Herbert Koschel

Elektronische und chemische Eigenschaften ultradünner Metallschichtsysteme

Würzburg 2000

Berichte aus der Physik

Herbert Koschel

Elektronische und chemische Eigenschaften ultradünner Metallschichtsysteme

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Koschel, Herbert:
Elektronische und chemische Eigenschaften
ultradünner Metallschichtsysteme / Herbert Koschel.
Aachen : Shaker, 2000
(Berichte aus der Physik)
Zugl.: Würzburg, Univ., Diss., 2000
ISBN 3-8265-8160-1

Copyright Shaker Verlag 2000
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8160-1
ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 -9
Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Elektronische und chemische Eigenschaften ultradünner Metallschichtsysteme

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

vorgelegt von

Herbert Koschel

aus München

Würzburg 2000

Eingereicht am 10.04.2000
bei der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Würzburg.

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

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Faschinger

1. Prüfer: Prof. Dr. H.-P. Steinrück

2. Prüfer: Priv. Doz. Dr. G. Reents

Tag der mündlichen Prüfung: 26.05.2000

Promotionsurkunde ausgehändigt am: .....

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Physikalische Grundlagen **3**

2.1 Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie 3

2.1.1 Allgemeines zur Photoelektronenspektroskopie 3

2.1.2 Symmetrieauswahlregeln und Gruppentheorie 6

2.1.3 Azimutaler Winkelscan und LEED zur Probenorientierung 9

2.1.4 Bindungsenergie-Verschiebungen 10

2.1.5 Bandstruktur-Messungen 11

2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) 14

2.3 Temperatur Programmierte Desorption (TPD) 14

2.4 Beugung Niederenergetischer Elektronen (LEED) 16

2.5 Dichte-Funktional (DF) Rechnungen 16

3 Experimentelles **19**

3.1 Die UHV-Apparaturen 19

3.1.1 Die ARUPS-Apparatur 19

3.1.2 Die XPS-Apparatur 21

3.2 Herstellung der Metallschichten 22

3.2.1 Kristall-Präparation 22

3.2.2 Aufdampfen ultradünner Metall-Lagen 23

3.3 Gasdosierung und -detektion 23

4 Wachstum von ultradünnen Metallschichtsystemen **25**

4.1 Eigenschaften und Wahl der Materialien 27

4.2 Kupfer auf Ni(111) 28

4.2.1 Kohlenmonoxid-Titration 30

4.2.2 Temperaturabhängigkeit des Wachstums von Kupfer auf Ni(111) 31

4.2.3 Bedeckungseichung von Kupfer auf Ni(111) 46

4.2.4 Bemerkungen zur CO-Titrationsmethode 56

4.2.5 Diskussion 62

4.3 Nickel auf Cu(111) 64

4.3.1 Temperaturabhängiges Wachstum von Ni auf Cu(111) 65
4.3.2 Nickel-Bedeckungseichung 71
4.3.3 Photoelektronenbeugung 75
4.4 Kupfer auf Ru(0001) 84

5 Benzol-Adsorption **91**
5.1 Benzol-TPD 93
5.2 ARUPS-Messungen von Benzol-Adsorbatschichten 104
5.2.1 Benzol auf Cu / Ni(111) 111
5.2.2 Benzol auf Ni / Cu(111) 127
5.2.3 Benzol auf Cu / Ru(0001) 136
5.2.4 Vergleich der Adsorptionsgeometrien von Benzol 146

6 Bandstrukturen **151**
6.1 Kupfer auf Ni(111) 152
6.2 Nickel auf Cu(111) 164
6.3 Kupfer auf Ru(0001) 169

7 Zusammenfassung **181**

1

Einleitung

Heteronukleare Metallschichtsysteme besitzen große Bedeutung für zahlreiche physikalische und chemische Fragestellungen. So kommen unterschiedliche Materialkombinationen in Bereichen wie *Metallurgie, Katalaysatortechnik, Elektrochemie und Mikroelektronik* zur Anwendung. Die Vielfalt der zur Verfügung stehenden Metalle und Präparationsmethoden eröffnet die Möglichkeit, bestimmte Materialien mit genau definierten Eigenschaften herzustellen. Aus diesem Grund sind Wachstumsverhalten und elektronische Oberflächeneigenschaften von bimetallischen Systemen von zentraler Bedeutung in Grundlagenforschung und Anwendung. Die chemische Reaktivität von Oberflächen, sowie das Adsorptionsverhalten von Molekülen, spielen dabei eine große Rolle und sind wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit[1].

