei  $T_S = 500$  K und gleichzeitig bis zur gleichen Temperatur ein Verweilen der Streuintensität auf einem niedrigen Niveau erkennen lassen. Diese Beobachtung kann nur mit der Bildung eines zweiten Desorptionszustandes auf der Cu-Monolage erklärt werden. Ein erster Ansatz für ein tieferes Verständnis dieser Beobachtung kann auch hier durch den Vergleich mit theoretischen  $t_r$ -Kurven gewonnen werden. Die gepunktete Kurve, die zwischen 400 K und 500 K abfällt, resultiert aus  $E_B = 0,74$  eV und  $\nu_d = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Das entspricht den erwarteten Werten für die CO-Bindung auf der Cu-Monolage. Das Anpassen des zweiten Abfalls von  $\Delta t$  durch die Kurve zwischen 550 K und 700 K liefert für  $\nu_d = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und  $E_B = 1,0$  eV. Das entspricht einem Desorptionszustand der nach der Redhead-Gleichung bei ungefähr 300 K desorbieren müßte. Würde es sich dabei um eine Störstelle wie zum Beispiel eine höher koordinierte Stufenkante oder eine Verunreinigung der Monolage durch ein Koadsorbent handeln, so müßte ein zumindest schwacher Desorptionspeak bei 300 K in den TPD-Spektren vorliegen. Es ist jedoch in den TPD-Spektren kein Peak außer dem der Monolage zu erkennen (vgl. Abb. 6-31). Das heißt, es muß sich um einen Bindungszustand handeln, der erst bei Oberflächentemperaturen entsteht, die höher sind als die Desorptionstemperatur von CO auf der Cu-Monolage. Einen ersten Hinweis auf einen solchen Zustand liefert das TPD-Spektrum der mit 0,5 ML Cu bedeckten Ru(001)-Oberfläche in Abbildung 6-20. Hier existiert ein Zustand von an den Cu-Inselrändern adsorbierten CO-Molekülen dessen Desorptionspeak bei ungefähr 300 K liegt. Ein ähnlicher Zustand könnte Ursache für den zweiten Anstieg von  $\Delta t$  sein. Die Cu-Monolage ist eine stark expandierte Schicht. Eine mögliche Erklärung für diesen zweiten Desorptionszustand basiert damit auf folgendem Modell:

Bei tiefen Temperaturen liegt eine geordnete geschlossene Cu-Monolage auf der Ru(001)-Oberfläche vor. Deshalb können die auftreffenden CO-Moleküle nur zur Cu-Schicht binden und nicht zum darunterliegenden Ru-Substrat. Bei steigender Temperatur steigt die

Schwingungsamplitude der Cu-Atome in der Monolage um ihre Ruhelage. Dadurch werden die statistisch verteilten freien Lücken zwischen den einzelnen Cu-Atomen immer größer. Durch diese Lücken können CO-Moleküle eine Bindung zum Ru(001)-Substrat eingehen. Diese Bindung zum Ruthenium mit Cu-Atomen als nächsten Nachbarn entspricht in erster Näherung dem Bindungszustand von CO-Molekülen an Inselrändern, womit die Übereinstimmung in der Bindungsenergie erklärt wäre. Bei tiefen Temperaturen  $< 250$  K kann dieser Adsorptionsplatz nicht besetzt werden, da die Aktivierungsenergie für das „Öffnen“ eines Adsorptionsplatzes zwischen den Cu-Atomen zu hoch ist. Bei höheren Temperaturen sinkt diese Aktivierungsenergie mit der steigenden Schwingungsamplitude der Cu-Atome.

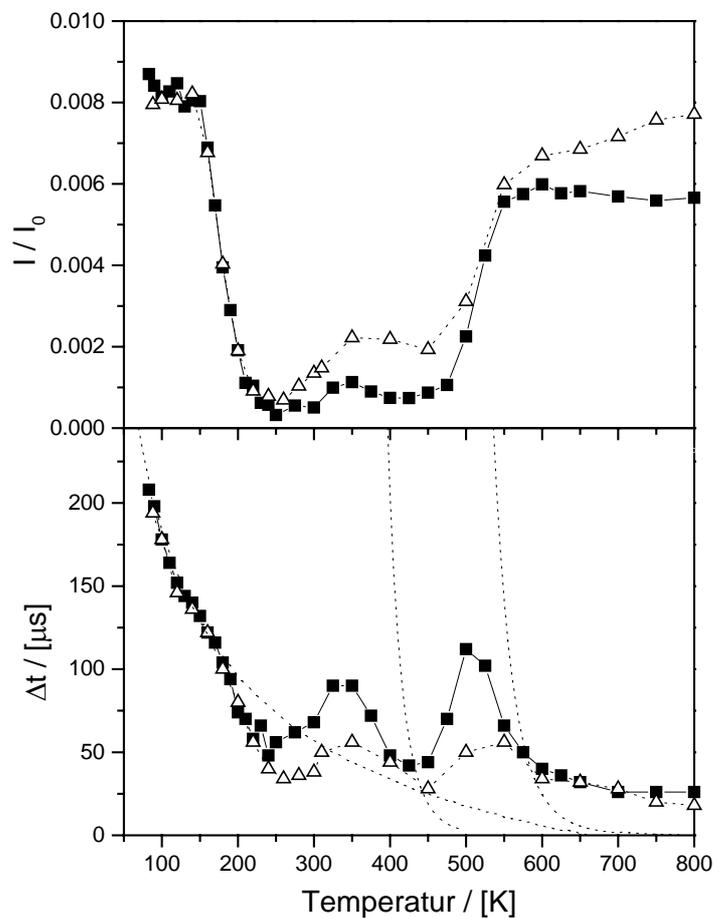


Abbildung 7-17: CO-Streuung an der Cu-Monolage bei  $30^\circ$  Einfallswinkel detektiert entlang der Oberflächennormale  $0^\circ$  (■) und unter spekularem Ausfallswinkel  $30^\circ$  (△) ( $T_S = 85$  K,  $E_{kin} = 0,09$  eV). Die gepunkteten Linien entsprechen theoretischen Flugzeitdifferenzen.

Eine einfache Überlegung macht plausibel, daß die Netto-Energiebilanz dieser Oberflächenstruktur positiv ist: Die Cu-Monolage ist eine sehr stark expandierte Schicht. Dementsprechend ist der Energiegewinn durch das pseudomorphe Aufwachsen der Cu-Schicht

nur wenig größer als der Energieaufwand durch die Expansion der Schicht aus dem idealen Cu-Cu-Gitterabstand. Eine zusätzliche energetische Komponente in dieser Bilanz durch die CO-Adsorption zum Ru-Substrat bei gleichzeitiger Relaxation der Cu-Cu-Gitterverspannung kann in einem Netto-Energiegewinn resultieren, der dieses Energiegleichgewicht zum Kippen bringt.

Die gleiche temperaturabhängige Streumessung wurde auch an einer Cu-Schicht durchgeführt, die mit einer Cu-Bedeckung von 1,07 ML, einen Überschuß von 7% auf die Cu-Monolage besitzt. In Abbildung 7-18 sind die 1,00 ML-Cu-Schicht und die 1,07 ML-Cu-Schicht einander gegenübergestellt. Man erkennt, daß der zweite Desorptionspeak auf der 1,07 ML-Schicht verschwunden ist. Diese Beobachtung stimmt gut mit der vorgeschlagenen Theorie überein. Der Überschuß an Cu-Atomen führt dazu, daß die Cu-Schicht auch bei höheren Temperaturen geschlossen bleibt. Statistisch auftretende Lücken werden durch Cu-Atome in der zweiten Lage geschlossen. Das heißt, daß bei steigender Temperatur die Aktivierungsenergie zur Adsorption am Ru-Substrat hoch bleibt und deshalb im Gegensatz zur 1,00 ML-Cu-Schicht die Adsorptionsrate in den fester gebundenen CO-Bindungszustand zum Ru-Substrat vernachlässigbar bleibt.

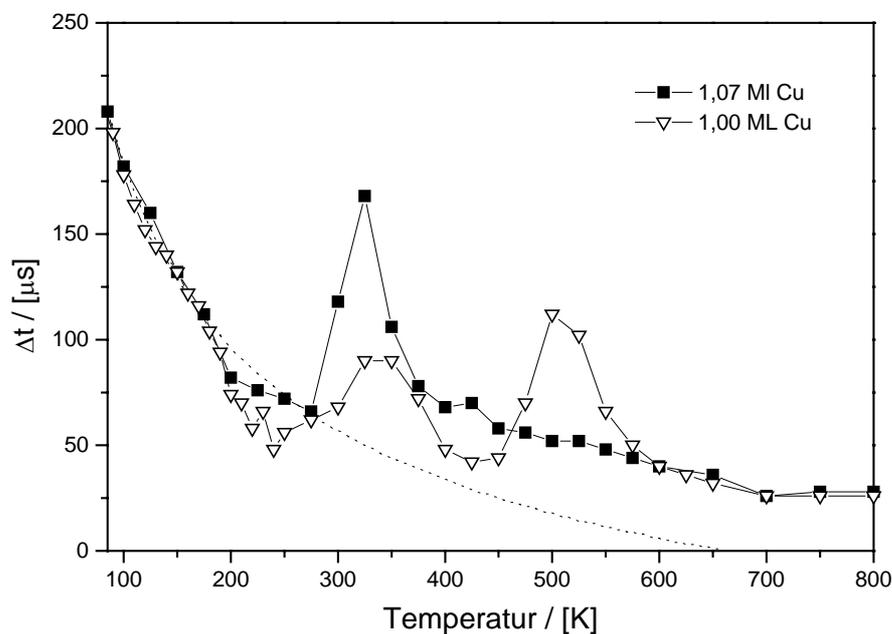


Abbildung 7-18: CO-Streuung an der Cu-Monolage bei  $30^\circ$  Einfallswinkel und detektiert entlang der Oberflächennormale  $0^\circ$  mit einer Cu-Bedeckung  $\Theta = 1,00$  ML ( $\nabla$ ) und  $\Theta = 1,07$  ML ( $\blacksquare$ ) ( $T_s = 85$  K,  $E_{kin} = 0,09$  eV). Die gepunkteten Linien entsprechen theoretischen Flugzeitdifferenzen.



## 8 Adsorptions- und Streumessungen an Ag/Ru(001)

Bei den Adsorptions- und Streumessungen von CO auf dem Metallschichtsystem Cu/Ru(001) dienten das Precursor- und das „hard cube“-Modell zur qualitativen Beschreibung der Messungen. Im Rahmen dieser Beschreibung wurden signifikante Änderungen sowohl im Adsorptions- als auch im Streumechanismus auf die Änderung des Oberflächengitterabstands und des Massenverhältnisses zwischen Oberflächenatom und auftreffendem CO-Molekül zurückgeführt. Mit dieser Argumentation war es möglich, ein konsistentes Bild der Messungen zu erhalten.

Es ist nun interessant zu überprüfen, inwieweit diese Argumentation Allgemeingültigkeit besitzt. Das Metallschichtsystem Ag/Ru(001) eignet sich in dieser Beziehung sehr gut für einen gegenüberstellenden Vergleich zu Cu/Ru(001). Auf der einen Seite sollten die in den Metallschichtsystemen vorliegenden elektronischen Bindungszustände ähnlich sein, da Cu und Ag die gleiche Elektronenkonfiguration mit abgeschlossener d-Schale und einem s-Elektron besitzen. Auf der anderen Seite tragen die beiden Metallschichtsysteme in den für die oben genannten Modelle relevanten Größen gegensätzliche Eigenschaften. So ist sowohl das Massenverhältnis  $m_{\text{Cu}} / m_{\text{Ru}} < 1 < m_{\text{Ag}} / m_{\text{Ru}}$  als auch das Verhältnis der Gitterabstände  $a_{\text{Cu}(111)} / a_{\text{Ru}(001)} < 1 < a_{\text{Ag}(111)} / a_{\text{Ru}(001)}$ . Die pseudomorphe Cu-Monolage ist um 5,5% expandiert, während die pseudomorphe Ag-Monolage um 6,7% komprimiert vorliegt.

Im folgenden Kapitel werden Adsorptions- und Streumessungen von CO an Ag/Ru(001) diskutiert und die Ergebnisse kritisch mit den Messungen an Cu/Ru(001) verglichen.

### 8.1 Das Metallschichtsystem Ag/Ru(001)

#### 8.1.1 Silber Eckdaten

Silber besitzt die Ordnungszahl 47. Die Elektronenkonfiguration der freien Atome im Grundzustand lautet  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ . Die relative Atommasse des natürlichen Isotopengemisches ist 107,87 u [143]. Ag kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $a = 4,09 \text{ \AA}$  bei Raumtemperatur. Der Abstand zwischen nächsten Nachbarn beträgt  $2,89 \text{ \AA}$ . Das führt zu einer Gitterfehlانpassung relativ zur Ru(001)-Oberfläche von 6,7%. Das Bravais-

Netz der Ag(111)-Oberfläche ist hexagonal. Der Schmelzpunkt des Kristalls liegt bei 1235 K [139] und die Debye-Temperatur bei 215 K [135]. Die durch LEED-Messungen bestimmte Oberflächen-Debye-Temperatur der Ag-(111)-Oberfläche beträgt 155 K [136].

## 8.1.2 Silberwachstum auf Ru(001)

Ag-Filme auf Ru(001) sind schon vielfach untersucht worden [21-23, 175]. Demnach bildet Ag schon ab kleinsten Bedeckungen zweidimensionale Inseln. Genauso wie Kupfer zeigt auch Silber ein scharfes Interface zum Rutheniumsubstrat: Selbst bei der Desorptionstemperatur der Ag-Monolage findet keine Diffusion der Ag-Atome ins Substrat statt [196].

In den hier vorgestellten Messungen wurden die Silberschichten aus einem Moymbdäntiegel in einem Elektronenstrahlverdampfer (Focus-EFM-3) bei einer Spannung  $U_{el} = 800$  V und einem Emissionsstrom  $I_{em} \approx 10$  mA verdampft. Mit diesen Parametern wurde eine Aufdampftrate von 1 ML / 5 min eingestellt (entspricht am Flußmonitor einem Strom von  $I_{flux} = 0,5$   $\mu$ A). Im Betrieb des Verdampfers wurde in der UHV-Kammer ein Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar nicht überschritten. Die Oberflächentemperatur der Ru(001)-Oberfläche betrug während des Aufdampfens  $T_S = 700$  K. In Abbildung 8-1 sind die TPD-Spektren von Ag auf der Ru(001)-Oberfläche bei verschiedenen Ag-Vorbedeckungen dargestellt. Die TPD-Spektren zeigen oberhalb von etwa 0,2 ML eine Desorptionskinetik nullter Ordnung. Die Desorptionstemperatur der Ag-Monolage liegt bei 1080 K. Die Ag-Atome in der ersten Lage sind dementsprechend mit einer Bindungsenergie von  $E_B = 2,85$  eV zur Ru(001)-Oberfläche gebunden.

Die Desorption der Ag-Monolage ist im TPD-Spektrum genauso wie bei den Cu-Schichten deutlich von der Bilagen- und Multilagendesorption abgesetzt. Aufgrund der stärkeren Bindung der Ag-Atome zum Ru-Substrat ist die Desorption der Monolage im Vergleich zur Multilage zu höheren Temperaturen verschoben. Bei einer Ag-Vorbedeckung von 4,3 ML liegt eine Desorptionsspeak bei 1000 K mit einer Schulter bei 1015 K vor, der sich auf einen Bindungsenergieunterschied der Ag-Bilagenatome im Vergleich zu den Ag-Atomen in den höheren Lagen zurückführen läßt.

Die Präparation der Ag-Monolage erfolgte, indem zunächst etwa 1,7 ML Ag bei  $T_S = 700$  K aufgedampft werden, die dann in einem definierten Tempersschritt bis auf die Ag-Monolage desorbieren. Abbildung 8-2 zeigt TPD-Spektren nach verschiedenen Tempersritten, die zu verschiedenen Endbedeckungen führen. Beim Tempern wurde mit einer Heizrampe von 5 K/s bis zu einer bestimmten Temperatur  $T_{max}$  geheizt und unmittelbar darauf mit 1 K/s abgekühlt. Bei dieser Präparationsmethode blieb die geschlossene Monolage bis zu einem

$T_{\max} = 915$  K erhalten. Bei den mit  $T_S = 920$  K präparierten Schichten beobachtet man einen für die Ru(001)-Oberfläche charakteristischen CO-Desorptionspeak. Die Präparationsmethode ist also sehr empfindlich gegenüber  $T_{\max}$ . Zum Zweiten fällt auf, daß auch die bei 915 K getemperte Schicht keinen perfekt exponentiellen Anstieg im Ag-TPD zeigt. Dies ist ein Hinweis, daß es sich bei der Schicht um keine homogene Monolage handelt.

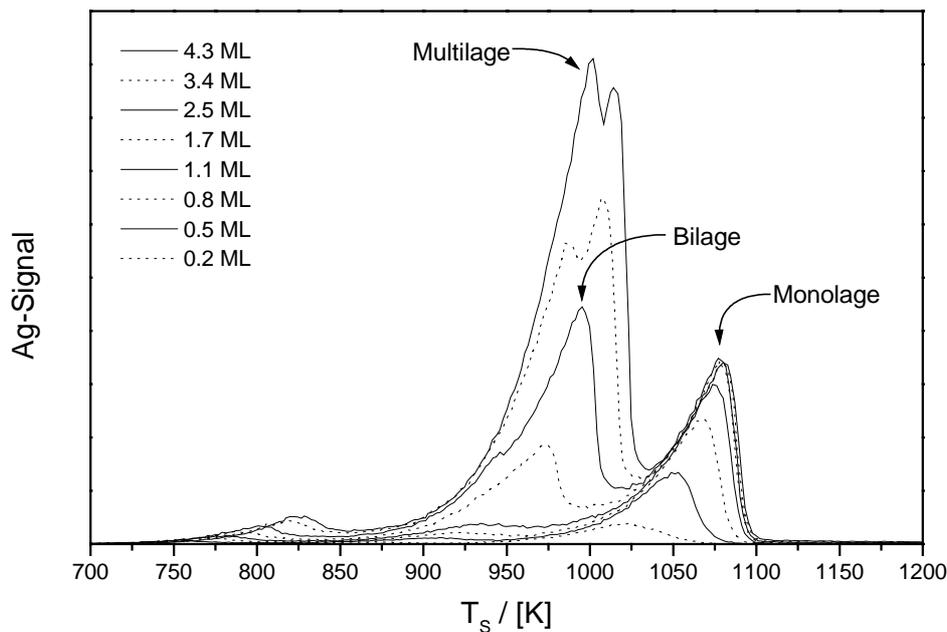


Abbildung 8-1: Ag-TPD-Spektren auf der Ru(001)-Oberfläche ( $\beta = 10$  K/s).

Aus LEED-Untersuchungen ist bekannt, daß Ag auf Ru(001) in der Monolage eine komprimierte Überstruktur bildet [197, 198]. Die Ag-Atome sind in (120)-Richtung kontrahiert. Der Atomabstand ist in dieser Richtung der gleiche wie der der Substratome. In (100)-Richtung wird die Gitterfehlpassung zwischen Ru(001)- und Ag(111)-Fläche kompensiert, indem abwechselnd jedes sechste Ag-Atom auf einem hcp- oder fcc-Platz bindet. Man erhält also eine ähnliche Überstruktur wie in der Cu-Bilage mit dem Unterschied, daß es sich bei der Ag-Schicht um eine komprimierte Schicht handelt. In höheren Lagen liegt wie bei den Cu-Schichten Stranski-Krastanov-Wachstum vor. Man erhält eine hexagonale Symmetrie mit einem Gitterabstand, der der Ag(111)-Oberfläche entspricht. Der Übergang von der komprimierten Monolage zur relaxierten Multilage ist noch nicht geklärt. Die energetische Separation von Bi- und Multilage, die aus den Ag-Multilagen-TPD-Messungen hervorgeht, ist jedoch ein Indiz für einen schrittweisen Übergang.

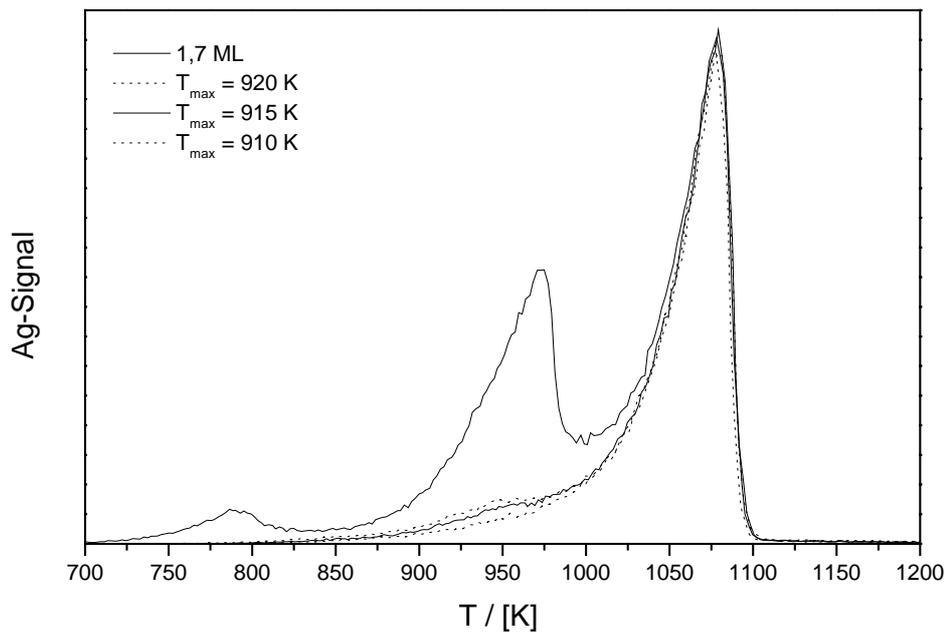


Abbildung 8-2: Präparation der Ag-Monolage durch Tempern einer 1,7 ML Ag-Schicht. Ag-TPD-Spektren der bei 900 K, 915 K und 920 K getemperten Schichten ( $\beta = 10$  K/s).