Die Oberflächeneigenschaften von Metallen und Metallschichtsystemen werden sowohl durch *elektronische* als auch *geometrische* Faktoren bestimmt. Die Zustandsdichte an der Fermikante ist entscheidend für die chemische Reaktivität: Bei Übergangsmetallen (z. B. Nickel, Ruthenium) verläuft das Ferminiveau durch ein d-Band. Dieses teilweise gefüllte Band ist verantwortlich für die deutlich erhöhte Reaktivität im Vergleich zu Münzmetallen (z. B. Gold, Silber, Kupfer), die ausschließlich volle d-Bänder besitzen. Der Gitterabstand hat ebenso entscheidenden Einfluß auf die elektronische Struktur: Eine Kontraktion oder Expansion des Gitters bewirkt eine Änderung der energetischen Lage der Bänder. Hammer et al. geben als wichtigsten Parameter für die Reaktivität den Schwerpunkt des d-Bandes relativ zum Ferminiveau des Metalles an [1–4]. Für ein genaueres Verständnis von (bi)metallischen Systemen sind jedoch detailliertere Aussagen über die elektronische Struktur erforderlich. Deshalb werden in dieser Arbeit *Bandstrukturuntersuchungen* an ausgewählten Metallschichtsystemen mit Modellcharakter vorgestellt. Diese umfassen *Cu / Ni(111)*, *Ni / Cu(111)* und *Cu / Ru(0001)*.

[1] Die Ausbildung von Magnetismus ist eine weitere wichtige Eigenschaft von Metallschichtsystemen, insbesondere für mikroelektronische Speicheranwendungen. Diese Fragestellungen wurden jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Die Oberflächen von einkristallinen Metallen wurden bereits unmittelbar nach Einführung der UHV-Oberflächenanalysemethoden eingehend untersucht. Dagegen wird die Herstellung und Untersuchung von wohldefinierten ultradünnen Metallschichtsystemen erst seit den 70er Jahren verfolgt. Sie hat insbesondere in den letzten Jahren aufgrund verbesserter Präparations- und Analyseverfahren verstärkte Aufmerksamkeit erlangt. Eine Ursache hierfür dürfte die oftmals schwierige *Präparation* und *Charakterisierung* vieler Metallschichtsysteme sein. Zu den in dieser Arbeit untersuchten Systemen existieren bereits einige Untersuchungen anderer Forschungsgruppen. Trotzdem ist das *Wachstumsverhalten* häufig noch nicht ausreichend verstanden; dies gilt insbesondere für Systeme, die Legierungen bilden. Außerdem sind bislang keine Untersuchungen zur *zweidimensionalen Oberflächenbandstruktur* bekannt. Auch das Verhalten von organischen Adsorbaten *(Benzol)* auf den von uns gewählten Modellsystemen ist nur in sehr geringem Umfang untersucht worden.

Die wesentlichen Ziele dieser Arbeit können somit folgendermaßen beschrieben werden:

- Charakterisierung des *Wachstumsprozesses*: genaues Verständnis und Reproduzierbarkeit der Präparationsmethode.
- Herstellung von möglichst glatten ultradünnen Metallschichten, insbesondere von *pseudomorphen Monolagen*.
- Untersuchung der elektronischen und chemischen Eigenschaften der Metallschichtsysteme (*Bandstruktur*, *Adsorption* einfacher Moleküle).
- Vergleich der bimetallischen Oberfläche mit reinen Einkristalloberflächen.
- Physikalische Erklärung der 'neuen' Materialeigenschaften und Übertragung auf andere Systeme.