Adsorbiert man nun CO auf das Metallschichtsystem Ag/Ru(001), so ergeben sich gerade im Vergleich mit dem System Cu/Ru(001) verschiedene interessante Fragestellungen. Die CO-Adsorption gibt Einblick in das Wachstum der Ag-Schicht im Submonolagenbereich. In Abbildung 8-3 sind CO-TPD-Spektren des CO/Ru-Desorptionspeaks von Ag-Schichten im Bereich von 0 - 1,1 ML Ag auf Ru(001) bei einer Adsorptionstemperatur von  $T_s = 85$  K dargestellt. Mit zunehmender Ag-Bedeckung nimmt die Fläche unter dem CO/Ru-Desorptionspeaks sukzessive ab. Die charakteristische CO/Ru-Desorptionsstruktur bleibt auch bei Ag-Bedeckungen nahe eins weitgehend erhalten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Ag-Monolage in Inseln aufwächst. Es gibt Bereiche in denen das CO auf der reinen Ru(001)-Oberfläche adsorbiert, und es gibt Bereiche, die mit Ag-Inseln bedeckt sind. Bei einer Ag-Bedeckung von nominell 1,1 ML Ag existieren noch 10% freie Ru(001)-Flächen. Das heißt, daß die Ag-Schicht bei einer Aufdampftemperatur von 700 K bereits im Submonolagenbereich „Türmchenwachstum“ zeigt. Bevor die Monolage vollständig geschlossen ist bildet sich die Bilage aus. Erst bei 1,7 ML ist die Ag-Schicht vollständig geschlossen. Präpariert man eine Ag-Monolage wie oben beschrieben durch Tempern, so ergibt sich die geschlossene Ag-Schicht schon für 1,0 ML. In anschließenden CO-TPD-Messungen ist keine Desorption aus dem CO/Ru-Desorptionspeak mehr beobachtbar.

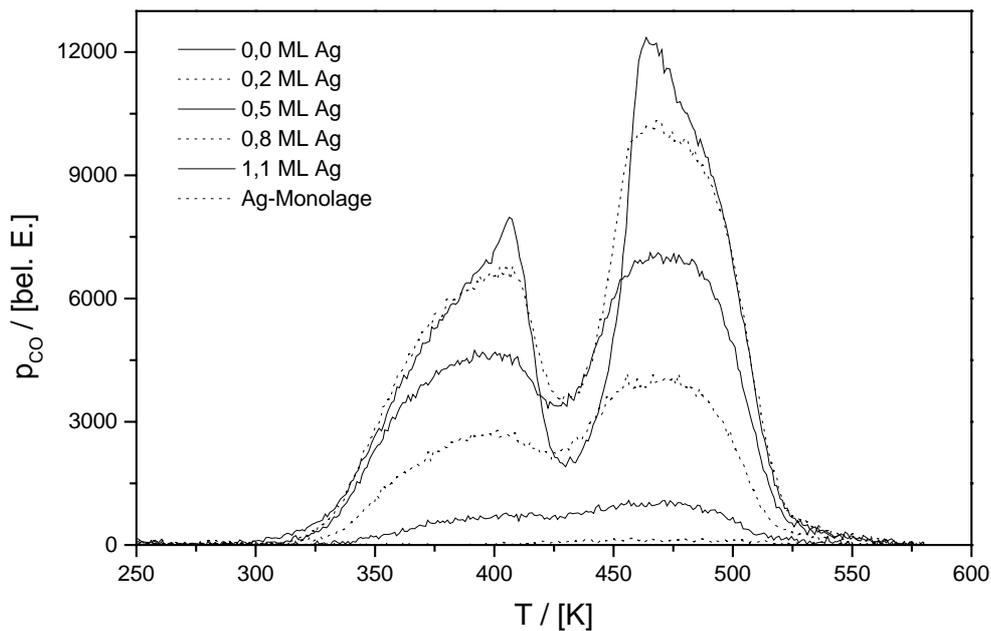


Abbildung 8-3: CO-TPD-Spektren im Temperaturbereich von 250 K - 600 K (CO/Ru-Desorptionspeaks) von Ag-Schichten auf Ru(001) für eine Adsorptionstemperatur von  $T_S = 85$  K ( $\beta = 2$  K/s).

Aus einer Untersuchung von Hansen et. al. existieren CO-TPD-Messungen auf der Ag(111)-Oberfläche [199]. Es lassen sich drei Desorptionspeaks identifizieren. Die Desorption der auf der Ag(111)-Oberfläche chemisorbierten CO-Moleküle ergibt einen diskreten Desorptionspeak bei 52 K. Das entspricht einer Bindungsenergie des CO von  $E_B = 0,23$  eV. Bei Oberflächentemperaturen  $T_S < 35$  K beginnt die Bildung von physisorbierten CO-Multilagen. Dabei kann der Bilagen-Desorptionspeak ( $T_S \approx 38$  K) mit einer leicht höheren Desorptionstemperatur vom Multilagen-Desorptionspeak ( $T_S \approx 37$  K) unterschieden werden. Es ist interessant, daß auch hier in Analogie zu den Metallschichtsystemen ein energetischer Unterschied für in der zweiten Lage physisorbiertes CO und in höheren Lagen physisorbiertes CO existiert.

Das Ziel der Adsorption von CO auf dem Metallschichtsystem Ag/Ru(001) liegt nun darin, zu untersuchen, inwieweit die CO-Bindung zur Ag-Monolage auf Ru(001) im Vergleich zur Bindung zur Ag(111)-Oberfläche modifiziert wird. Zur Kühlung des Kristalls stand flüssiger Stickstoff zur Verfügung, womit im Dauerbetrieb eine Kristalltemperatur von 83 K erreicht werden kann; kurzzeitig (5 min) war eine Kristalltemperatur von 72 K möglich, indem über dem Stickstoffbad abpumpt wurde. Damit liegt die Oberflächentemperatur jedoch immer noch 20 K über der Desorptionstemperatur von CO auf Ag(111).

In Abbildung 8-4 ist das CO-TPD aus Abbildung 8-3 für den Temperaturbereich zwischen 85 K und 170 K dargestellt. Gleichzeitig mit der Abnahme des CO/Ru-Desorptionspeaks wächst ein breiter Desorptionspeak zwischen 90 K und 160 K. Dieser Desorptionspeak kann der Adsorption von CO-Molekülen an den Rändern der sich bildenden Ag-Inseln zugeordnet werden. Für Bedeckungen  $\Theta_{\text{Ag}} < 0,5$  sind die Ag-Inseln relativ klein, so daß der Anteil der am Inselrand adsorbierten CO-Moleküle dominiert. Für Bedeckungen  $\Theta_{\text{Ag}} \geq 0,5$  bildet sich ein zweiter schmalerer Desorptionspeak bei 102 K. Dieser Desorptionspeak entspricht der CO-Adsorption auf der Ag-Monolage. Bei  $\Theta_{\text{Ag}} \geq 0,5$  beginnen die einzelnen Ag-Inseln zusammenzuwachsen. Daraus resultiert, daß der Anteil der an den Inselrändern adsorbierten CO-Moleküle nur noch langsam steigt, wohingegen eine starke Zunahme der auf den Ag-Inseln adsorbierten CO-Moleküle beobachtet werden kann. Ab einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Ag}} \geq 0,8$  nimmt dann die Inselränderdesorption sukzessive ab.

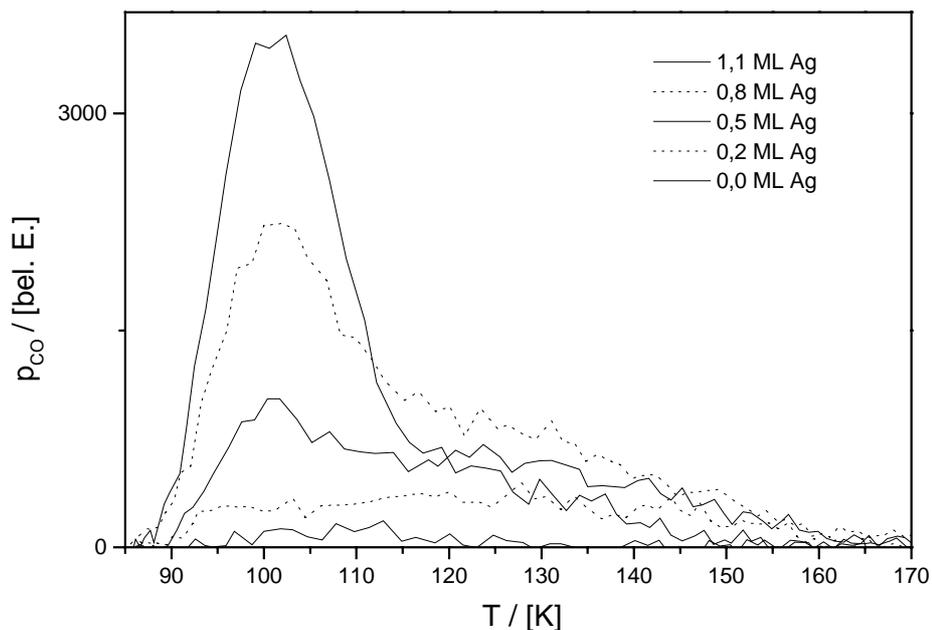


Abbildung 8-4: CO-TPD-Spektren des Ag-Desorptionspeaks von Ag-Schichten auf Ru(001) für eine Adsorptionstemperatur von  $T_S = 85 \text{ K}$  ( $\beta = 2 \text{ K/s}$ ).

Abbildung 8-5 gibt den Verlauf der CO-TPD-Spektren für eine Bedeckung  $\Theta_{\text{Ag}} \geq 1 \text{ ML}$  wieder. Bei einer Bedeckung  $\Theta_{\text{Ag}} = 1,7 \text{ ML}$  ist der Anteil der Inselränderdesorption vollständig verschwunden. Nachdem nun zunehmend Ag-Atome in der Bi-Lage adsorbieren nimmt gleichzeitig auch die CO-Desorption von der Ag-Monolage ab. Bei  $\Theta_{\text{Ag}} \geq 2,5 \text{ ML}$  kann bei einer Kristalltemperatur von 85 K keine Adsorption von CO an der Oberfläche nachgewiesen werden.

Das ist konform mit der Überlegung, daß die Ag-Multilage in der (111)-Orientierung aufwächst, auf der die CO-Moleküle bereits bei 52 K desorbieren.

In Abbildung 8-5 ist neben dem CO-TPD von den Ag-Schichten auch das CO-TPD von der durch Tempern präparierten Ag-Monolage aufgetragen. Hier wird keine Desorption von Inselrändern beobachtet. Das TPD dieser Schicht unterscheidet sich von der 1,1 ML-Schicht durch das Fehlen des breiten Desorptionszustands zwischen 90 K und 160 K. Im TPD-Spektrum von 85 K bis 580 K existiert nur der eine Desorptionspeak bei 102 K, der der Desorption von der Ag-Monolage zugeordnet wird. Die CO-Sättigungsbedeckung auf der Ag-Monolage beträgt bei  $T_S = 85 \text{ K}$   $\Theta_{\text{CO}} = 0,03^*$ .

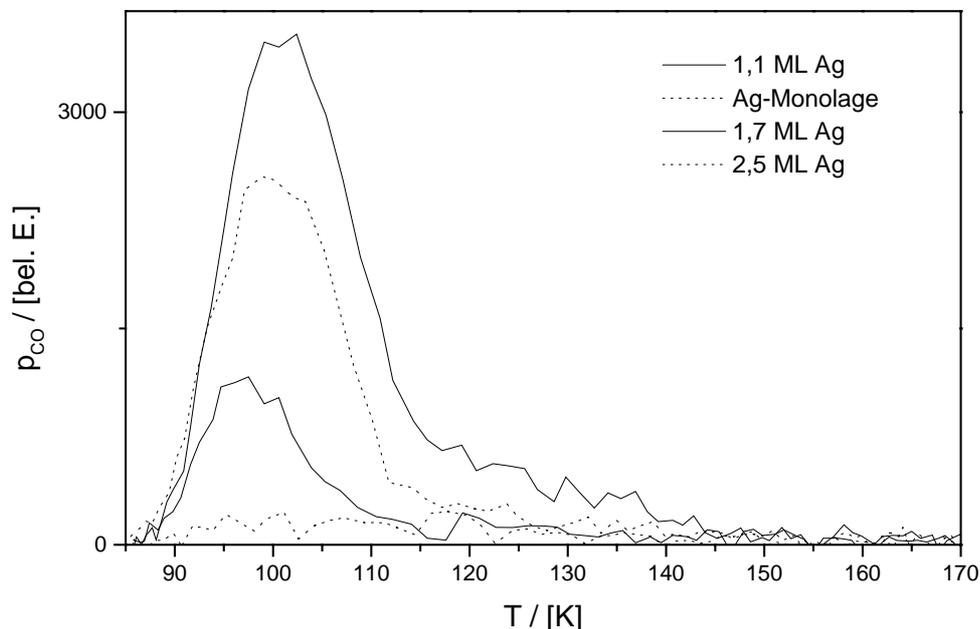


Abbildung 8-5: CO-TPD-Spektren des Ag-Desorptionspeaks von Ag-Schichten auf Ru(001) für eine Adsorptionstemperatur von  $T_S = 85 \text{ K}$  ( $\beta = 2 \text{ K/s}$ ).

In Abbildung 8-6 sind die Flächen unter den oben diskutierten Desorptionpeaks als Funktion der Ag-Bedeckung dargestellt. Die Desorptionsflächen wurden mit der jeweiligen Sättigungsbedeckungen  $\Theta_{\text{Sat}}$  auf eins normiert, da sich  $\Theta_{\text{Sat}}$  für Ru und Ag deutlich unterscheiden. Man erhält einen annähernd linearen Abfall der CO/Ru-Desorption und gleichzeitig einen Anstieg der Inselränderdesorption. Die Ag-Monolagensdesorption steigt zunächst langsam und dann immer steiler bis sie bei 1,1 ML ihr Maximum erreicht. Bei 1,7 ML

\* bezogen auf die Bedeckungseichung auf der Ru(001)-Oberfläche

fällt das Verschwinden der CO/Ru-Desorption mit dem der Inselränderdesorption zusammen. Bei 2,5 ML kann auch die Monolagensdesorption nicht mehr detektiert werden.

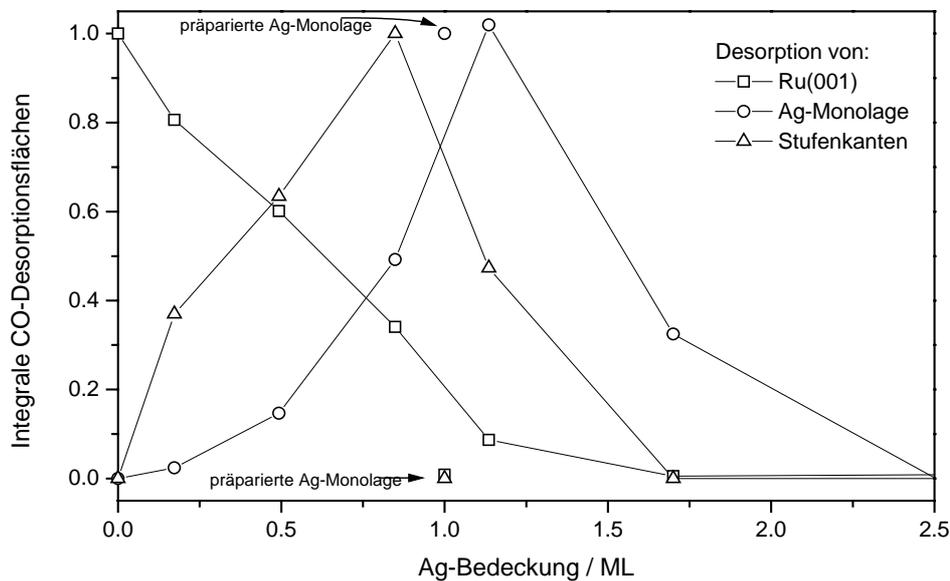


Abbildung 8-6: Darstellung der integrierten Desorptionspeaks als Funktion der Ag-Bedeckung (die Desorptionsflächen sind mit ihrem jeweiligen Maximum auf eins normiert).

## 8.2 Heliumstreuung

Analog zum Metallschichtsystem Cu/Ru(001) wurden auch an der Ag-Monolage und der Ag-Multilage ( $> 30$  ML) temperaturabhängige Helium-Streuexperimente durchgeführt. Für eine Vergleichbarkeit zwischen den beiden Metallschichtsystemen wurden die gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Streuung an Cu/Ru(001) eingestellt. In Abbildung 8-7 ist die Abnahme der elastischen Heliumstreuamplitude mit zunehmender Temperatur wie sie in den Messungen ermittelt wurde dargestellt. Die Messungen wurden durch Gleichung (7-2) mittels der zwei Fitparameter  $I_{0,Debye}$  und  $\tau$  angepaßt.  $I_{0,Debye}$ , das der Extrapolation der Streuintensität auf  $T_S = 0$  K entspricht, erreicht für die Ru(001)-Oberfläche (0,85) den höchsten Wert. Die Ag-Multilage (0,81) erreicht ein  $I_{0,Debye}$ , das mit dem der Cu-Multilage (0,83) vergleichbar ist. Da es sich bei beiden Multilagungen um relaxierte (111)-orientierte Schichten handelt, die beide im Stranski-Krastanov-Modus aufwachsen, ist ein ähnliches Verhalten von  $I_{0,Debye}$  zu erwarten. Es fällt jedoch auf, daß  $I_{0,Debye}$  der Ag-Monolage (0,72) geringer ist als für alle anderen untersuchten Oberflächen wohingegen  $I_{0,Debye}$  der Cu-Monolage (0,89) den höchsten Wert erreicht.

Vermutlich führt die Kompression der Ag-Atome in der Ag-Monolage zu einer hohen Defektdichte in der Schicht. Dadurch nimmt der Anteil der diffuse gestreuten CO-Moleküle zu bzw.  $I_{0,\text{Debye}}$  nimmt ab. Im Gegensatz dazu führt die expandierte Cu-Monolage eher zu einer Erniedrigung der Defektdichte im Vergleich zum Ru-Substrat. STM-Aufnahmen der Cu-Monolage zeigen eine in weiten Bereichen defektfreie Schicht. STM-Aufnahmen der komprimierten Ag-Monolage könnten hier direkte Informationen bezüglich der Defektdichte liefern.

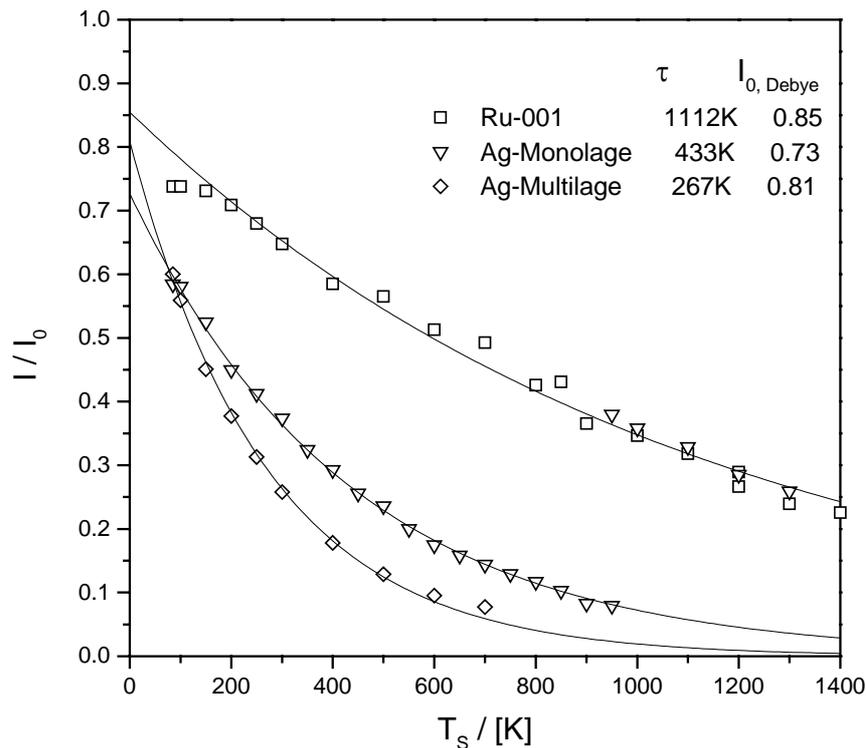


Abbildung 8-7: Abnahme der He-Streuintensität mit der Temperatur auf Ru(001), Ag-Monolage, Ag-Multilage.

Aus dem experimentell bestimmten  $\tau$  können mit Gleichung (7-3) die Oberflächen-Debye-Temperaturen bestimmt werden zu:

- $T_{D,\text{OF},\text{Ru}(001)} = 446 \text{ K}$  (Literaturwert:  $T_{D,\text{Ru}} = 400 \text{ K}$  bzw.  $426 \text{ K}$  [138])
- $T_{D,\text{OF},\text{Ag-Monolage}} = 269 \text{ K}$
- $T_{D,\text{OF},\text{Ag-Multilage}} = 211 \text{ K}$  (Literaturwert:  $T_{D,\text{Cu}} = 215 \text{ K}$  [135])

Auch für die Ag-Multilage stimmt die mittels Heliumstreuung ermittelte Oberflächen-Debye-Temperatur  $T_{D,\text{OF}}$  annähernd mit dem aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmten  $T_D$  des Ag-Kristalls überein. Damit wird die These erhärtet, daß die experimentelle Methode der

Heliumstreuung für die Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur auf den verschiedenen Metallen untereinander vergleichbare Werte liefert, wenngleich die Absolutwerte zu hoch bestimmt werden. Man kann auch hier wie bereits in Kapitel 7.1. den von Levi et al. vorgeschlagenen Korrekturfaktor für Heliumstreuung bestimmen. Als Grundlage für die Bestimmung des Korrekturwertes werden die aus LEED-Messungen ermittelten Oberflächen-Debye-Temperaturen von  $T_{D,OF} = 244$  K für die Cu(111)-Oberfläche und  $T_{D,OF} = 155$  K für die Ag(111)-Oberfläche zugrunde gelegt. Der Vergleich der beiden experimentellen Methoden ergibt eine Abweichung bezüglich  $T_{D,OF}$  von 0,72 auf der Cu(111)-Oberfläche und 0,73 auf der Ag(111)-Oberfläche. Daraus resultieren für die Berechnung der Korrekturfaktoren nach Levi  $C_{Cu(111)} = 0,52$  und  $C_{Ag(111)} = 0,53$ . Diese systematische Abweichung von  $T_{D,OF}$  zwischen LEED- und Heliumstremethode scheint die Einführung eines Korrekturfaktors zu legitimieren, wenngleich eine deutliche Abweichung von dem von Levi für die Cu(111)-Oberfläche bestimmten Korrekturfaktor ( $C = 1,3$ ) festzustellen ist. Die entsprechend mit einem Faktor 0,725 korrigierten Oberflächen-Debye-Temperaturen sind in Tabelle 9-1 aufgelistet.

Vergleicht man die Heliumstreuung von Ag-Monolage und Multilage in Abbildung 8-7, so ist auch hier das gleiche Verhalten wie im System Cu/Ru(001) ersichtlich. Der exponentielle Abfall der Helium-Streuintensität ist für die Ag-Monolage deutlich schwächer bzw.  $\tau$  ist größer als für die Ag-Multilage. Die daraus ermittelte korrigierte Oberflächen-Debye-Temperatur beträgt 195 K.

	$\tau$	$T_{D,OF} \text{ exp}$ ( $T_{D,LEED} / T_{D,exp}$ )	$T_D \text{ Lit}$ ( $T_{D,OF} \text{ LEED}$ )	$I_0$	$T_{D,OF} \text{ korr}$ (0,725)
Ru(001)	1112 K	446 K	426 K	0,85	323 K
Cu-Monolage	570 K	404 K		0,89	319 K
Cu-Multilage	405 K	341 K (0,72)	344 K (244 K)	0,83	247 K
Ag-Monolage	433 K	269 K		0,72	195 K
Ag-Multilage	267 K	211 K (0,73)	215 K (155 K)	0,81	153 K

Tabelle 8-1: Debye-Temperaturen und  $I_{0,Debye}$  der verschiedenen Metallschichtsysteme.

## 8.3 TPD- und Adsorptionsmessungen von CO auf der Ag-Monolage

In folgenden Abschnitt werden die temperatur- und energieabhängigen Haftfaktoren von CO-Molekülen auf der Ag-Monolage auf der Ru(001)-Oberfläche bestimmt. Die Ergebnisse werden auf der Basis des Precursormodells diskutiert und mit den Messungen auf der Cu-Monolage verglichen.

### 8.3.1 Temperaturabhängiger Haftfaktor

In Abbildung 8-8 sind CO-TPD-Spektren von bei verschiedenen Oberflächentemperaturen von 72 K bis 120 K adsorbierten CO-Molekülen. Zum einen steigt die CO-Sättigungsbedeckung  $\Theta_{\text{Sat}}$  mit fallender Temperatur stetig an. Bei  $T_S = 72$  K beträgt  $\Theta_{\text{Sat}} = 0,06$ . Zum anderen bildet sich für höhere Bedeckungen bzw. niedrigere Adsorptionstemperaturen ein zweiter Desorptionszustand  $\delta_2$  bei 85 K aus. Für die Desorption von der Ag(111)-Oberfläche wurde nur ein Desorptionszustand bei 52 K beobachtet [199]. In CO-TPD-Messungen von der Ag(110)-Oberfläche wurden jedoch drei verschiedene dicht nebeneinander liegende Desorptionspeaks gemessen [200].

Die Autoren dieser Arbeit schlagen vor, daß aufgrund der auf der Ag(110)-Oberfläche vorliegenden Gräbenstruktur die CO-Moleküle auf unterschiedlich koordinierten Plätzen adsorbieren, und deshalb unterschiedlich stark gebunden sind. Mit der gleichen Argumentation läßt sich auch auf der Monolage das Auftreten des zweiten Desorptionspeaks erklären. In der Ag-Monolagen Überstruktur wechseln sich in (100)-Richtung alle sechs Ag-Atome hcp- mit fcc-Plätzen ab. Die anderen Ag-Atome liegen auf nicht definierten Zwischenplätzen. Es wäre möglich, daß dadurch auch in der Ag-Monolage eine Art Grabenstruktur entsteht, die zu einer Variation der Bindungsenergie der CO-Moleküle zu den Ag-Atomen in der Monolage führen. Demgegenüber wäre es unwahrscheinlich, daß der zweite Desorptionspeak aus einem Übergang in eine zweite Adsorptionsstruktur begründet ist, wie es aus dem Übergang der  $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur in die dichter gepackten CO-Überstrukturen im System Cu/Ru(001) bekannt ist. Die Ausbildung des  $\delta_2$ -Desorptionspeaks beginnt bei  $\Theta_{\text{Sat}} \approx 0,04$ . Bei dieser CO-Bedeckung ist der mittlere Abstand zwischen den CO-Molekülen groß genug, daß keine repulsive Wechselwirkung liegt vor. Eine Phasenumwandlung der relaxierten CO-Schicht durch eine repulsive CO-CO-Wechselwirkung ist deshalb bei  $\Theta_{\text{Sat}} \approx 0,04$  unwahrscheinlich.

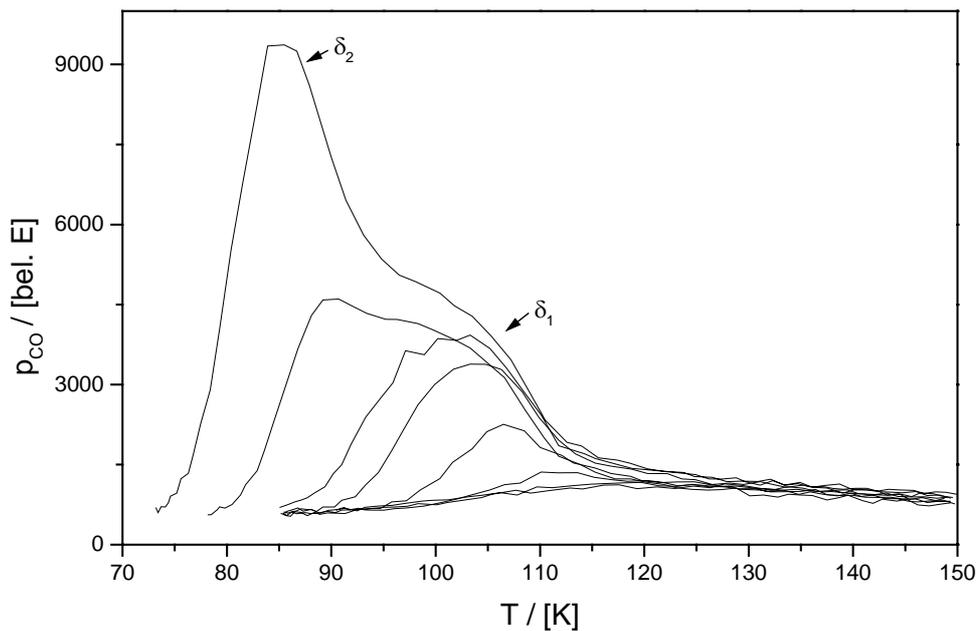


Abbildung 8-8: CO-TPD-Spektren der Ag-Monolage auf Ru(001). Die CO-Adsorbatschicht wurde bei verschiedenen Oberflächentemperaturen  $T_S$  adsorbiert (von oben nach unten:  $T_S = 72 \text{ K}$ ,  $77 \text{ K}$ ,  $85 \text{ K}$ ,  $90 \text{ K}$ ,  $95 \text{ K}$ ,  $100 \text{ K}$ ,  $110 \text{ K}$  und  $120 \text{ K}$ ) ( $\beta = 2 \text{ K/s}$ ).

Abbildung 8-9 zeigt den bedeckungsabhängigen Haftfaktor als Funktion der Adsorptionstemperatur. Bei  $T_S = 72 \text{ K}$  liegt der Anfangshaftfaktor  $S_0$  bei 0,68. Der bedeckungsabhängige Haftfaktor  $S_\Theta$  bleibt bis zur Hälfte der Sättigungsbedeckung  $\Theta_{\text{Sat}}$  auf dem Niveau von  $S_0$  und fällt erst kurz vor  $\Theta_{\text{Sat}}$  steil gegen Null ab. Im Verlauf von  $S_\Theta$  bei  $T_S = 72 \text{ K}$  wird kein Knick beobachtet, wie er in dem Metallschichtsystem Cu/Ru(001) bei einem Phasenübergang der Adsorbatstruktur vorliegt. Dies ist ein weiteres Indiz, daß es sich bei den zwei Desorptionspeaks im CO-TPD nicht um verschiedene Adsorbatstrukturen sondern um unterschiedlich stark gebundene Adsorbatplätze auf der Oberfläche handelt.

Der bedeckungsabhängige Verlauf von  $S_\Theta$  ist ein starkes Indiz für eine precursorassistierte Adsorption. Die auftreffenden CO-Moleküle akkomodieren in einen physisorbierten Precursorzustand aus dem sie dann entweder chemisorbieren oder wieder desorbieren. Ein zweites Indiz für eine precursorassistierte Adsorption gibt der temperaturabhängige Anfangshaftfaktor. Wie aus Abbildung 8-9 ersichtlich nimmt  $S_0$  zu höheren Adsorptionstemperaturen kontinuierlich ab. Das heißt, daß die Wahrscheinlichkeit aus dem Precursorzustand zu desorbieren zu höheren Oberflächentemperaturen stärker zunimmt als die Wahrscheinlichkeit zu chemisorbieren (vgl. Kap. 5.2).

Es fällt auf, daß trotz der geringen Bindungsenergie der CO-Moleküle im chemisorbierten Zustand ( $E_B \approx 0,35$  eV) die mit einer kinetischen Energie von 0,09 eV auftreffenden CO-Moleküle mit einer hohen Wahrscheinlichkeit haften. Die Dissipation der Translationsenergie zur Akkommodation auf der Oberfläche spielt somit auch im System CO/Ag-Monolage eine wichtige Rolle.

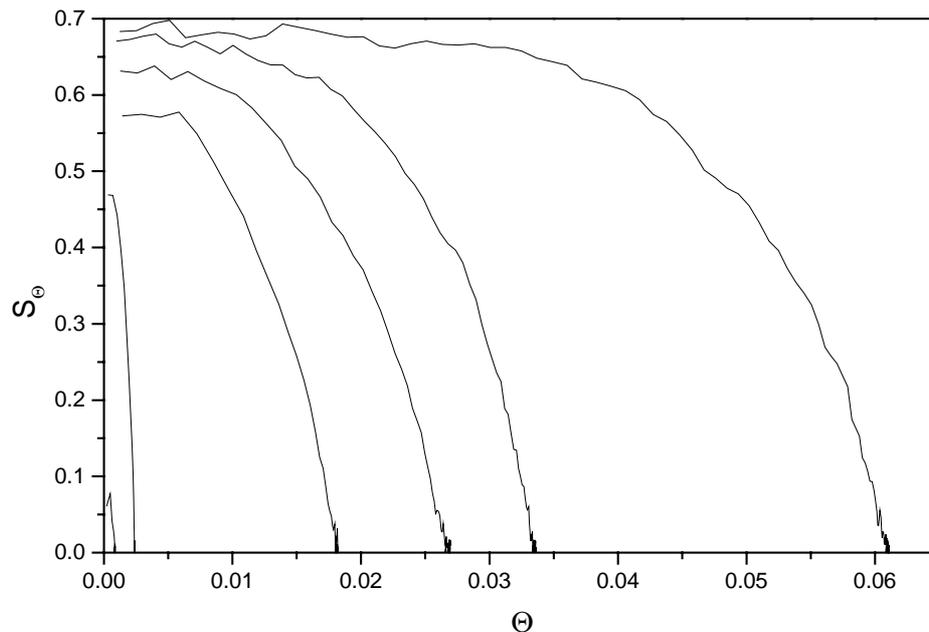


Abbildung 8-9: Bedeckungsabhängiger Haftfaktor  $S_\Theta$  für einen CO-Strahl mit  $E_{kin} = 0,09$  eV bei verschiedenen Oberflächentemperaturen  $T_s$  der Ag-Monolage auf Ru(001) (von oben nach unten:  $T_s = 72$  K, 77 K, 85 K, 90 K, 100 K und 120 K).

### 8.3.2 Energieabhängiger Haftfaktor

In Abbildung 8-10 ist der Verlauf des bedeckungsabhängigen Haftfaktors bei verschiedenen Translationsenergien der auftreffenden CO-Moleküle dargestellt. Die Oberflächentemperatur betrug bei diesem Experiment 85 K. Bei  $E_{kin} = 0,09$  eV liegt der Anfangshaftfaktor  $S_0$  bei 0,63. Wird die Translationsenergie der CO-Moleküle erhöht, so nimmt  $S_0$  kontinuierlich ab. Je höher also  $E_{kin}$  ist desto mehr Energie muß an die Oberfläche abgegeben oder in andere Freiheitsgrade umgewandelt werden, um auf der Oberfläche zu akkommodieren, bzw. um so unwahrscheinlicher ist das Haften. Bei  $E_{kin} = 0,4$  eV ist  $S_0$  bereits auf 0,04 abgefallen.

Der Verlauf von  $S_{\Theta}$  für unterschiedliche Translationsenergien ändert sich leicht. Der Quotient  $S_{\Theta}/S_0$  als Funktion von  $\Theta$  fällt für niedrigere Translationsenergien schneller ab als für hohe Translationsenergien. Man kann also keinen Übergang von precursor- zu langmuirartigen Verhalten bei steigendem  $E_{kin}$  erkennen, wie man es für CO auf Ru(001) beobachtet. Dieser Verlauf deutet auf eine adsorbatassistierte Adsorption auf der Ag-Monolage hin, wie es aus CO-Adsorptionsmessungen auf den Cu-Schichten bekannt ist (vgl. Kap. 6.4). Das heißt, daß die auf bereits adsorbierten CO-Molekülen auftreffenden CO-Moleküle einen höheren Haftfaktor haben als die auf die Metalloberfläche auftreffenden CO-Moleküle. Ein signifikanter Einfluß der adsorbatassitierten Adsorption bei Vorbedeckungen um 2% setzt allerdings eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen und den auftreffenden Gasteilchen voraus, vergleichbar der Streuung von He an CO-Adsorbatschichten [34].

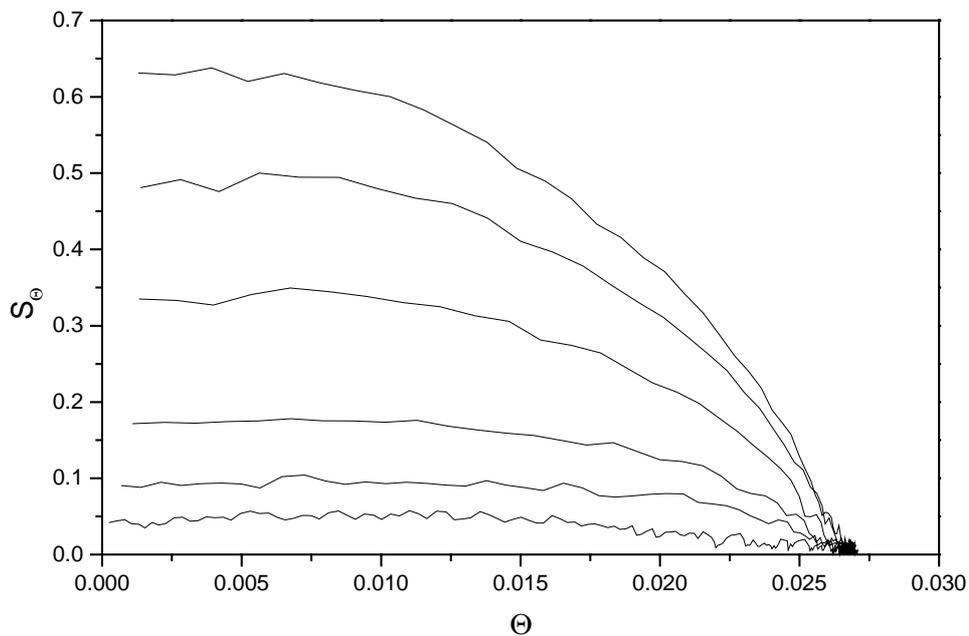


Abbildung 8-10: Bedeckungsabhängiger Haftfaktor  $S_{\Theta}$  für einen CO-Strahl mit verschiedenen kinetischen Energien  $E_{kin}$  bei einer Oberflächentemperaturen  $T_s = 85$  K der Ag-Monolage auf Ru(001) (von oben nach unten:  $E_{kin} = 0,09$  eV,  $0,12$  eV,  $0,17$  eV,  $0,24$  eV,  $0,31$  eV und  $0,40$  eV).

Abbildung 8-11 zeigt eine Auftragung des Anfangshaftfaktors über die Translationsenergie. Man erkennt einen steilen Abfall von  $S_0$  mit steigender Translationsenergie, der bei hohen Energien gegen Null konvergiert. Der Verlauf von  $S_0$  auf der Ag-Monolage ist damit vergleichbar mit dem Verlauf von  $S_0$  auf den Cu-Schichten mit dem Unterschied, daß der Abfall auf der Ag-Monolage steiler verläuft. In erster Näherung kann dies mit der geringeren Bindungsenergie der CO-Moleküle zur Ag-Monolage begründet werden. Für eine genauere Betrachtung vergleicht man die Haftfaktoren der Metallschichtsysteme als Funktion von

$E_{\text{kin}} / E_{\text{B}}$ . Bei  $E_{\text{kin}} / E_{\text{B}} = 1$  ist  $S_0$  der Ag-Monolage (0,07) kleiner als  $S_0$  der Cu-Monolage (0,48) und Cu-Multilage (0,50). Daraus kann man schließen, daß der Energietransfer als maßgeblicher Schritt zur Akkommodation auf der Cu-Schicht aufgrund des günstigeren Massenverhältnisses CO/Cu effizienter ist als auf der Ag-Monolage. Da das Massenverhältnis für Ru(001) zwischen dem von Ag und Cu zu liegen kommt, sollte auch der entsprechende Wert für  $S_0$  zwischen 0,07 und 0,48 liegen. Leider paßt hierfür  $S_0$  von  $E_{\text{kin}} = E_{\text{B}}$  der Ru(001)-Oberfläche mit 0,65 nicht ins Bild. Es bedarf vermutlich einer wesentlich komplexeren Theorie um  $S_0$  als Funktion der Oberflächeneigenschaften zu beschreiben.