Um detaillierte Informationen zu ultradünnen Metallschichtsystemen zu erhalten, wurden in dieser Arbeit zahlreiche *Oberflächen-Analysemethoden* verwendet: Zweidimensionale Bandstrukturen wurden durch winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) mit linear polarisiertem, monochromatischem Synchrotron-Licht bestimmt und mit Dichtefunktional- (DF) Rechnungen verglichen. Die Adsorption von Benzol, insbesondere die Orientierung auf den Metallschichtsystemen, wurde ebenfalls mittels ARUPS untersucht. Zum genauen Verständnis des metallischen Wachstumsprozesses dienten Röntgen-Photoelektronenspektroskopie- (XPS), sowie CO-Titrationsexperimente.

2

Physikalische Grundlagen

Da sämtliche in dieser Arbeit verwendeten UHV Oberflächen-Analysemethoden (ARUPS, XPS, TPD, LEED) bereits seit vielen Jahren etabliert sind, sollen in diesem Kapitel nur die für diese Arbeit relevanten Aspekte der einzelnen Methoden angesprochen werden. Für ein tieferes Verständnis verweise ich auf die zu Beginn jedes Abschnitts angegebene Literatur. Einen guten Überblick über Oberflächen-Analysemethoden im UHV geben beispielsweise die Lehrbücher von Henzler / Göpel [5] und Woodruff / Delchar [6].

2.1 Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie

Die Methode der winkelaufgelösten UV-Photoelektronenspektroskopie (**A**ngle **R**esolved **U**ltraviolet **P**hotoelectron **S**pectroscopy, ARUPS) zählt bereits seit zwei Jahrzehnten zu den Standardmethoden der Oberflächenanalyse. Aufgrund der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen (~ 5 Å) (siehe z.B. [7]) in dem von uns verwendeten Energiebereich ($E_{kin} \sim 15 - 30$ eV) ist diese Methode extrem *oberflächensensitiv* und damit bestens geeignet zur Untersuchung von ultradünnen Metallschichten und dünnen Molekül-Adsorbatschichten. Insbesondere die Nutzung intensiver Synchrotronstrahlungsquellen eröffnet zahlreiche Möglichkeiten, da diese monochromatisches und polarisiertes Licht mit durchstimmbaren Wellenlängen zur Verfügung stellen. Als Literatur hierzu seien die Übersichtsartikel von Plummer [8] und Steinrück [9] und das Lehrbuch von Hüfner [7] empfohlen. Genauere Informationen zur Gruppentheorie findet man beispielsweise in den Büchern von Engelke [10], Vincent [11] und Hollas [12].

2.1.1 Allgemeines zur Photoelektronenspektroskopie

Der Photoemissionsprozeß ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

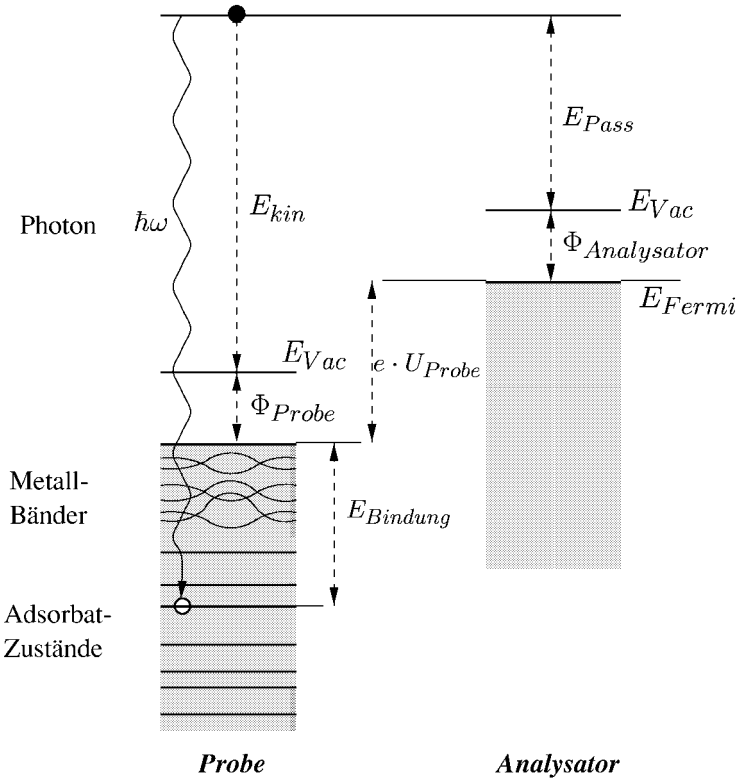


Abbildung 2.1: *Schemazeichnung der Energieniveaus beim Photoemissionsprozeß (Erklärung im Text).*