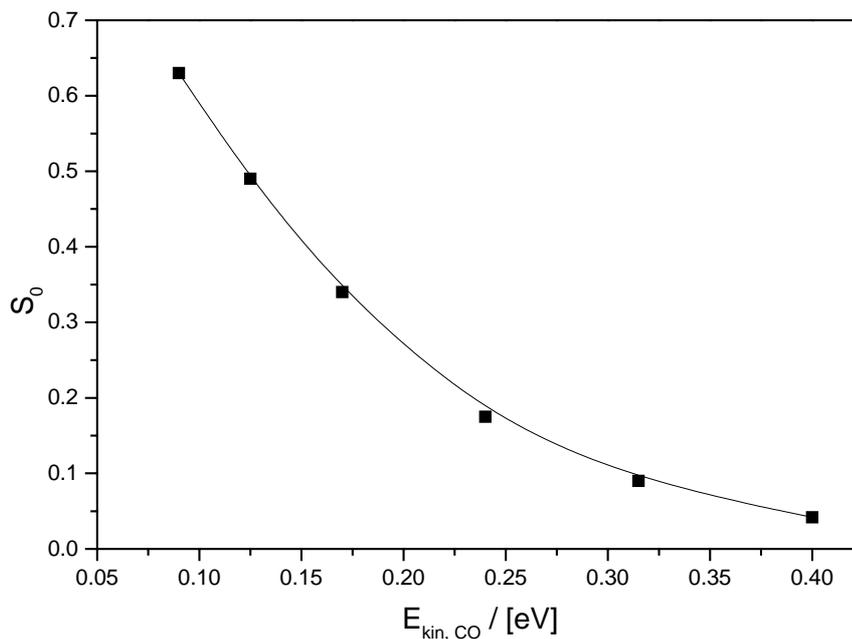


Abbildung 8-11: Anfangshaftfaktor  $S_0$  von CO auf der Ag-Monolage als Funktion der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  bei einer Oberflächentemperatur  $T_S = 85 \text{ K}$ .

Ein weiterer Vergleich kann zwischen  $S_0$  auf der Ag-Monolage und  $S$  auf den CO-bedeckten Metalloberflächen (Cu, Ru) angestellt werden. Da die Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  von CO auf der Ag-Schicht ebenso wie  $E_{\text{B}}$  von CO auf den CO-bedeckten Metallschichten klein sind im Vergleich zur Translationsenergie, könnte man einen ähnlichen Verlauf des energieabhängigen Haftfaktors erwarten. Zur Bestimmung des Haftfaktors der CO-bedeckten Metallschichten wurde jeweils bei den verschiedenen Energien der Wert von  $S$  bei einer Bedeckung  $\Theta = 0,4$  ermittelt (vgl. Kap. 6.4). In Abbildung 8-12 werden die Haftfaktoren verglichen. Man erkennt nicht nur einen deutlich zu höheren Energien verschobenen Haftfaktorverlauf der CO-bedeckten Metallschichten, der auf den Einfluß der CO-CO-Adsorbat-Wechselwirkung beim Haften hindeutet. Auch innerhalb der CO-bedeckten Schichten beobachtet man eine Variation von  $S$ , die

wie bereits in Kapitel 6.4 diskutiert vermutlich durch Faktoren wie Bindungsenergie des Adsorbats zur Metallschicht und Adsorbatstruktur beeinflusst sind.

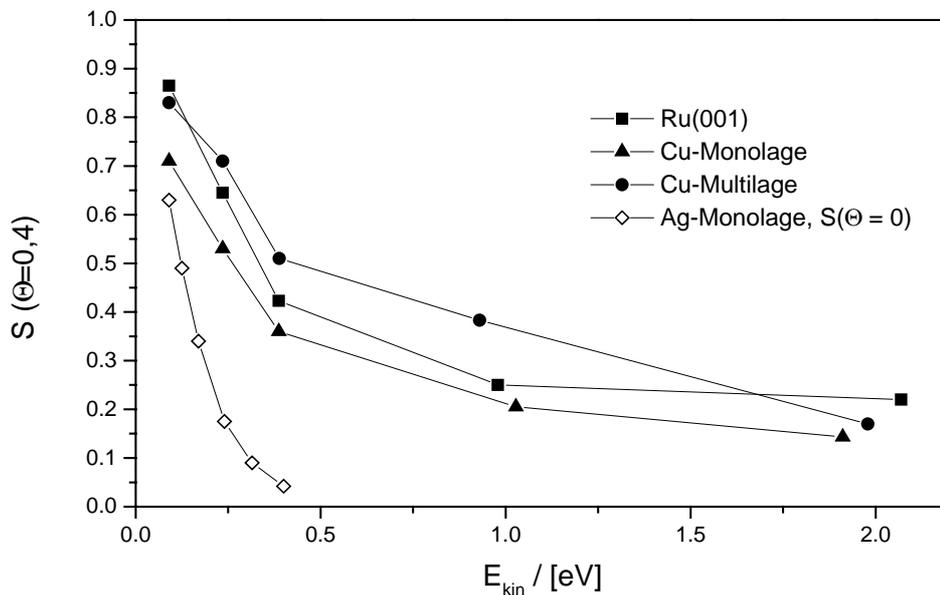


Abbildung 8-12: Vergleich der Haftfaktoren der CO-bedeckten Schichten mit der Ag-Monolage.

In Übersichtstabelle 9-2 sind nochmals die Anfangshaftfaktoren der verschiedenen Metallschichtsysteme bei niedriger und hoher Translationsenergie und die damit korrelierten Desorptionstemperaturen bzw. Bindungsenergien aufgetragen.

$S_0(\text{CO})$ ( $T_s = 85 \text{ K}$ )	$E_{kin}(\text{CO}) =$ 0,09 eV	$E_{kin}(\text{CO}) =$ 2,0 eV	TPD peak ( $\Theta = 0,1$ )	$E_B / (eV)$
Ru(001)	0,92	0,58	490 K	1,66
Cu-Monolage	0,97	0,14	240 K	0,74
Cu-Multilage	0,87	0,07	168 K	0,52
Ag-Monolage	0,64	0,04 ( $E_{kin} = 400\text{meV}$ )	~ 80 K	~0,24
Ag-Multilage	0,00	0,00	52 K	0,16
CO-bed. Oberfl.	~ 0,80	~ 0,18	32 K	0,09

Tabelle 9-2: Anfangshaftfaktor auf den verschiedenen Metallschichtsystemen und die Desorptionstemperatur der CO-Moleküle von der Oberfläche.

## 8.4 Winkelaufgelöste CO-Streumessungen an Ag/Ru(001)

Aufgrund der niedrigen Desorptionstemperatur der CO-Moleküle von der Ag-Multilage sind Adsorptionsuntersuchungen mit einer LN<sub>2</sub>-Probenkühlung nicht möglich. Mittels Streumessungen kann man im Gegensatz dazu aber auch bei Stickstofftemperatur und darüber wichtige Informationen zum Verständnis der Adsorptionsmechanismen von CO auf Ag-Schichten sammeln. Bisherige Streuexperimente haben den Schwerpunkt ihrer Untersuchungen auf den Vergleich verschiedener Streuteilchen (Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO) auf die Streuung von der Ag(111)-Oberfläche gelegt [201, 202]. In dieser Meßreihe liegt das Interesse auf dem Einfluß der Oberflächeneigenschaften der Ag-Schicht auf die Streuung. Ebenso wie bei Cu/Ru(001) wurde auch hier das Streuexperiment bei 700 K und bei 85 K durchgeführt. Im folgenden werden die beiden Meßreihen vorgestellt. Aufgrund der identischen Meßdurchführung ist es möglich die Ergebnisse der Messungen von Ag/Ru(001) mit Cu/Ru(001) zu vergleichen.

### 8.4.1 CO-Streuung an der reinen Metalloberfläche

Abbildung 8-12 zeigt die Winkelverteilung der Streuintensität  $I$  von CO, nachdem es an der Ru(001)-Oberfläche, der Ag-Monolage und der Ag-Multilage, jeweils aufgewachsen auf Ru(001), gestreut wurde. Mit einer Oberflächentemperatur von  $T_s = 700$  K für die Silberschichten bzw. 900 K für die Ru(001)-Oberfläche ist sichergestellt, daß die Streuung an der reinen Metalloberfläche stattfindet. Die Translationsenergie der auftreffenden CO-Moleküle beträgt  $E_{\text{kin}} = 0,09$  eV. Auf allen drei Oberflächen erhält man ein Maximum der Streuintensität im spekularen Ausfallswinkel bei  $30^\circ$ . Das Maximum nimmt von der Ru(001)-Oberfläche über die Ag-Monolage hin zur Ag-Multilage deutlich zu. Man beobachtet ein Streuverhalten, das eine Abhängigkeit von der CO-Bindungsenergie zum Substrat zeigt. Mit abnehmender Bindungsenergie steigt der Anteil der direkt inelastisch gestreuten Moleküle an. Das Streuwinkelmaximum von  $\Theta_f \approx 30^\circ$  entspricht auch hier wie schon bei den Cu-Schichten den Berechnungen des „hard cube“-Modells. Die Verbreiterung der Streuverteilung  $\lambda$  des direkt inelastischen Streuanteils ist mit  $37^\circ$  für die Ag-Monolage und  $35^\circ$  für die Ag-Multilage kleiner als  $\lambda = 40^\circ$  der Cu-Multilage. Auch hier spiegelt sich in der Zunahme von  $\lambda$  mit zunehmender Bindungsenergie der Einfluß der Wechselwirkung von CO zum jeweiligen Substrat auf die Streugrößen wider.

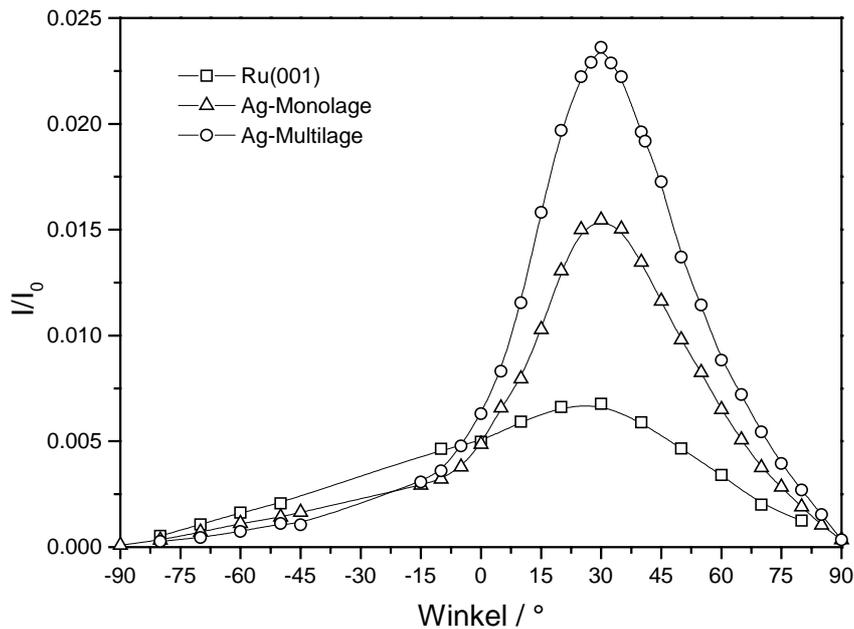


Abbildung 8-13: Winkelverteilung der Streuintensität  $I$  von CO gestreut an der Ru(001) ( $\square$ ), der Ag-Monolage ( $\triangle$ ) und der Ag-Multilage ( $\circ$ ) ( $T_S = 700$  K,  $E_{kin} = 0,09$  eV).

Im Gegensatz zur Cu-Monolage zeigt die Ag-Monolage bei  $T_S = 700$  K und  $E_{kin} = 0,09$  eV kein „rutheniumartiges“ Streuverhalten. Wo bei der Cu-Monolage als zusätzlicher Faktor für eine effizientere Akkommodation der CO-Moleküle das Massenverhältnis von CO zu Cu eine Rolle spielt, wirkt dieser Faktor nun in die andere Richtung. Im Metallschichtsystem Ag/Ru(001) wird das Massenverhältnis beim Stoß der CO Moleküle mit den Atomen der Ag-Schicht ungünstiger als mit den Ru-Atomen. Auf der Cu-Monolage kann die geringere Bindungsenergie im Vergleich zur Ru(001)-Oberfläche durch einen effizienteren Energietransfer kompensiert werden. Auf der Ag-Monolage ist dies nicht möglich. Während das Streuverhalten auf der Cu-Monolage mit dem auf Ru(001) vergleichbar ist, zeigt das Streuverhalten auf der Ag-Monolage eine deutliche direkt inelastische Streucharakteristik.

Betrachtet man das Streuverhalten bei einer Translationsenergie von  $E_{kin} = 1,0$  eV, so erhält man den in Abbildung 8-13 dargestellten Verlauf. Die kinetische Energie der auftreffenden CO-Moleküle ist nun wesentlich größer als die Bindungsenergie der CO-Moleküle sowohl zur Ag-Multilage ( $E_{kin} \approx 4 \cdot E_B$ ) als auch zur Ag-Monolage ( $E_{kin} \approx 3 \cdot E_B$ ). Bei diesem Energieverhältnis spielt der Unterschied in der Bindungsenergie zwischen Monolage und Multilage keine Rolle mehr. Dementsprechend ist das Streuverhalten auf beiden Oberflächen

ähnlich. Das Maximum der Streuintensität auf der Multilage ist nur geringfügig höher als auf der Monolage.

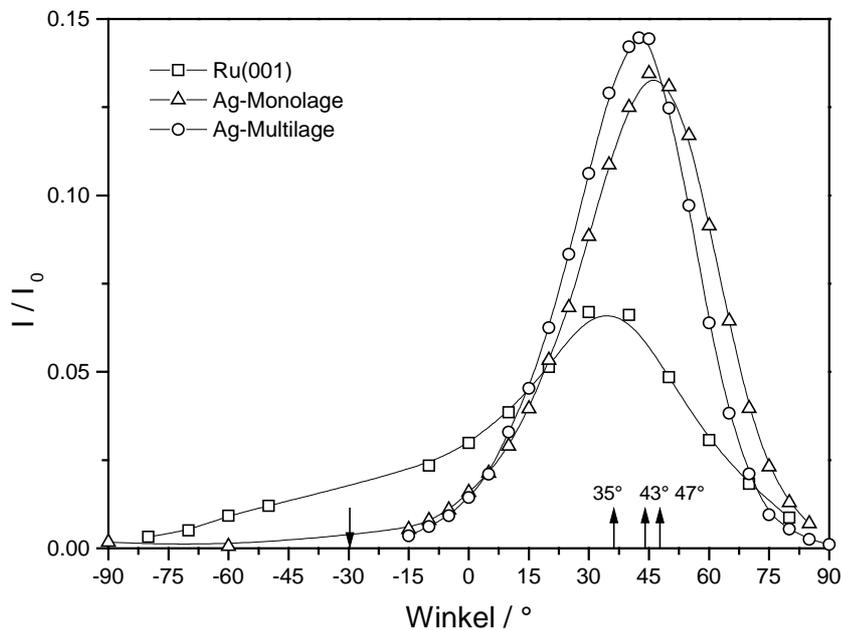


Abbildung 8-14: Winkelverteilung der Streuintensität  $I$  von CO gestreut an der Ru(001) (□), der Ag-Monolage (△) und der Ag-Multilage (○) ( $T_s = 700$  K,  $E_{kin} = 1,0$  eV).

Die Streuverteilung auf beiden Ag-Schichten fällt zu kleinen Winkeln schnell auf niedrige Streuintensitäten ab. Man beobachtet keine zu negativen Winkeln hin langsam auslaufende Verteilung wie auf der Ru(001)-Oberfläche oder den Cu-Schichten. Dies liegt zum einen in der geringeren Bindungsenergie begründet, aber vermutlich auch in der größeren Masse der Ag-Atome im Vergleich zu Cu- oder Ru-Atomen. Das Maximum der Streuintensität liegt für die Ag-Monolage bei  $\Theta_f = 47^\circ$  der Multilage bei  $\Theta_f = 43^\circ$  und der Ru(001)-Oberfläche bei  $\Theta_f = 35^\circ$ . Der aus dem „hard cube“-Modell theoretisch ermittelte Wert für die Abweichung des Streuwinkels von der spekularen Ausfallsrichtung  $\eta_{theo}$  beträgt  $-13,6^\circ$ . Das entspricht in guter Näherung dem im Experiment bestimmten  $\eta_{exp}$  der Ag-Multilage von  $-13^\circ$ . Der Grund dafür, daß hier die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment kleiner als bei den Cu-Schichten sind, liegt vermutlich darin begründet, daß die CO-Moleküle nur schwach mit den Ag-Atomen der Multilage wechselwirken. Damit erfüllen die experimentellen Randbedingungen die Grundannahmen des „hard cube“-Modells in höherem Maße, und liefern deshalb die bessere Übereinstimmung. Interessanterweise liegt auch hier wie im Metallschichtsystem Cu/Ru(001) die Monolage am stärksten zu superspekularen Winkeln hin orientiert, obwohl man aufgrund der

stärkeren Bindung zum Ru-Substrat und der damit höheren effektiven Masse der Ag-Atome in der Monolage eine betragsmäßige Abnahme von  $\eta$  im Vergleich zur Multilage erwarten würde. Ebenso wie für die Cu-Monolage liefert auch im Falle der Ag-Monolage das „hard cube“-Modell keine Erklärung für diese Beobachtung. Differenziertere Modelle, die zwar an Anschaulichkeit verlieren, aber wichtige Wechselwirkungsprozesse mit berücksichtigen, müssen hier Anwendung finden (vgl. Kap. 5.3.2).

## 8.4.2 CO-Streumessung bei $T_S = 85$ K

Im Gegensatz zum Metallschichtsystem Cu/Ru(001) liegt bei Ag/Ru(001) die Desorptionstemperatur von CO für die Multilage unterhalb und für die Monolage nahe bei der Oberflächentemperatur von  $T_S = 85$  K. Führt man Streumessungen bei  $T_S = 85$  K durch, so erhält man für die drei untersuchten Oberflächen drei Streumuster, die sich sowohl in der Streuintensität als auch in der Flugzeitverzögerung deutlich unterscheiden (vgl. Abb. 8-14). Auf Ru(001) zeigt CO wie auch auf der Cu-Mono- und Multilage die bereits in Kapitel 7.2.2 beschriebene Cosinus-Verteilung. Die Flugzeitverzögerung entspricht dem Zeitunterschied von elastisch gestreuten zu mit der Oberflächentemperatur desorbierenden CO-Molekülen. Der geringe Anteil von direkt gestreuten Molekülen wird auf die effektivere Akkommodation beim Auftreffen der Moleküle auf die Adsorbatschicht im Gegensatz zur reinen Metalloberfläche zurückgeführt. Auf der Ag-Multilage liegt bei  $T_S = 85$  K keine CO-Adsorbatschicht auf der Oberfläche vor. Der größte Anteil der auftreffenden CO-Moleküle wird deshalb direkt gestreut. Man erhält ein Maximum der Streuintensität in Richtung des spekularen Ausfallswinkels. Das Flugzeitmaximum wird bei  $\Theta = 30^\circ$  mit einer Flugzeitverzögerung  $\Delta t \approx 40$   $\mu$ s detektiert. Für größere und kleinere Streuwinkel steigt  $\Delta t$  an. Bei  $\Theta = 30^\circ$  liegt direkt inelastische Streuung vor. Die Winkelverteilung des direkt inelastischen Streuanteils ist schmal. Dieser Streuung überlagert ist die cosinusverteilte Desorption. Für negative Winkel dominiert der Desorptionsanteil über den direkt inelastischen Anteil. Die Flugzeitverzögerung  $\Delta t$  als arithmetisches Mittel aus den Flugzeitverzögerungen beider Anteile beschreibt deshalb für negative Winkel das  $\Delta t$  der von der Ag-Multilage desorbierenden Moleküle. Aufgrund der höheren Bindungsenergie von CO zur Ag-Multilage im Vergleich zu CO-Molekülen, die auf der CO-Adsorbatschicht physisorbiert sind, ist die Verweildauer auf der Oberfläche größer, und damit ist  $\Delta t$  im Bereich negativer Streuwinkel auf der Ag-Multilage größer als auf der CO-bedeckten Ru(001)-Oberfläche.

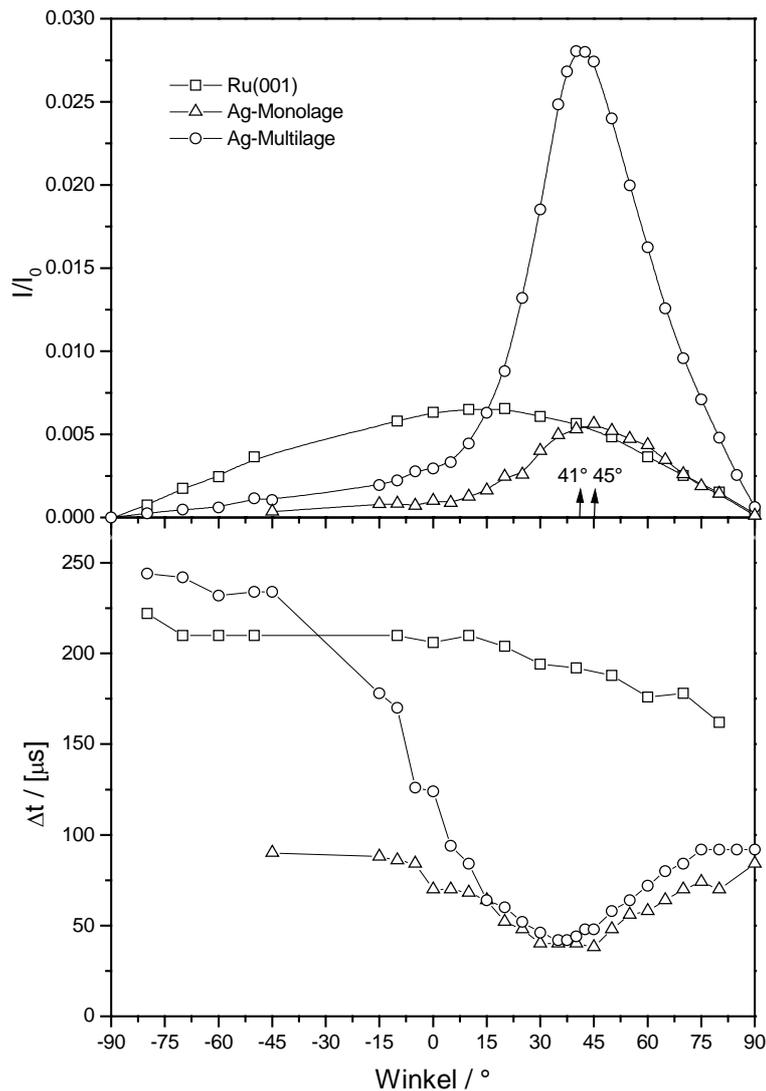


Abbildung 8-15: Winkelverteilung der Streuintensität  $I$  und Flugzeitverzögerung  $\Delta t$  von CO gestreut an der Ru(001) ( $\square$ ), der Ag-Monolage ( $\triangle$ ) und der Ag-Multilage ( $\circ$ ) ( $T_S = 85$  K,  $E_{kin} = 0,09$  eV).

Die Ag-Monolage hat im Vergleich zur Multilage ein kleineres Streumaximum in Richtung des spekularen Ausfallwinkels. Dies kann auf die höhere Bindungsenergie zurückgeführt werden. Aufgrund dieser höheren Bindungsenergie ist die Verweildauer von akkommodierten Molekülen zu groß um als Flugzeitspektren innerhalb des Meßfensters von 2,5 ms beobachtet zu werden. Deshalb kann für die Ag-Monolage der cosinusverteilte Streuanteil nicht beobachtet werden. Das  $\Delta t$  ändert sich als Funktion des Streuwinkels nur wenig. Läge auf der Monolage Desorption von CO-Molekülen aus der Bilagen-Adsorbatschicht wie beim Ru(001) vor, so müßte  $\Delta t$  für negative Winkel ebenso auf 220  $\mu$ s ansteigen.

In Tabelle 8-3 ist eine Übersicht über Streuwinkel, unter denen die Maxima der Streuintensitäten bei verschiedenen Translationsenergien und verschiedenen Oberflächentemperaturen gemessen wurden, dargestellt. Das globale Verhalten der Streuwinkelmaxima läßt sich in guter Näherung mit dem „hard cube“-Modell erklären. Die modifizierten Cu- und Ag-Monolagen zeigen jedoch grundsätzliche Abweichungen die nur mit differenzierteren Streumodellen beschreibbar sind.

Winkel /°	$T_s = 85 \text{ K}$ $E_{kin} = 0,09 \text{ eV}$	$T_s = 700 \text{ K}$ $E_{kin} = 0,09 \text{ eV}$	$T_s = 85 \text{ K}$ $E_{kin} = 1,0 \text{ eV}$	$T_s = 700 \text{ K}$ $E_{kin} = 1,0 \text{ eV}$
Ru(001)	10°	27°	39°	35°
Cu-Monolage	10°	28°	49°	45°
Cu-Multilage	10°	35°	45°	43°
Ag-Monolage	45°	30°	48,5°	47°
Ag-Multilage	41,5°	30°	43,5°	43°

*Tabelle 8-3: Übersicht über die Maxima der Streuintensitäten bei verschiedenen Translationsenergien und verschiedenen Oberflächentemperaturen.*

## 9 Zusammenfassung

Ultradünne Metallschichtsysteme stellen Modellsysteme für ein tieferes Verständnis der katalytischen Reaktivität an Oberflächen dar. Mittels Standardmessungen der Oberflächenphysik war es in den letzten Jahren möglich, ein detailliertes Wissen über elektronische Eigenschaften und Morphologie dieser Systeme zu erhalten [1]. Das Thema dieser Arbeit war die Untersuchung der chemischen Eigenschaften dieser Systeme mittels Adsorptions- und Streumessungen. Auf der Basis dieser Messungen wurden Zusammenhänge zwischen elektronischen Eigenschaften, Morphologie und chemischer Reaktivität der ultradünnen Metallschichten hergestellt.

Zur Realisierung der Experimente wurde eine UHV-Apparatur mit einem 3-fach-differentiell gepumpten Molekularstrahleinheit und einer UHV-Kammer mit drehbarem Massenspektrometer entworfen und aufgebaut. Der in einer adiabatischen Überschallexpansion erzeugte Molekularstrahl ist ungeladen, gerichtet, quasi-monoenergetisch und in seiner kinetischen Energie durch Änderung der Düsentemperatur und/oder „Seeding“ mit Helium variierbar. Die Detektion der gestreuten Molekülpakete erfolgt winkel- und flugzeitaufgelöst. Der Molekularstrahl wurde bezüglich mittlerer kinetischer Energie, Paralleltemperatur  $T_{\parallel}$  und hydrodynamischen Geschwindigkeitsverhältnis mit sehr hoher Genauigkeit charakterisiert. Die Geometrie des Choppers und die endliche Driftzeit der Ionen im Massenspektrometer wurden genauso wie Stöße der Strahlteilchen mit der Wand des Formationsraums berücksichtigt. Durch die Entfaltung exemplarischer Flugzeitspektren wurde der Einfluß der Chopperöffnungsfunktion auf die Flugzeitparameter untersucht.

Die kinetische Energie der Strahlteilchen nimmt entsprechend ihrer Enthalpie mit steigender Quelltemperatur (300 K - 2000 K) von etwa 0,09 eV bis 0,4 eV zu. Die Erhöhung des Quellendrucks oder eine Vergrößerung der Düsenöffnung haben Einfluß auf die energetische Breite. Unter Verwendung der „Seeding“-Technik sind CO-Strahlenergien von 2 eV oder hydrodynamische Geschwindigkeitsverhältnisse größer 22 erreichbar. Bei hohen Seedingverhältnissen und kleinen Düsentemperaturen beginnen die CO-Moleküle im Strahl zu clustern.

Nach Abschluß der Aufbau- und Charakterisierungsarbeiten wurde die Adsorptionskinetik von CO auf Ru(001), auf einer pseudomorphen Cu-Monolage und einer relaxierten Cu(111)-Multilage auf Ru(001) untersucht. Die Bindungsenergie der CO-Moleküle nimmt auf der Cu-Monolage im Vergleich zur Cu-Multilage um 0,2 eV zu. Der Anfangshafffaktor  $S_0$  von CO fällt auf den drei Oberflächen mit steigender Strahlenergie. Für Strahlenergien unter 0,3 eV ist  $S_0$  für die Cu-Monolage am höchsten, obwohl die Bindungsenergie von CO signifikant kleiner ist als

auf Ru(001). Für höhere Strahlenergien skaliert der Anfangshaftfaktor  $S_0$  mit der Bindungsenergie. Eine Zunahme von CO-Clustern im Strahl führen bei konstanter Translationsenergie zu einer Abnahme von  $S_0$ . Die Abhängigkeit des Anfangshaftfaktors von der Cu-Bedeckung ist konsistent mit dem Stranski-Krastanov-Wachstum von Cu auf Ru(001), wie es aus STM-Messungen bekannt ist [14]. Der bedeckungsabhängige Haftfaktor  $S_\Theta$  von CO kann für niedrige Translationsenergien mit precursorassistierter Adsorption beschrieben werden. Gleichzeitig zeigt  $S_\Theta$  Diskontinuitäten im Verlauf, die mit einer bedeckungsabhängigen Änderung der Adsorbat-Überstruktur zusammenfallen.  $S_\Theta$  von CO auf Ru(001) und der Cu-Multilage unterscheiden sich deutlich.  $S_\Theta$  der Monolage zeigt rutheniumartiges Verhalten. Dies wird auf die höhere Bindungsenergie im Vergleich zur Multilage und der mit der Ru(001)-Oberfläche identischen Gitterkonstante zurückgeführt. Für hohe Strahlenergien findet auf Ru(001) ein Übergang von precursorassistierter zu Langmuir-Adsorption statt. Auf den Cu-Schichten nimmt der bedeckungsabhängige Haftfaktor  $S_\Theta$  mit  $\Theta$  zu. Dies ist in einer adsorbatassistierten Adsorption begründet.

Das zweite im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Metallschichtsystem war Silber auf der Ru(001)-Oberfläche. Die unterschiedliche Atomgröße führt hier zu einer Kontraktion der pseudomorphen Ag-Monolage um 6,7% (5,9% Expansion für Cu). Im Gegensatz zur Ag-Multilage ist deshalb auf der Ag-Monolage auf Ru(001), aufgrund der veränderten Gitterkonstante und/oder dem Einfluß des Ru-Substrats auf die elektronische Struktur der Oberfläche, die Adsorption von CO bereits bei 85 K möglich. Der Anfangshaftfaktor  $S_0$  bei  $E_{\text{kin}} = 0,09$  eV beträgt 0,64.  $S_0$  zeigt im untersuchten Bereich von  $T_s$  eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Der bedeckungsabhängige Haftfaktor weist auch hier auf precursorassistierte Adsorption hin.

Mit Hilfe von Heliumstremessungen wurde unter Einbeziehung der Theorie von Levi et al. [72] die Oberflächen-Debye-Temperatur  $T_{D,OF}$  von Ru(001) und den Mono- und Multilagen von Cu und Ag bestimmt. Die Oberflächen-Debye-Temperatur  $T_{D,OF}$  der Monolagen liegen zwischen  $T_{D,OF}$  des Ru-Substrats und dem  $T_{D,OF}$  der jeweiligen Multilage. Die Extrapolation der Streuintensität  $I_T$  nach  $T = 0$  K gibt einen Hinweis auf eine höhere Defektdichte in der Ag-Monolage im Vergleich zur Cu-Monolage.

Die winkel- und flugzeitaufgelösten Stremessungen von CO auf den Systemen Cu/Ru(001) und Ag/Ru(001) zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der CO-Bindungsenergie und der jeweiligen Translationsenergie der auftreffenden CO-Moleküle. Mit zunehmender Translationsenergie und abnehmender Bindungsenergie findet ein Übergang von cosinus-

verteilter Desorption zu direkt inelastischer Streuung statt. Die jeweiligen Streuwinkelverteilungen lassen sich in guter Näherung mit dem „hard cube“-Modell beschreiben. Die CO-Streuung auf der pseudomorphen Cu-Monolage zeigt trotz der geringeren Bindungsenergie ein rutheniumartiges Streuverhalten. Es konnte ein signifikanter Unterschied in der Streuung auf den adsorbatbedeckten Oberflächen beobachtet werden. Damit wurde der Einfluß der Bindungsenergie der Moleküle in der Adsorbatschicht auf den Energietransfer zwischen Streuteilchen und Oberfläche nachgewiesen.

Über die Messung des temperaturabhängigen Verlaufs von Streuintensität und Flugzeit konnten die chemischen Bindungszustände von CO auf den verschiedenen Oberflächen identifiziert werden. Neben den bereits aus TPD-Messungen bekannten Adsorptionszustand wurde auf der Cu-Monolage ein weiterer Zustand entdeckt. Dieser Zustand ist ein Indiz dafür, daß auf der bei tiefen Temperaturen geschlossenen Cu-Monolage oberhalb von  $T_S = 250$  K die Bindung von CO auf Zwischenplätzen direkt zum Ru-Substrat möglich ist.

Mit Hilfe der Molekularstrahltechnik konnten wichtige Informationen über die chemischen Eigenschaften der Oberfläche gewonnen werden, die mit Standardmethoden der Oberflächenphysik nicht oder nur indirekt zugänglich sind. Anhand der Metallschichtsysteme Cu/Ru(001) und Ag/Ru(001) konnte gezielt der Einfluß der verschiedenen Oberflächenparameter auf das Adsorptions- und Streuverhalten untersucht werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] J.A. Rodriguez und D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 95 (1991), 4196.
- [2] G.M. Schwab, *Disc. Faraday Soc.* 8 (1950), 166.
- [3] A. Couper und D.D. Eley, *Disc. Faraday Soc.* 8 (1950), 172.
- [4] A. Dowden und P. Reynolds, *Disc. Faraday Soc.* 8 (1950), 184.
- [5] J.H. Sinfelt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977), 15.
- [6] J.K.A. Clarke, *Chem. Rev.* 75 (1975), 291.
- [7] W.M.H. Sachtler und R.A. van Santen, *Adv. Catal.* 26 (1977), 69.
- [8] V. Ponec, *Adv. Catal.* 32 (1983), 149.
- [9] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH, Weinheim, 1985).
- [10] D.P. Woodruff und T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge University Press, New York, 1986).
- [11] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (Wiley New York 1994).
- [12] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (B.G. Teubner, Stuttgart, 1994).
- [13] F. Pellowski, *Diplomarbeit München*, (1996).
- [14] C. Günther, J. Vrijmoeth, R.Q. Hwang und R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* 74, 5 (1995), 754.
- [15] K. Kalki, *Dissertation Bonn*, (1992).
- [16] G.O. Pötschke und R.J. Behm, *Phys. Rev. B* 44 (1991), 1442.
- [17] J.E. Houston, C.H.F. Peden, D.S. Blair und D.E. Goodman, *Surf. Sci.* 203 (1986), 427.
- [18] C. Park, E. Bauer und H. Poppa, *Surf. Sci.* 187 (1987) 86.
- [19] J.A. Rodriguez, *Surf. Sci.* 296 (1993), 149.
- [20] R.Q. Hwang, J.C. Hamilton, J.L. Stevens und S.M. Foiles, *Phys. Rev. Lett.* 75, 23 (1995), 4242.
- [21] J.W. Niemantsverdriet, P. Dolle, K. Markert und K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987), 875.
- [22] D. Rieger, R.D. Schell, W. Steinmann und V. Saile, *Nucl. Instr. Meth.* 208 (1983), 777.
- [23] C. Park, *Surf. Sci.* 203 (1988), 395.
- [24] Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver und J.K. Norskov, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 115 (1997), 421.

- [25] B. Hammer, Y. Morikawa und J.K. Norskov, Phys. Rev. Lett. 76, 12 (1996), 2141.
- [26] B. Hammer und J.K. Norskov, Surf. Sci. 343 (1995) 211.
- [27] K.W. Freese, Surf. Sci. 202 (1988) 277.
- [28] G. Scoles und Atomic und Molecular Beam Methods (Oxford University Press) und (1988).
- [29] Leybold Heraeus GmbH, Katalog HV 200.
- [30] MKS Betriebsanleitung für Massenflußregler 1259C (1996).
- [31] J.H. Moore, C.C. Davis und M.A. Coplan, Building Scientific Apparatus (Addison-Wesly publishing company) und (1988).
- [32] G. Brusdeylins und H.D. Meyer und 11<sup>th</sup> RGD 2 (1979) und 919.
- [33] W.R. Gentry und C.F. Giese, Rev. Sci. Instrum. 46/1 (1975), 104.
- [34] F. Maier, Diplomarbeit, Universität Würzburg.
- [35] J. Schuler, Diplomarbeit, Universität Würzburg.
- [36] Balzers, Betriebsanweisung für QMG 311, Cross-Beam-Ionenquelle mit Ionenlinse.
- [37] W. Paul, H. Steinwedel, Z. Naturf. 80 (1953) 448.
- [38] W. Paul, H.P. Reinhard und U. von Zahn, Z. Phys. 152 (1958) 143.
- [39] U. Burghaus, Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut Berlin (1995).
- [40] L. Dunoyer, Le Radium 8 (1911) 142.
- [41] W. Gerlach und O. Stern, Z. Phys. 8 (1922) 110.
- [42] W. Gerlach und O. Stern, Z. Phys. 9 (1922) 349.
- [43] G. Comsa, R. David und B.-J. Schumacher, Surface Sci. 85 (1979) 45.
- [44] G. Comsa und R. David, Surface Sci. Rep. 5 (1985) 145.
- [45] H.F. Berger, Dissertation, TU Graz, (1992).
- [46] O. Stern, Z. Phys. 2 (1920) 49.
- [47] A. Kantrowitz und J. Grey, Rev. Sci. Instr. 22 (1951) 328.
- [48] E.W. Becker und K. Bier, Z. Naturf. 9A (1954) 975.
- [49] C.R. Arumainayagam und R.J. Madix, Prog. Surface Sci. 38 (1991) 1.
- [50] G. Anger, Dissertation, TU Graz (1989).
- [51] F. Engelke, „Aufbau der Moleküle“, Teubner, 3. Auflage (1996) 65 bzw. 68.
- [52] K. Kern, R. David und G. Comsa, J. Chem. Phys. 82 (1985) 5673.
- [53] R.E. Smalley, D.H. Levy und L. Wharton, J. Chem. Phys. 64 (1976) 3266.
- [54] R.J. Gallagher und J.B. Fenn, J. Chem. Phys. 60 (1974) 3487.
- [55] D.R. Miller, in „Atomic and Molecular Beam Methods“, Band 1, Ed.: Scoles G., Oxford University Press (1988) 14.

- 
- [56] E.W. Becker und W. Henkes, Z. Phys. 146 (1956) 320.
- [57] J. Gemeinhardt, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998).
- [58] D.J. Auerbach, in „Atomic and Molecular Beam Methods“, Band 1, Ed.: Scoles G., Oxford University Press (1988) 362.
- [59] S. Yamazaki., M. Taki und Y. Fujitani, Jap. J. Chem. Phys. 18 (1979) 2191.
- [60] D. Bassi, A. Boschetti, S. Marchetti, G. Scoles und M. Zen, J. Chem. Phys. 74 (1981) 2221.
- [61] P.K. Sharma, W.S. Young, W.E. Rodgers und E.L. Knuth, J. Chem. Phys. 62 (1975) 341.
- [62] W. Kinzel und G. Reents, Physik per Computer, Spektrum Akademischer Verlag, 1. Auflage (1996).
- [63] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling und B.P. Flannery, Numerical Recipes in C, 2<sup>nd</sup> Edition, (1992).
- [64] D.R. Miller und R. Andres, 6<sup>th</sup> RGD 2 (1969) 1385.
- [65] J. Appl. Phys. 32 (1961) 1.
- [66] H. Schlichting, Doktorarbeit, TU München (1990).
- [67] S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", Mc Graw-Hill, New York (1941).
- [68] D.A. King und M.G. Wells, Proc. Roy. Soc. A339 (1974) 245.
- [69] T. Engel und K. Rieder, Structural Studies of Surfaces with Atomic and Molecular Beam Diffraction, Springer Tracts in Mod. Phys. 91 (1982).
- [70] G. Armand und J.R. Manson, Surf. Sci. 80 (1979) 532.
- [71] J. Lapujoulade, Y. Lejay und G. Armand, Surf. Sci. 95 (1980) 107.
- [72] A.C. Levi und H. Suhl, Surf. Sci. 88 (1979) 221.
- [73] F.O. Goodman, Surf. Sci. 26 (1971) 327.
- [74] F.O. Goodman und H.Y. Wachman, Dynamics of Gas-Surface Scattering, Academic Press New York (1976).
- [75] B. Mutaftschiev, Interfacial Aspects of Phase Transformations, Proceed. of the NATO Advanced Study Institute, Series C Vol 87, D. Reidel Publishing Company Dordrecht (1982).
- [76] J. Boh, G. Eilmsteiner, K.D. Rendulic und A. Winkler, Surf. Sci. 395 (1998) 98.
- [77] E. Bauer, Z. Kristallogr. 110 (1958) 372.
- [78] E. Bauer, Appl. Surf. Sci. 11/12 (1982) 474.
- [79] P.J. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 95 & 5 (1958) 78.
- [80] G. Ehrlich, J. Phys. Chem. 59 (1955) 473 & J. Phys. Chem. Solids 1 (1956) 3.

- [81] C. Kohrt und R. Gomer, *Surf. Sci.* 26 (1971) 77.
- [82] J.B. Taylor und I. Langmuir, *Phys. Rev.* 44 (1933) 23.
- [83] J.E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* 28 (1932) 33.
- [84] J.L. Morrison und J.K. Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 173 (1939) 13.
- [85] L.D. Schmidt, in: *Interactions on Metal Surfaces*, Ed. R. Gomer (Springer, Heidelberg, 1975) S. 64 & aufgeführte Referenzen.
- [86] D.A. King, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 7 (1978) 167 & aufgeführte Referenzen.
- [87] W.H. Weinberg, C.M. Comrie und R.M. Lambert, *J. Catalysis* 41 (1976) 489.
- [88] H. Pfnür und D. Menzel, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2400.
- [89] M.P. D'Evelyn, H.-P. Steinrück und R.J. Madix, *Surf. Sci.* 180 (1987) 47.
- [90] A.E. DePristo in *Dynamics of Gas-Surface Interaction*, ed. C.T. Rettner und M.N.R. Ashfold, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991).
- [91] R. Gorte und L.D. Schmidt, *Surf. Sci.* 76 (1978) 559.
- [92] A. Cassuto und D.A. King, *Surf. Sci.* 102 (1981) 388.
- [93] S.J. Lombardo und A.T. Bell, *Surf. Sci. Rep.* 13 (1991) 1.
- [94] J.W. Gadzuk und S. Holloway, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 2437.
- [95] E.S. Hood, B.H. Toby und W.H. Weinberg, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2437.
- [96] C. Engdahl, B.I. Lundquist, U. Nielson und J.K. Nørskov, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 11362.
- [97] R.M. Logan und R.E. Stickney, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 195.
- [98] R.M. Logan, J.C. Keck und R.E. Stickney, in "Rarefied Gas Dynamics" (C.L. Brundin, ed.), S. 49, Academic Press New York (1967).
- [99] R.M. Logan, "Solid State Surface Science" (M. Green, ed.), Vol. 3, Marcel Dekker, New York (1973).
- [100] F.O. Goodman, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 85.
- [101] R.M. Logan und J.C. Keck, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 480.
- [102] J.D. McClure, *J. Chem. Phys.* 52 (1972) 2823.
- [103] C. Steinbrüchel, *Surf. Sci.* 115 (1982) 247.
- [104] G.D. Billing, *Comput. Phys. Rep.* 12 (1990) 383.
- [105] A.E. DePristo und A. Kara, *Adv. Chem. Phys.* 77 (1990) 163.
- [106] T. Kluener, H.-J. Freund, J. Freitag, V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1.
- [107] M. Kay, G.R. Darling, S. Holloway, J.A. White und D.M. Bird, *Chem. Phys. Lett.* 245 (1995) 311.