Ein Photon der Energie $\hbar\omega$ löst aus einem Festkörper oder Molekül ein Elektron der *Bindungsenergie* $E_{Bindung}$ heraus. Die Bindungsenergie wird dabei im Fall von *Metallen* oder *Chemisorbaten* bezüglich des *Ferminiveaus*, E_{Fermi} (Referenzniveau), gemessen. Bei *Physisorbaten* oder Molekülen in der Gasphase stellt das *Vakuumniveau* E_{Vac} das Referenzniveau beim Photoemissionsprozeß dar.

Nach Überwindung der *Austrittsarbeit* Φ_{Probe} besitzt das nun freie Elektron eine *kinetische Energie*, die sich aus Energieerhaltungsgründen zu $E_{kin} = \hbar\omega - E_{Bindung} - \Phi_{Probe}$ ergibt. Im energieauflösenden *Analysator* wird das Photoelektron nachgewiesen, falls seine kinetische Energie der *Paßenergie* E_{Pass} entspricht; hierbei ist die Austrittsarbeit des Analysators $\Phi_{Analysator}$ zu berücksichtigen.

Im Fall des hier verwendeten winkelauflösenden Energieanalysators sind Probe und Analysator leitend miteinander verbunden, was gleichbedeutend mit einem gemeinsamen Ferminiveau ist. Die Durchstimmbarkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen (und damit der Bindungsenergie) bei fester Anregungsenergie $\hbar\omega$ wird dabei durch Anlegen einer *Retardierungsspannung* U_{Probe} zwischen Probe und Analysator erreicht.

Die *Übergangswahrscheinlichkeit* W_{if} von einem elektronischen Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ ergibt sich nach *Fermi's Goldener Regel* (siehe z.B. [13]) zu:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f \mid \mathbf{H}' \mid i\rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{2.1}$$

Dabei bezeichnet $\mathbf{H}'$ den Hamilton-Störoperator für elektromagnetische Wellen; die δ-Funktion gibt die Energieerhaltung wieder. Nach elementaren Umformungen und Näherungen (Born-Oppenheimer-Näherung, Coulombeichung, transversale ebene Lichtwellen) [8] erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$W_{if} \sim \left|\left\langle f \mid \hat{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{r} \mid i\right\rangle\right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{2.2}$$

$\hat{\mathbf{E}}$ stellt den Polarisationsvektor des elektrischen Feldes dar, $\mathbf{r}$ den Ortsvektor. Eine für Photoelektronenspektroskopie sinnvolle und gebräuchliche Näherung besteht nun darin, die elektronischen Vielteilchenwellenfunktionen $|i\rangle$ und $|f\rangle$ durch entsprechende *Einteilchenwellenfunktionen* anzunähern. Dies bedeutet, daß alle am Photoemissionsprozeß unbeteiligten Elektronen ihre ungestörten Wellenfunktionen beibehalten; eine Änderung des elektronischen Zustands wird nur für das emittierte Photoelektron berücksichtigt. Die Endzustandsfunktion $|f\rangle$ läßt sich dann in guter Näherung als freie, ebene Elektronenwelle, $\psi_f = e^{-i\mathbf{kr}}$, beschreiben[1].

Der exakte Wert des *Übergangsmatrixelements*

$$M_{if} = \left|\left\langle f \mid \hat{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{r} \mid i\right\rangle\right| = \left|\int \psi_f^*(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{r} \cdot \psi_i(\mathbf{r}) \mathbf{d^3r}\right| \tag{2.3}$$

ist schwer zu bestimmen. Aus diesem Grund ist es nicht sinnvoll, verschiedene UPS-Intensitäten *quantitativ* miteinander zu vergleichen. Dagegen lassen sich mit Hilfe einfacher *Symmetriebetrachtungen* häufig Aussagen treffen, wann dieses Matrixelement verschwindet.