- 
- [108] C.T. Rettner und M.N.R. Ashfold, *Dynamics of Gas-Surface Interaction*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991).
- [109] V.F. Kiselev und O.V. Krylov, *Adsorption on Transition Metals and Their Oxides*, Springer Verlag Berlin (1988).
- [110] J.C. Vickermann, K. Christmann und G. Ertl, *J. of Catal.* 71 (1980) 175.
- [111] S.Y. Lai und J.C. Vickermann, *J. of Catal.* 90 (1984) 337.
- [112] J.T. Yates, C.H.F. Peden und D.W. Goodman, *J. of Catal.* 94 (1985) 576.
- [113] A.G. Shasri, J. Schwank und S. Galvagno, *J. of Catal.* 100 (1986) 446.
- [114] C.H.F. Peden und D.W. Goodman, *J. of Catal.* 104 (1987) 347.
- [115] X. Wu, B.C. Gerstein und T.S. King, *J. of Catal.* 123(1990) 43.
- [116] K. Christmann, G. Ertl und H. Shimizu, *J. of Catal.* 61 (1980) 397.
- [117] S.-K. Shi, H.-I. Lee und J.-M. White, *Surf. Sci.* 102 (1981) 56.
- [118] L. Richter, S.D. Bader und M.B. Brodsky, *J. of Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 578.
- [119] J.C. Vickermann, J.C. Christmann, G. Ertl, P. Heiman, F.J. Himpsel und D.E. Eastman, *Surf. Sci.* 134 (1983) 367.
- [120] J.E. Houston, C.H.F. Peden, P. Feibelman und P.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 375.
- [121] C. Harendt, B. Sakanini, J.A. van den Berg und J.C. Vickermann, *J. Electr Spectr. Relat. Phenom.* 39 (1986) 35.
- [122] J.E. Houston, C.H.F. Peden, D.S. Blair und D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 167 (1986) 427.
- [123] G. Rucker, H. Tochiyama, R.M. Martin und H. Metiu, *Surf. Sci.* 181 (1987) 509.
- [124] F.M. Hoffmann, und J. Paul, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 2990.
- [125] [Hof87a] (6) F.M. Hoffmann und J. Paul, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 1859.
- [126] D.W. Goodman, J.E. Houston und C.H.F. Peden, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 4 (1987) 823.
- [127] E.M. Stuve, J.W. Rogers jr., D. Ingersoll, D.W. Goodman und M.L. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* 149 (1988) 557.
- [128] T.K. Sham, T. Ohta, T. Yokoyama, Y. Kitajima, M. Funabashi, N. Kosugi und H. Kuroda, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 475.
- [129] J.E. Houston, P.J. Berlowitz, J.M. White und D.W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 887.
- [130] F.M. Hoffmann, G. Rucker, H. Tochiyama, R.M. Martin und H. Metiu, *Surf. Sci.* 205 (1988) 397.
- [131] D.G. O'Neill und J.E. Houston, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 2792.

- [132] J.A. Rodriguez, R.A. Campbell, J.S. Corneille und D.W. Goodman, Chem. Phys. Lett. 180 (1991) 139.
- [133] H. Wolter, Doktorarbeit, Universität Bonn (1994).
- [134] P.J. Feibelman, J.E. Houston, Surf. Sci. 302 (1994) 81.
- [135] Landolt Bornstein, Band II, Teil 4, 6. Auflage S. 557.
- [136] M.A. van Hoove, W.H. Weinberg und C.A. Chan, LEED, Springer Verlag (1986), Heidelberg.
- [137] G. Held, Diplomarbeit, TU München (1989)
- [138] International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England (1962)
- [139] Bergmann-Schäfer, "Festkörper", Band 6, (1992) de Gruyter.
- [140] J.T. Grant und T.W. Haas, Surf. Sci. 21 (1970) 76.
- [141] W. Sklarek, Diplomarbeit Universität Hannover (1994).
- [142] H. Pfnür, P. Feulner und D. Menzel, J. Chem. Phys. 79 (1983) 4613.
- [143] W. Walcher, Praktikum der Physik, 6. Auflage, Teubner Studienbücher, (1989).
- [144] E.M. Stuve et. al., Chem. Phys. Lett. 149 (1988) 557.
- [145] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772.
- [146] K. Siegbahn et al., ESCA applied to free molecules, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1969).
- [147] U. Gelius, J. Elec. Spec. Rel. Phen. 5 (1974) 985.
- [148] F. Engelke, Aufbau der Moleküle, Teubner, Stuttgart (1992).
- [149] K. Hermann, P.S. Bagus und C.J. Nelin, Phys. Rev. B35 (1987) 9467.
- [150] G.A. Somorjai, Introduction to surface Chemistry and Catalysis, Wiley, New York (1994).
- [151] B. Hammer, Y. Morikawa und J.K.Nørskov, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2141.
- [152] H. Pfnür, P. Feulner, H.A. Engelhardt und D. Menzel, Chem. Phys. Lett. 59 (1978) 481.
- [153] P. Hollins und J. Pritchard, Surf. Sci. 89 (1979) 486.
- [154] H. Koschel, ARUPS-Messungen am TGM-1, Bessy 1 Berlin (1997).
- [155] J.A. Rodriguez, Surf. Sci. Rep. 24 (1996) 223.
- [156] J.E. Houston, C.H.F. Peden, P.J. Feibelman und D.R. Hamann, Surf. Sci. 192 (1987) 457.
- [157] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver und J.K.Nørskov, J. of Mol. Catal. A: Chemical 115 (1997) 421.
- [158] M.P. D'Evelyn, H.-P. Steinrück und R.J. Madix, Surf. Sci. 180 (1987) 47.
- [159] S.L. Tang, J.D. Beckerle, M.B. Lee und S.T. Ceyer, J. Chem. Phys. 84 (1986) 6488.

- [160] J. Harris und A.C. Luntz, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 6421.
- [161] Qingfeng Ge, Lichang Wang und D.E. Billing, *Surf. Sci.* 277 (1992) 237.
- [162] J.A. Barker und D.J. Auerbach, *Surf. Sci. Rep.* 4 (1984) 1.
- [163] C.R. Arumainayagam, M.C. Macmaster und R.J. Madix, *J. Vac. Sci. Technol.* A9 (1991) 1581.
- [164] C.R. Arumainayagam und R.J. Madix, *Prog. Surf. Sci.* 38 (1991) 1.
- [165] H. Pfnür und D. Menzel, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2400.
- [166] O.F. Hagen, *Surf. Sci.* 106 (1981) 101.
- [167] O.F. Hagen, *Z. Phys. D - Atoms, Molecules und Clusters* 4 (1986) 291.
- [168] Persönliches Gespräch mit Hans-Jürgen Schmittke (Doktorand bei EPI, Universität Würzburg).
- [169] W. Kirstein, B. Krüger und F. Thieme, *Surf. Sci.* 176 (1986) 505.
- [170] H. Pfnür und H.J. Heier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 272.
- [171] G.E. Thomas und W.H. Weinberg, *Nederl. Tijdschr. Vacuumtechn.* 16 (1978) 57.
- [172] G. Michalk, W. Moritz, H. Pfnür und D. Menzel, *Surf. Sci.* 129 (1983) 92.
- [173] H. Pfnür und D. Menzel, *Surf. Sci.* 148 (1984) 411.
- [174] H. Pfnür, D. Menzel, F.M. Hoffmann, A. Ortega und A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 93 (1980) 431.
- [175] M. Schick, Dissertation, Universität Bonn (1993).
- [176] E.D. Williams und W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* 82 (1979) 93.
- [177] C.T. Rettner, J. Kimman, F. Fabre, D.J. Auerbach, J.A. Barker und J.C. Tully, *J. Vac. Sci. Technol.* A5 (1987) 508.
- [178] P. Hollins und J. Pritchard, *Surf. Sci.*, 99 (1980) L389.
- [179] R. Raval, S.F. Parker, M.E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard und M.A. Chesters, *Surf. Sci.* 203 (1988) 353.
- [180] P. Hollins und J. Pritchard, *Surf. Sci.* 89 (1979) 486.
- [181] J. Pritchard, *Surf. Sci.* 79 (1979) 231.
- [182] W. Kirstein, B. Krüger und F. Thieme, *Surf. Sci.* 176 (1986) 505.
- [183] C.T. Rettner und D.J. Auerbach, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 8842.
- [184] J.M. Horne und D.R. Miller, *Surf. Sci.* 66 (1977) 365.
- [185] T. Engel, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 373.
- [186] C.T. Campell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, *Surf. Sci.* 107 (1981) 207.
- [187] C.T. Campell, G. Ertl und J. Segner, *Surf. Sci.* 115 (1982) 309.

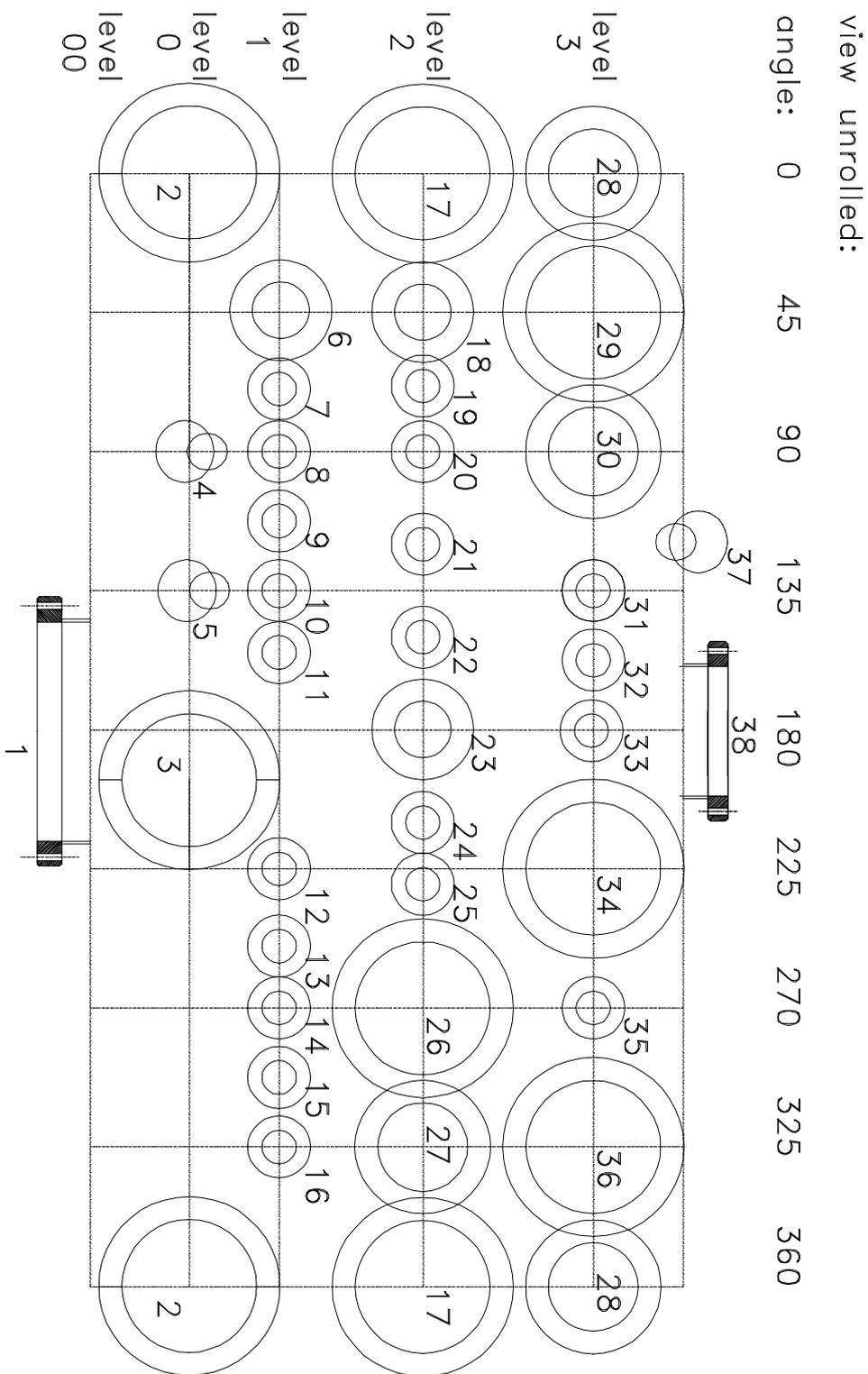
- [188] J. Segner, H. Robota, W. Vielhaber, G. Ertl, F. Frankel, J. Hager, W. Krieger und H. Walther, Surf. Sci. 131 (1983) 273.
- [189] K.C. Janda, J.E. Hurst, C.A. Becker, J.P. Cowin, L. Wharton und D.J. Auerbach, Surf. Sci. 93 (1980) 270.
- [190] J.A. Barker und D.J. Auerbach, Surf. Sci. Rept. 4 (1984) 1, mit Referenzen.
- [191] J.E. Hurst, L. Wharton, K.C. Janda und D.J. Auerbach, Phys. Rev. Letters 43 (1979) 1175.
- [192] W.H. Weinberg und R.P. Merrill, J. Chem. Phys. 56 (1972).
- [193] K.C. Janda, J.E. Hurst, J. Cowin, L. Wharton und D.J. Auerbach, Surf. Sci. 130 (1983) 395.
- [194] C.T. Rettner, J.A. Barker und D.S. Bethune, Phys. Rev. Letters 67 (1991) 2183.
- [195] A. Raukema und A.W. Kleyn, Phys. Rev. Letters 74 (1995) 4333.
- [196] A. Jablonski, S. Eder und K. Wandelt, Appl. Surf. Sci. 22/23 (1985) 309.
- [197] B. Konrad, Diplomarbeit, München (1984).
- [198] B. Konrad, F.J. Himpsel, W. Steinmann und K. Wandelt, Proc. ER-LEED 85 Meeting, Erlangen, 109.
- [199] W. Hansen, M. Bertolo und K. Jacobi, Surf. Sci. 253 (1991) 1.
- [200] C. Lang, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1995).
- [201] M.E.M. Spruit, P.J. van den Hoek, E.W. Kuipers, F.H. Geuzebroek und A.W. Kleyn, Surf. Sci. 214 (1989) 591.
- [202] T.F. Hanisco, Chun Yan und A.C. Kummel, J. Chem. Phys. 97 (1992) 1484.
- [203] V.P. Zhdanov, Surf. Sci. Rep. 12 (1991) 183.