[1] Dies gilt für den Fall, daß das emittierte Elektron ausreichend weit vom Kristall entfernt ist, so daß die Wechselwirkung mit dem zurückbleibenden Ion vernachlässigbar ist. In unserem Fall ist diese Bedingung stets erfüllt.

2.1.2 Symmetrieauswahlregeln und Gruppentheorie

Das Integral über den gesamten Raum in Gl. 2.3 kann unter bestimmten Bedingungen zu Null werden. Ist das einfallende Licht beispielsweise in x-Richtung polarisiert ($\hat{\mathbf{E}}_\mathbf{x}$), so läßt sich das Matrixelement M_{if} durch

$$\left| \int \psi_f^*(\mathbf{r}) \cdot x \cdot \psi_i(\mathbf{r}) \cdot dxdydz \right| \tag{2.4}$$

ausdrücken. Detektiert man Photoelektronen in der xz-Ebene, so ist die Endzustandswellenfunktion ψ_f *gerade* bezüglich y, d. h. $\psi_f(-y) = \psi_f(y)$. Wie man leicht sieht, verschwindet das Integral (dy) in Gl. 2.4 für *ungerade* Orbitalwellenfunktionen ($\psi_i(-y) = -\psi_i(y)$). Solche Zustände sind unter der gegebenen Geometrie *Symmetrie-verboten*. Für *gerade* Wellenfunktionen, $\psi_i(-y) = \psi_i(y)$, ist das Integral i.a. ungleich Null, so daß diese Zustände *Symmetrie-erlaubt* sind. Die Situation ist in Abb. 2.2 für zwei unterschiedliche Zustände veranschaulicht.

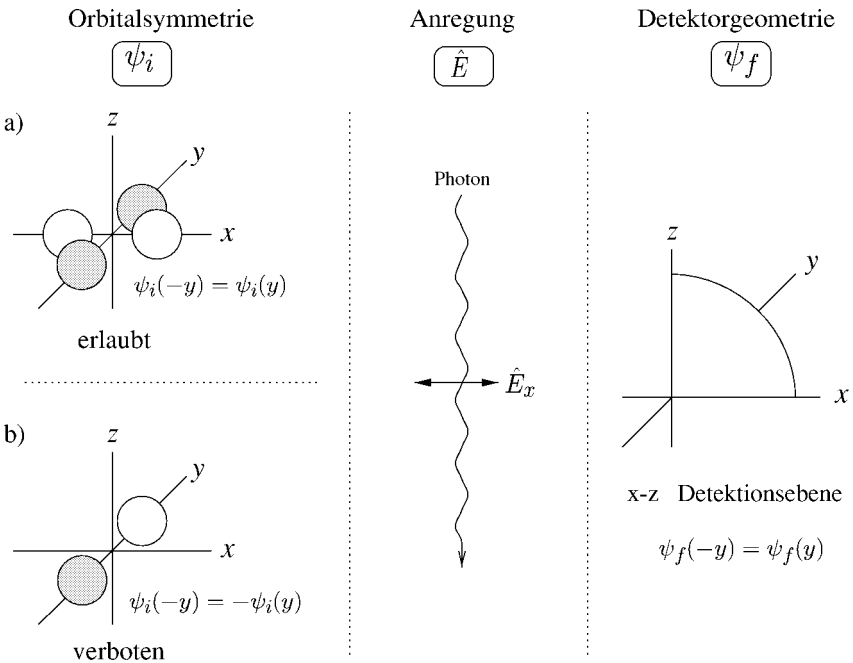


Abbildung 2.2: *Beispiel für Symmetrie-erlaubten (a) und -verbotenen (b) Übergang bei vorgegebener Anregungssymmetrie ($\hat{E}_x$) und Detektorgeometrie (xz-Ebene)*