# Anhang

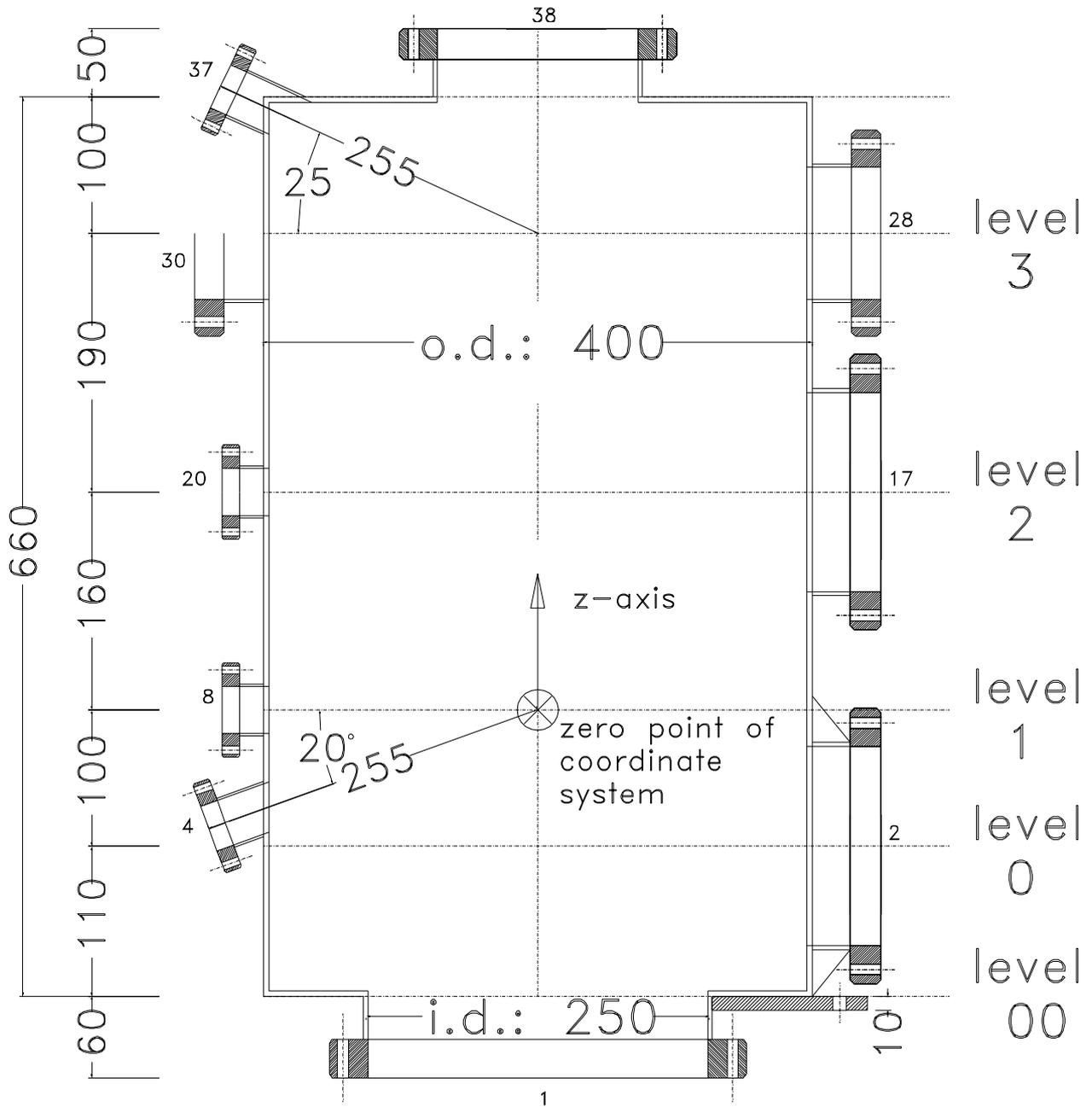
## Streukammer-Zeichnungen

### Übersicht:



# Streukammer, Seitenansicht

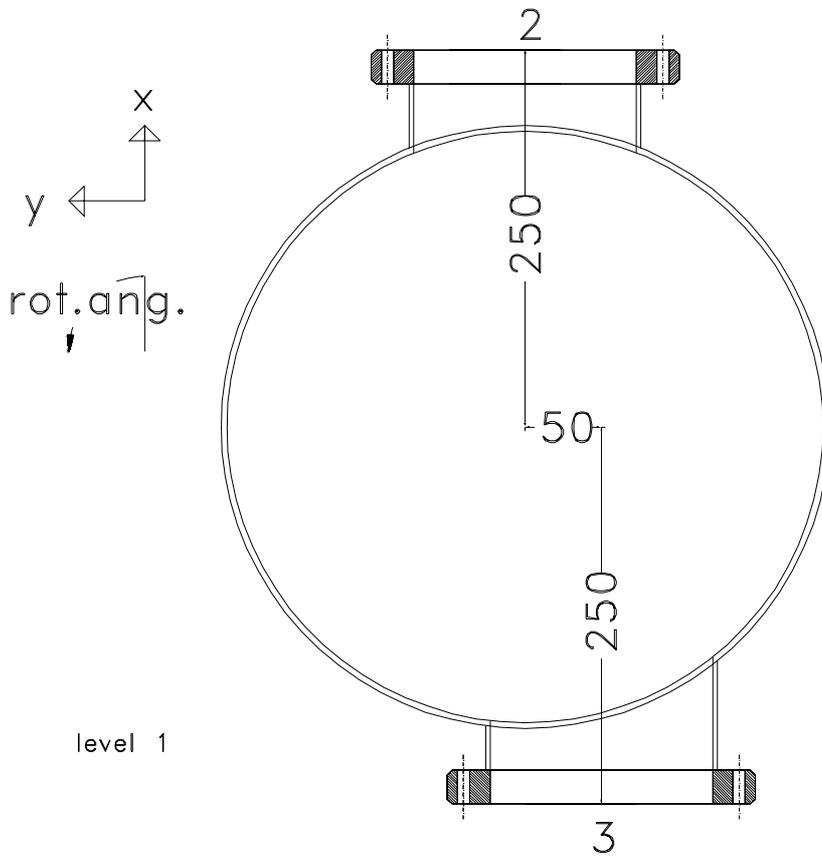
Maßstab 1:4



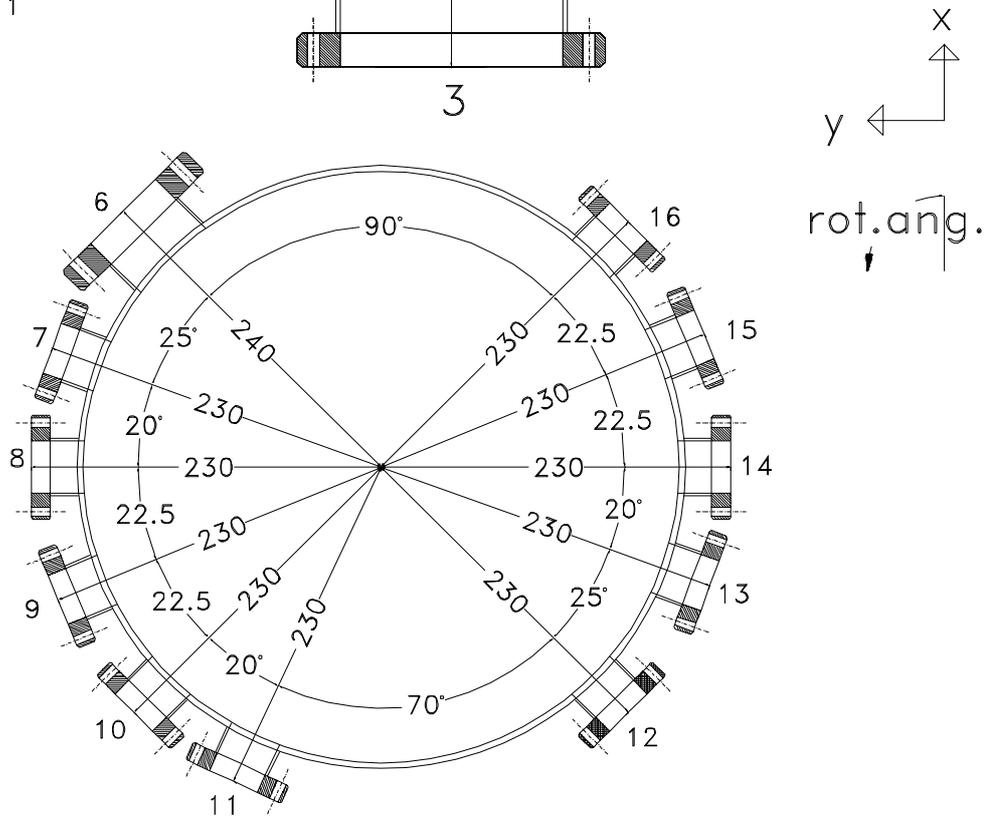
# Streukammer

Maßstab 1:5

level 0



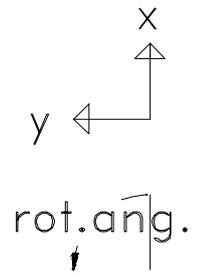
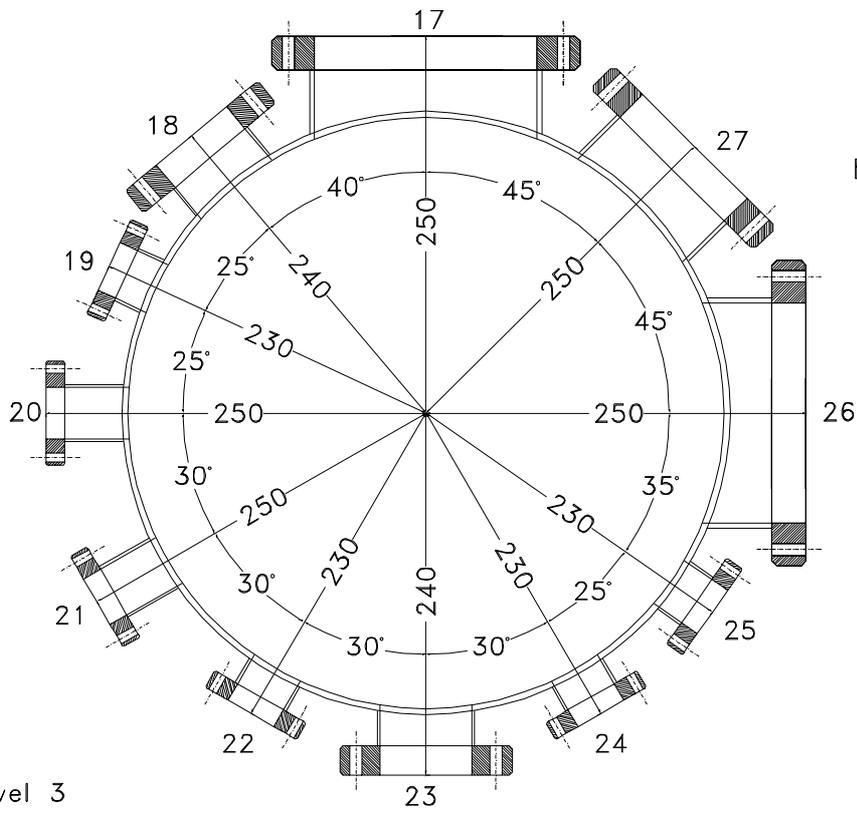
level 1



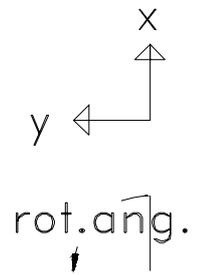
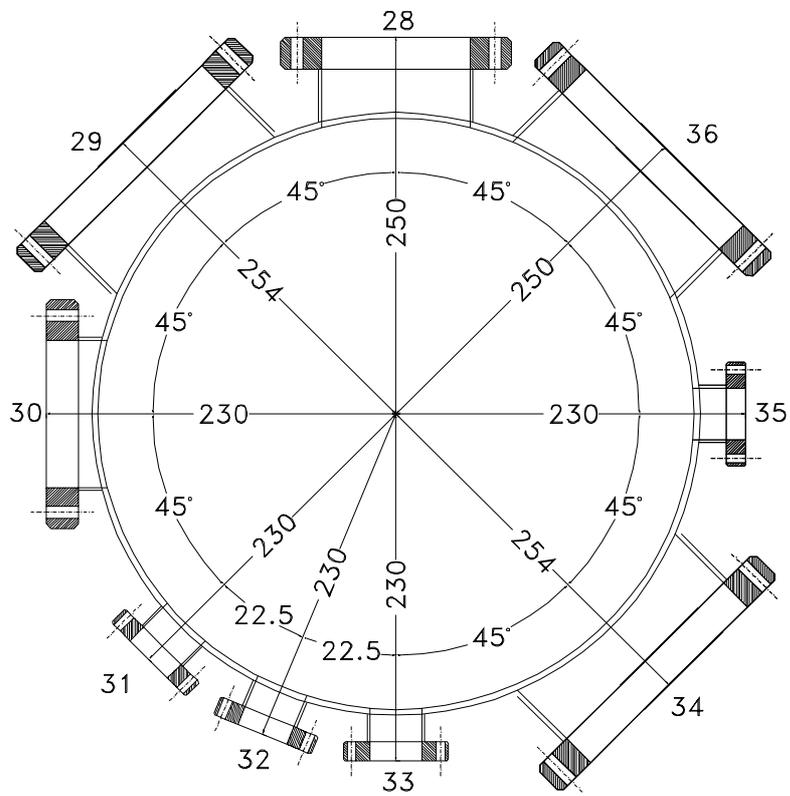
# Streukammer