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß nicht immer Symmetrieargumente für das Verschwinden des Matrixelements M_{if} verantwortlich sein müssen. Es kann beispielsweise auch aufgrund des energieabhängigen Wirkungsquerschnitts zu Null werden. Daher kann aus dem Verschwinden des Matrixelements nicht zwingend auf eine bestimmte Symmetrie geschlossen werden; dagegen können bestimmte Symmetrien aufgrund eines trotz Symmetrie-Verbots beobachteten Übergangs ausgeschlossen werden. Man kann also in *eindeutiger* Weise nur Symmetrien *ausschließen*. Jedoch kann ein verschwindender Zustand häufig als gutes *Indiz* für eine bestimmte Symmetrie des Anfangszustands gewertet werden, insbesondere wenn bereits Vorkenntnisse zum untersuchten System existieren. Außerdem erlauben ARUPS-Messungen bei *mehreren* Photonenanregungsenergien $\hbar\omega$, Wirkungsquerschnittseffekte auszuschließen.

Prinzipiell kann man, wie in Abb. 2.2 dargestellt, Symmetrieauswahlregeln für sämtliche Meßgeometrien zusammenstellen. Einfacher und eleganter ist es jedoch, sich der *Gruppentheorie* zu bedienen, mit deren Hilfe sich Symmetrien in idealer Weise beschreiben lassen. Jedes Objekt *(Moleküle, Kristalle, Oberflächen, etc.)* besitzt bestimmte Symmetrieoperationen, die es auf sich selbst abbilden. Damit läßt es sich einer bestimmten *Symmetriegruppe (Punktgruppe)* zuordnen (siehe z.B. [10]). Für das *freie Benzolmolekül* existieren beispielsweise folgende *Symmetrieoperationen* (Abb. 2.3):

- Identität E als triviale Operation.
- Inversion i am Molekülzentrum.
- Rotation C_6 um $60°(2\pi/6)$ bezüglich der Achse senkrecht zur Molekülebene.
- Horizontale Spiegelung σ_h an der Molekülebene.
- Vertikale Spiegelungen an Ebenen senkrecht zur Molekülebene, und zwar an je drei σ_v-Ebenen (parallel zu C-H Bindungen) und σ_d-Ebenen (senkrecht zu C-C Bindungen).
- Drehung um $180°(2\pi/2)$ um insgesamt sechs C_2-Achsen.

Die entsprechende Punktgruppe nennt man D_{6h}.

Die maximale Symmetrie des freien Benzolmoleküls bleibt natürlich bei der Adsorption auf einer Oberfläche nicht erhalten. Zumindest die σ_h-Spiegelsymmetrie und die Inversion sind dann keine Symmetrieoperationen des Systems mehr; deshalb ist die höchstmögliche Symmetrie C_{6v}. Welche Symmetrie tatsächlich ein adsorbiertes Molekül beziehungsweise eine Adsorbatschicht aufweisen, muß im Einzelfall für jedes Substrat geklärt werden.

Eine hexagonal dicht gepackte fcc(111)-Oberfläche (Abb. 2.4) läßt sich der C_{3v}-Symmetriegruppe zuordnen. Neben einer dreizähligen Rotationsachse (C_3) besitzt diese drei σ_v-Spie-

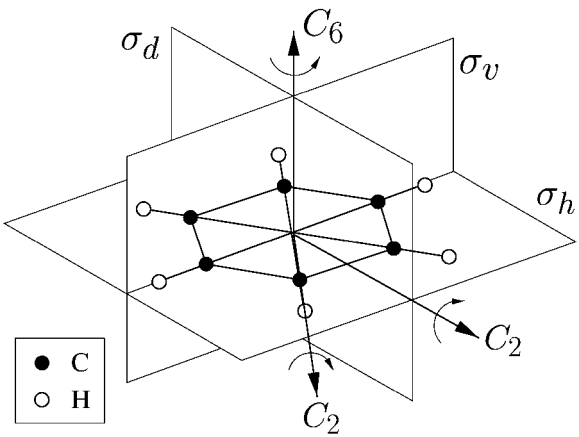


Abbildung 2.3: *Symmetrieelemente des freien Benzolmoleküls (D_{6h} Symmetriegruppe)*