Maßstab 1:5

level 2



level 3

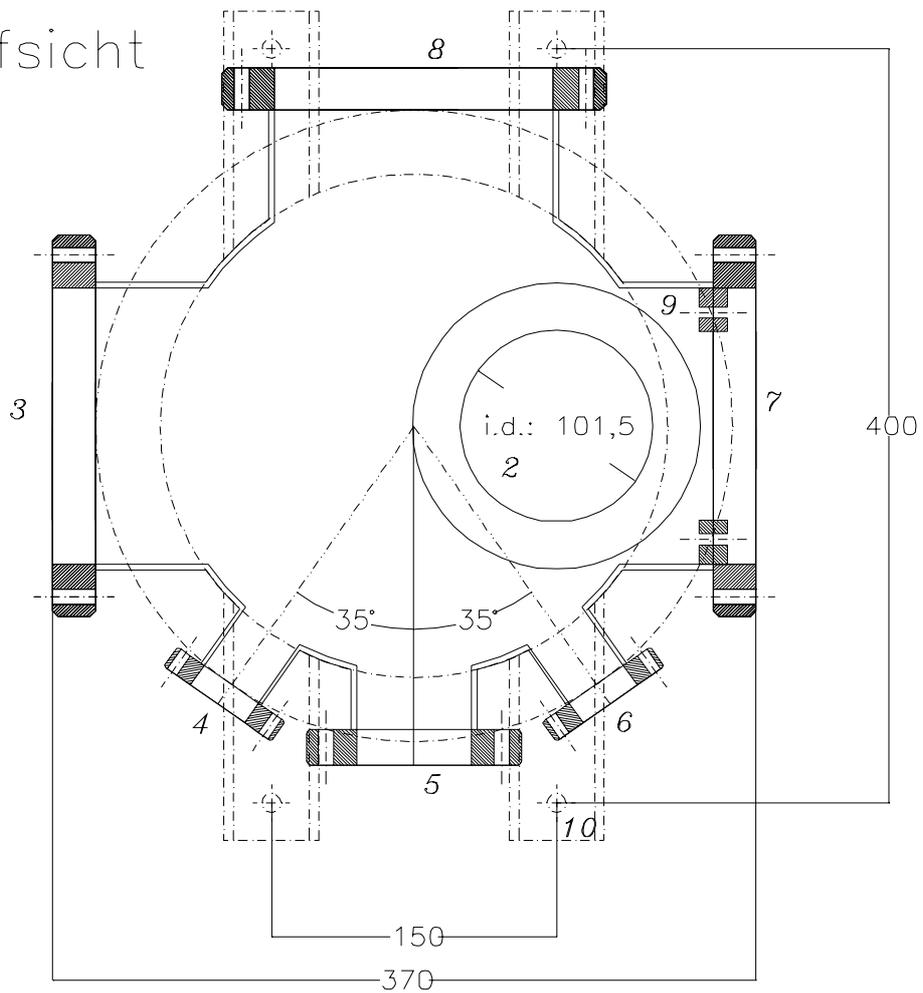


# Molekularstrahl-Zeichnungen

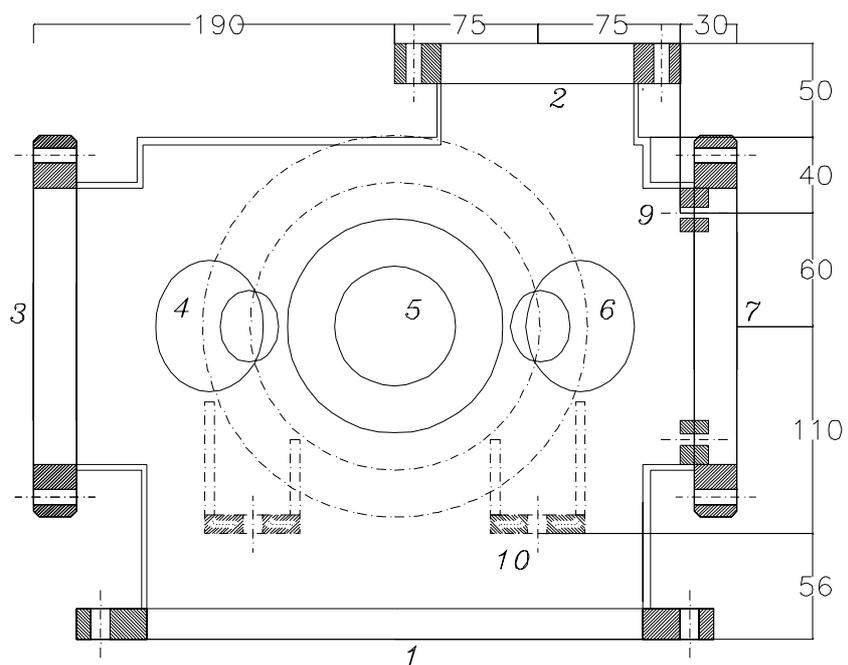
Kammer 1

Massstab 1:4

Draufsicht



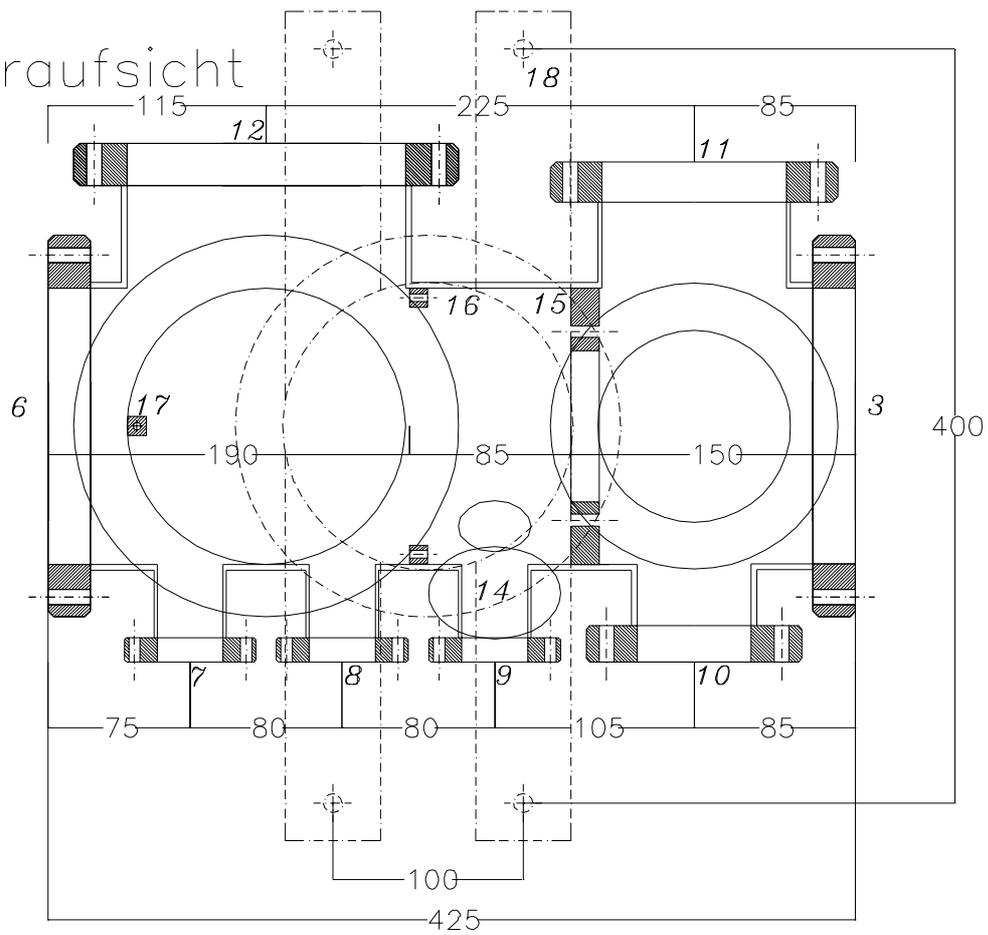
Seitenansicht



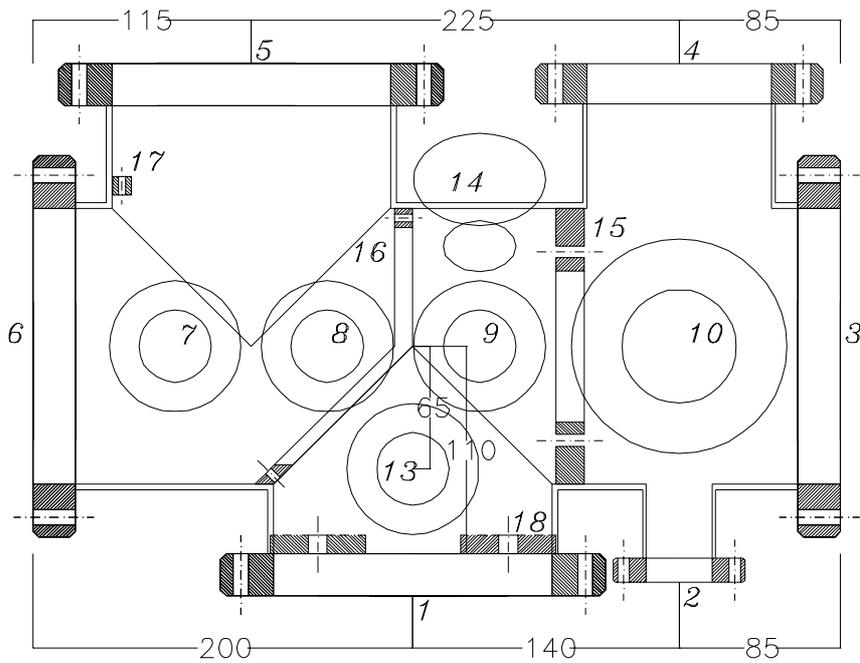
Kammer 2

Massstab 1:4

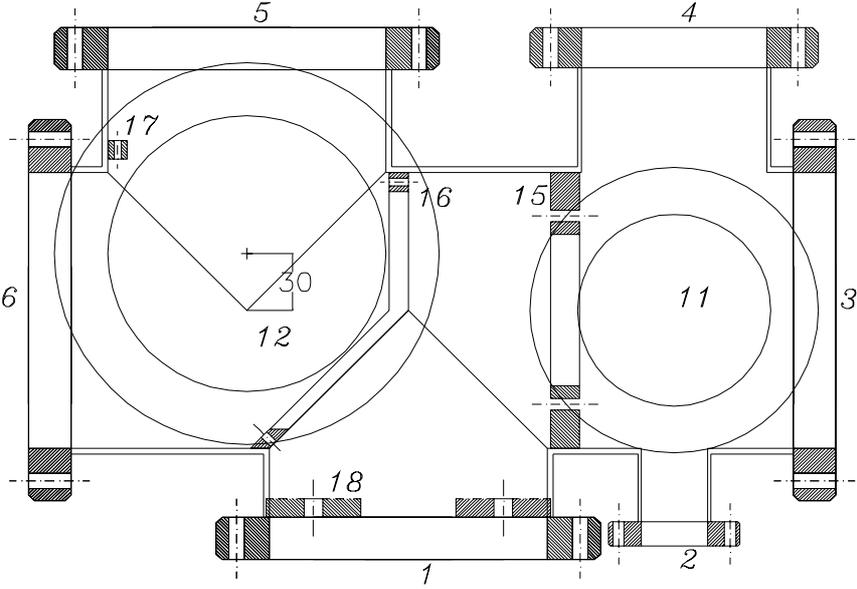
Draufsicht



Seitenansicht



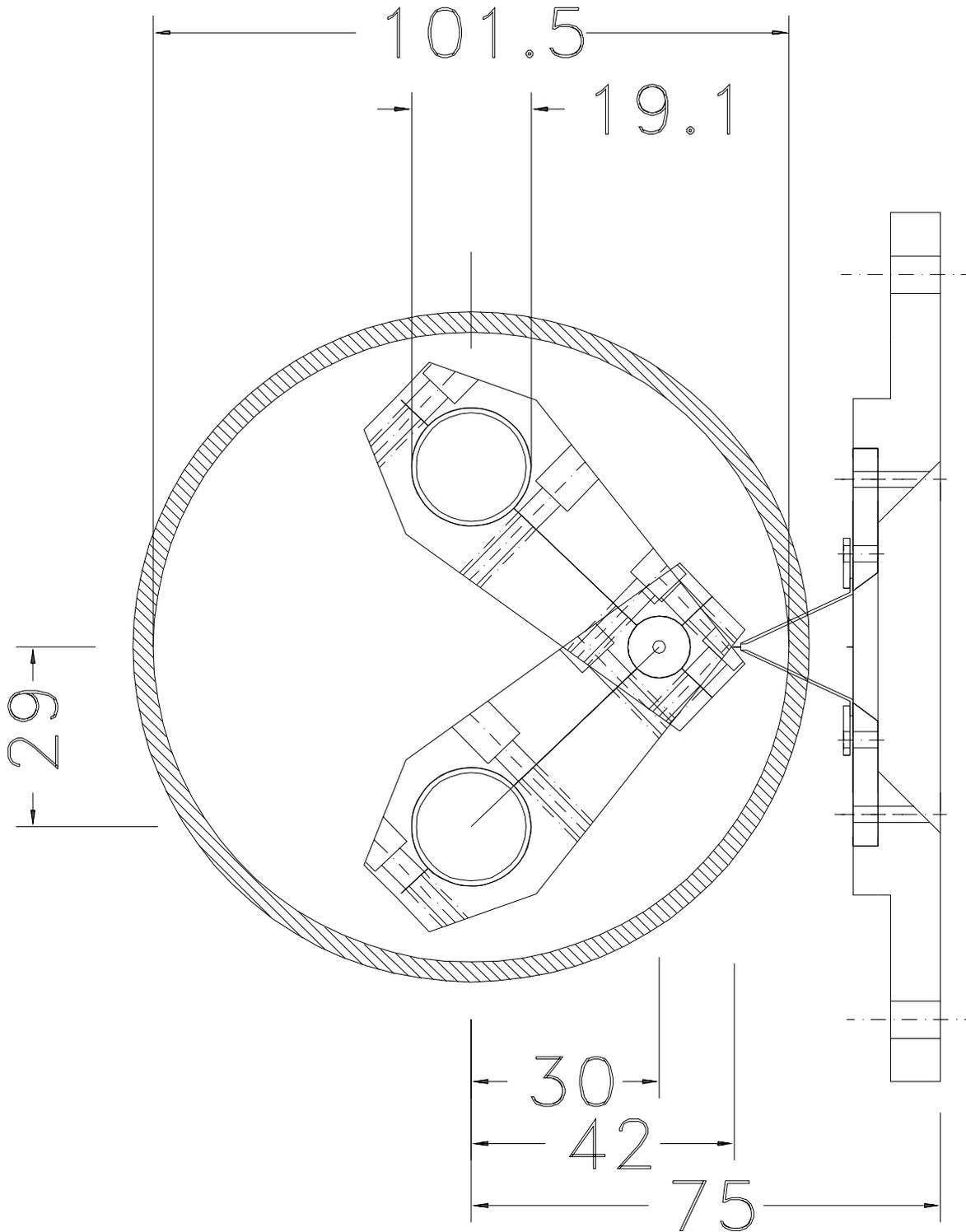
# Seitenansicht



Düsen-Halterung-Zeichnung

Düsenhalter

Maßstab 1:1

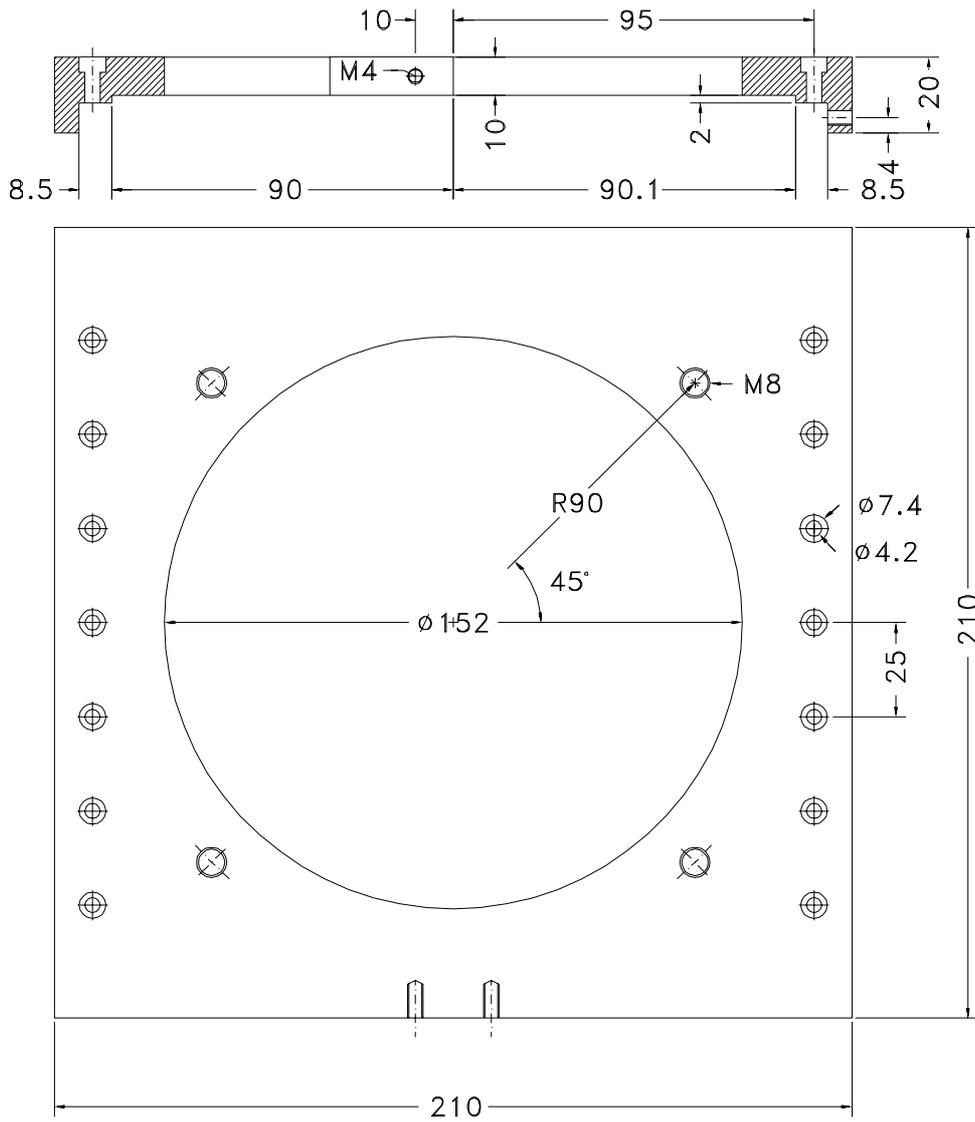




# Düsen-Manipulator-Zeichnungen

## Manipulator, x-Schlitten

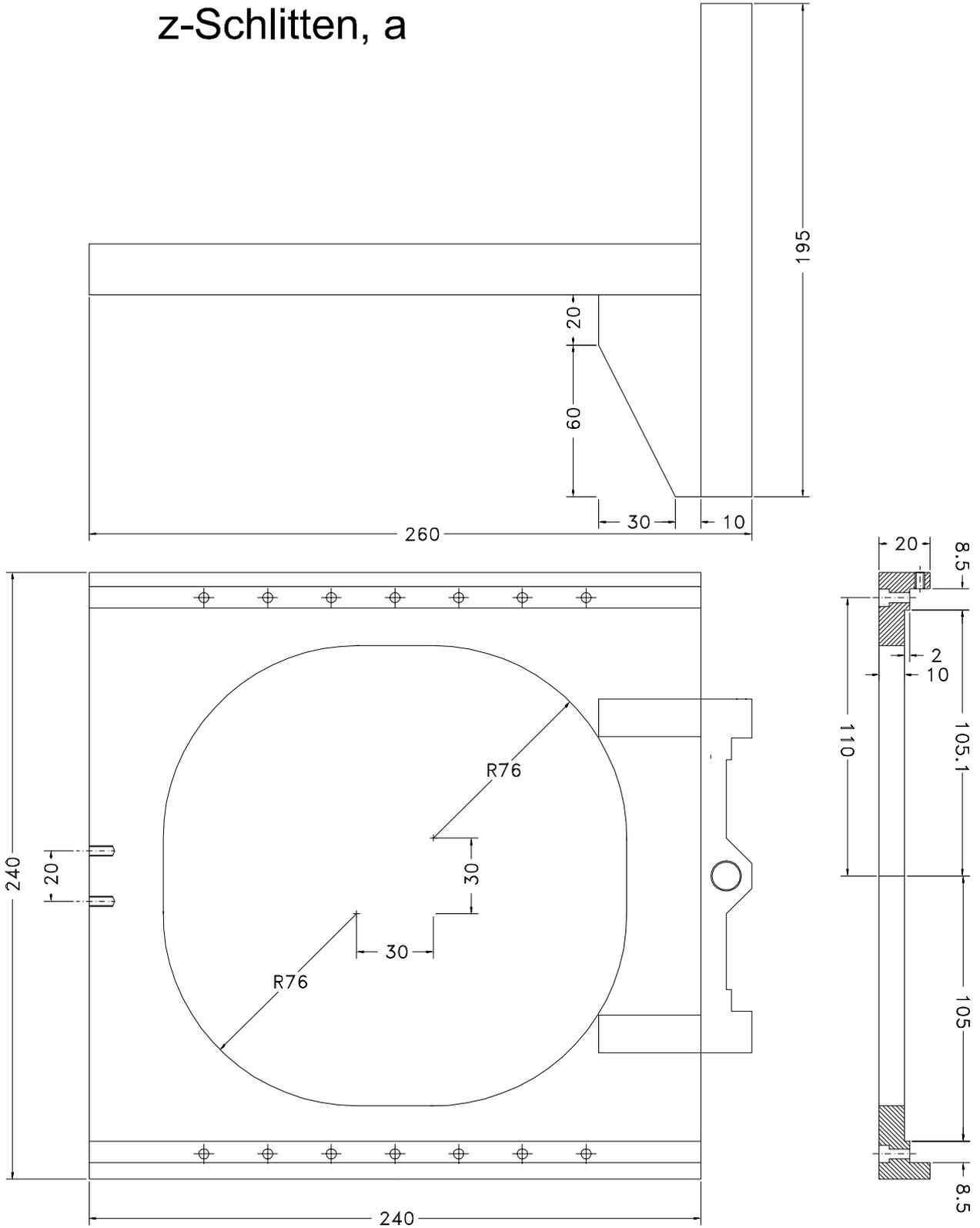
Maßstab 1:2





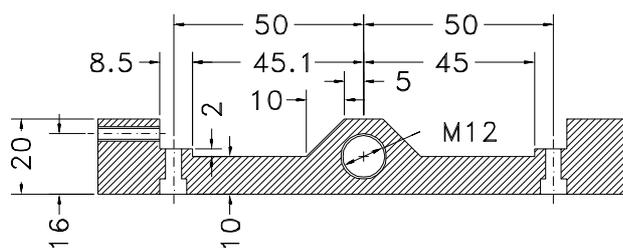
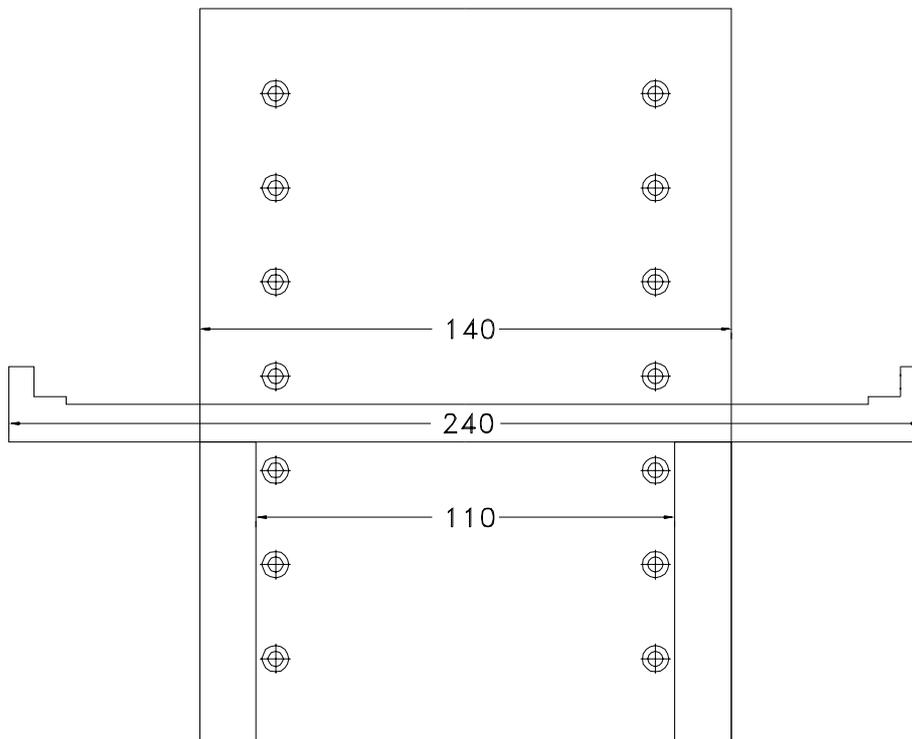
# Manipulator, z-Schlitten, a

Maßstab 1:2



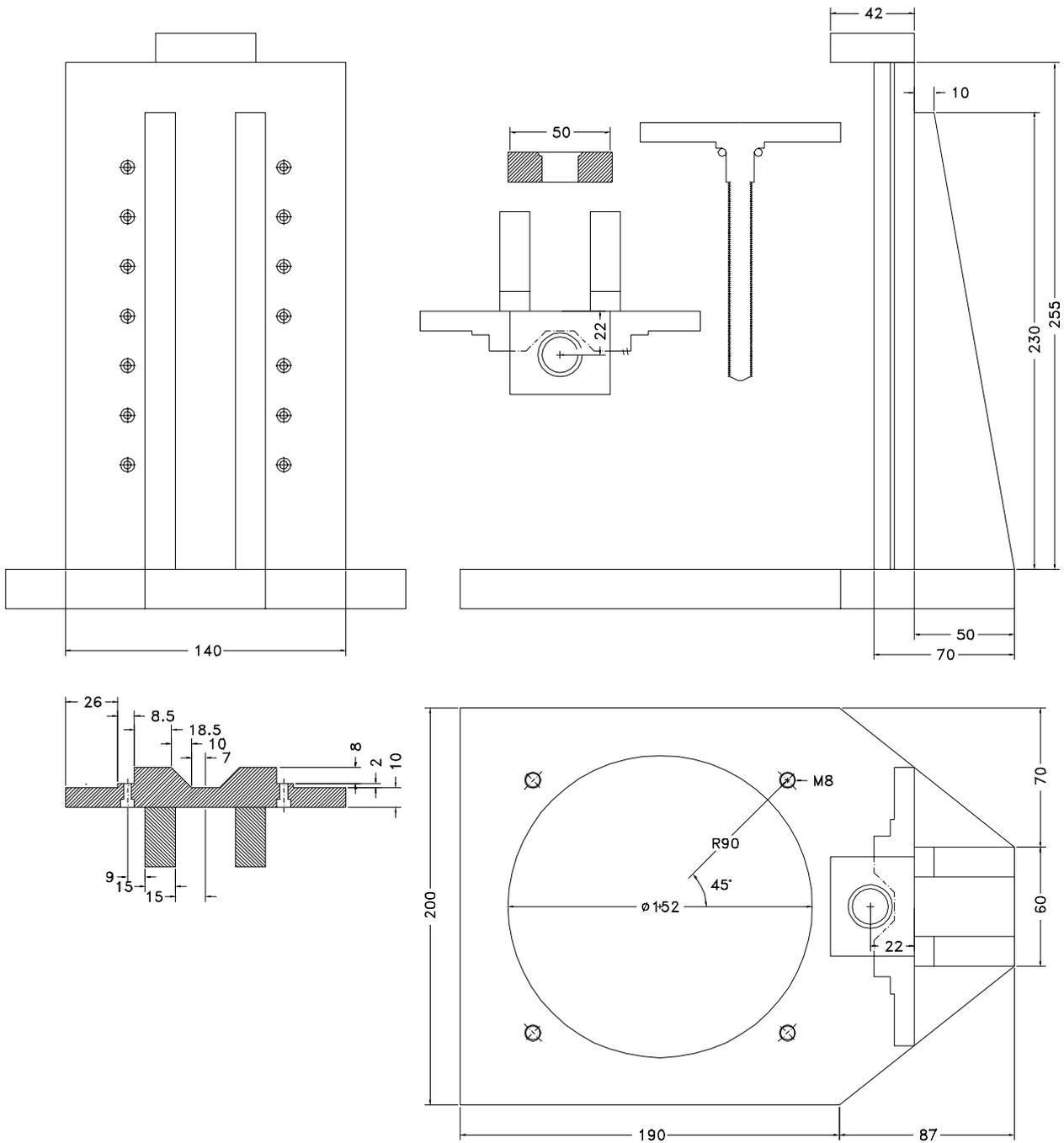
# Manipulator, z-Schlitten, b

Maßstab 1:2



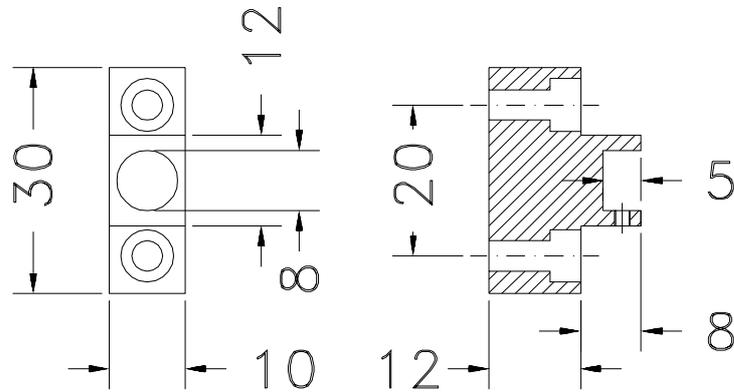
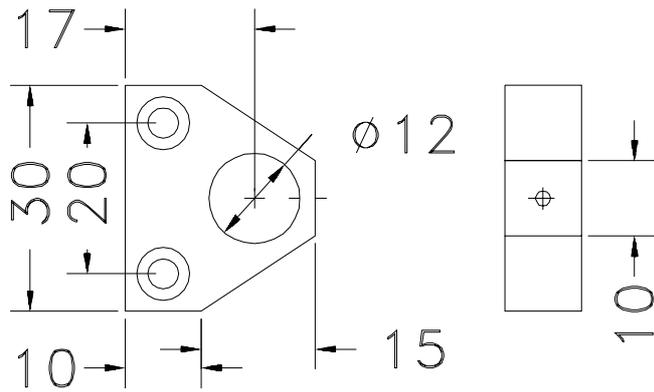
# Manipulator, Fuß

Maßstab 1:3



# Manipulator, Mikrometerhalter

Maßstab 1:1



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen sehr herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. H.-P. Steinrück, der mir die Möglichkeit gegeben hat diese interessante Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Seine stete Unterstützung und wissenschaftliche Betreuung beim Aufbau der Anlage ebenso wie bei den Messungen waren sicher weit mehr als selbstverständlich.
- Jürgen, Herbert und Florian, die ein Stück weit mit mir mitgebastelt und gefiebert haben, ohne deren Unterstützung es sicher nur halb so viel Spaß gemacht hätte.
- Mario, Helmut, Detlef, Werner, Georg, Christian, Wolfgang, Thomas, Michael und Joachim, mit denen ich nicht nur im Labor einen schöne Zeit verbracht habe.\*
- Allen Leuten aus der Arbeitsgruppe von Prof. E. Umbach für ihre allzeit konsequente Hilfe und Unterstützung, ohne die wir gerade am Anfang sicher nicht ausgekommen wären, und der lieben Lieselotte für ihre schillernd bunten Launen.
- Den Herren aus der Mechanik- und der Elektronikwerkstatt für die Fertigung von so manchem kniffligen Aufbau.
- Vor allem aber möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, mit deren Rückhalt und deren Liebe es leicht fiel, auch die schwierigeren Phasen während dieser Arbeit zu bewältigen.

---

\* Das gilt ganz besonders natürlich auch für die Jungs unter Punkt zwei.

# Stefan Kneitz

## Persönliche Angaben:

- Geburtsdatum, -ort: 21. Juni 1968, Würzburg
- Staatsangehörigkeit: deutsch
- Familienstand: verheiratet, 1 Kind

## Schulbildung

**1974-1978** Pestalozzi-Grundschule-Würzburg **1978-1987** Friedrich-Koenig-Gymnasium-Würzburg **Jun. 1987** Abitur: Gesamtnote 1,7

## Wehrdienst

**1987-1988** 4./Gebirgsjägerbataillon 232, Berchtesgaden

## Hochschulausbildung

**Nov. 1988 - Apr. 1994** Physikstudium an der Universität Würzburg  
**Nov. 1990** Diplom-Vorprüfung: Gesamtnote "gut"  
**Nov. 1992** Diplom-Hauptprüfung (Nebenfächer: Elektronik, Kristallographie)  
**Dez. 1992 - April 1994**  
Diplomarbeit am Hochfeld-Magnetlabor Grenoble (Frankreich)  
"Magneto-thermische Quantenoszillationen in hohen Magnetfeldern"  
**Apr. 1994** Physik-Diplom: Gesamtnote "sehr gut"

## Tätigkeiten neben dem Studium

**1989-1991** Montage digitaler Vermittlungsstellen für die Deutsche Telekom  
**1991-1992** Betreuung physikalischer Praktika an der Universität Würzburg  
**1992-1994** Wissenschaftlicher Hilfskraft am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

## Promotion

**Aug. 1994 - Juni 1998**  
Promotion am Lehrstuhl für Oberflächenphysik der Universität Würzburg

- Aufbau einer UHV-Streukammer zur zeitaufgelösten Messung von Streuprozessen an Oberflächen
- Aufbau eines Überschalldüsen-Molekularstrahls
- Untersuchung chemischer Eigenschaften ultradünner bimetallischer Oberflächen

Würzburg, den 8. April 2002

Stefan Kneitz