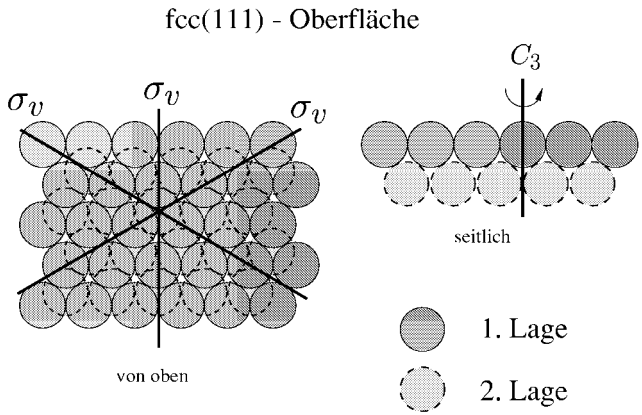


Abbildung 2.4: *Symmetrieelemente der fcc(111) Oberfläche (C_{3v} Symmetriegruppe)*

gelebenen senkrecht zur Oberfläche. Adsorbiert Benzol auf dieser Oberfläche, so kommt als Gesamtsymmetrie des Systems *höchstens* C_{3v} in Frage.

Nachdem wir unser Objekt einer bestimmten Symmetriegruppe zugeordnet haben, können wir uns weiterer Elemente der Gruppentheorie bedienen. Der Weg führt dabei über *irreduzible Darstellungen* von Symmetriegruppen, die in *Charaktertafeln* zusammengefaßt werden können; schließlich lassen sich Produkte von Wellenfunktionen durch das *direkte Produkt von Charakteren* ausdrücken. Die Vorgehensweise ist ausführlich in der oben genannten Literatur be-

schrieben. Schließlich kann man für jede vorgegebene Orbitalsymmetrie *Korrelationstabellen* zusammenstellen (siehe z.B. Tab. 5.1); aus diesen läßt sich bequem ablesen, welche Orbitale (Anfangszustände) – in Abhängigkeit der verwendeten Anregungs- und Detektionsgeometrien – aus Symmetriegründen erlaubt oder verboten sind.

Die Methode der *winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie* ist somit – bei Verwendung von *Symmetrieauswahlregeln* – eine ausgezeichnete Methode, um *Symmetrien von Oberflächen* zu untersuchen. Bei definierter linearer Lichtpolarisation und Detektionsrichtung des Analysators kann man durch azimutales Drehen der Probe Aussagen über *azimutale Orientierungen* von Adsorbaten treffen. Polarwinkelabhängigkeiten in den Photoemissionsspektren liefern Informationen zur *polaren Orientierung*; dadurch kann beispielsweise eine Verkippung von Molekülen auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Um eindeutige Aussagen bezüglich der Orientierung treffen zu können, muß die Anregung ($\hat{E}$) und Detektion (D) entlang der Hauptsymmetrierichtungen des Systems erfolgen.

2.1.3 Azimutaler Winkelscan und LEED zur Probenorientierung

Eine wesentliche Voraussetzung zur Untersuchung von zweidimensionalen Bandstrukturen und der Orientierung von Adsorbaten ist die *exakte Bestimmung der Probenorientierung*. Da sich bei den in dieser Arbeit untersuchten fcc(111)- und hcp(0001)-Oberflächen die beiden Hauptsymmetrierichtungen um lediglich 30° unterscheiden, ist die azimutale Probenorientierung mit einer Genauigkeit besser als $\Delta\varphi = \pm 2°$ unbedingt erforderlich. Die Hauptsymmetrierichtungen sind $[\bar{1}10]$ und $[11\bar{2}]$ bei der Ni(111)- und Cu(111)-Oberfläche, sowie $[\bar{1}100]$ und $[11\bar{2}0]$ bei Ru(0001). Sie wurden durch zwei unabhängige Methoden bestimmt:

1. Nach Präparation der sauberen und mikroskopisch glatten Probenoberflächen wurde die azimutale Probenorientierung mittels LEED (Kapitel 2.4) bestimmt. Diese Aufnahmen zeigen bei sämtlichen Proben (Ni(111), Ru(0001), Cu(111)) sehr scharfe Beugungsmaxima, womit sich die azimutale Kristallausrichtung in der LEED Meßposition ausreichend genau bestimmen läßt. Da die Probe sich jedoch für diese Aufnahmen in einer anderen Position als bei den ARUPS-Messungen befindet, ist für die Übertragung der damit bestimmten Azimutwinkel die genaue Kenntnis der Kammergeometrie erforderlich. Daher kann diese Methode mit einem systematischen Fehler behaftet sein.

2. Deshalb wurden die Kristallsymmetrierichtungen zusätzlich durch die *direkte Methode* des *'azimutalen Winkelscans'* bestimmt. Hierfür werden winkelaufgelöste UPS-Spektren über einen Azimutwinkelbereich von $\Delta\varphi \sim 150°$ bei sonst fest gehaltenen Parametern (Anregungsenergie, Bindungsenergie, Paßenergie, Emissionswinkel) aufgenommen. Die

Spiegelebenen der dreizähligen Kristalloberfläche sind auch in den gegen den Azimutwinkel φ aufgetragenen UPS-Intensitäten zu erkennen (Abb. 2.5). Sie ermöglichen eine unmittelbare Festlegung der Symmetrierichtungen in ARUPS-Meßposition.

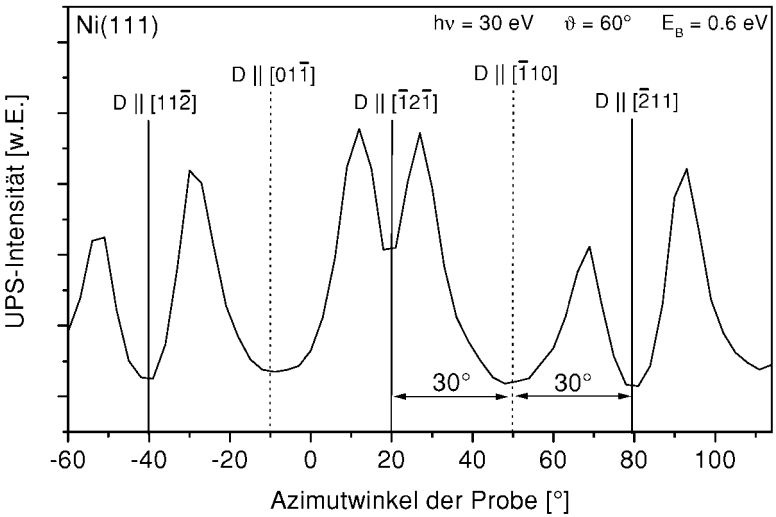


Abbildung 2.5: *Azimutaler Winkelscan zur Bestimmung der Hauptsymmetrierichtungen, aufgenommen an einer Ni(111) Oberfläche (Datenpunktdichte: $\Delta\varphi = 3°$). Die durchgezogenen Linien bei den Azimutwinkeln $-40.5°$, $19.5°$ und $79.5°$ entsprechen $[11\bar{2}]$ und dazu äquivalenten Richtungen; gestrichelte Linien entsprechen $[\bar{1}10]$ und äquivalenten Richtungen.*

Die Ergebnisse dieser beiden Methoden lieferten bei allen verwendeten Kristallen die erforderliche Übereinstimmung von $\Delta\varphi < \pm 2°$.

2.1.4 Bindungsenergie-Verschiebungen

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine direkte Methode, um Bindungsenergien von besetzten elektronischen Zuständen zu bestimmen. Die tief liegenden Niveaus sind der *Röntgen-Photoelektronenspektroskopie* (siehe Kapitel 2.2) zugänglich. Molekülorbitale, sowie Leitungs- und Valenzbänder von Metallen, können dagegen mit Hilfe der *UV-Photoelektronenspektroskopie* untersucht werden. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie aufgrund von Bindungsenergien und deren Änderungen auf die chemische Bindung eines Moleküls geschlossen werden kann.

Für ein bestimmtes Molekülorbital kann die Energieverschiebung (ΔE) des auf der Metalloberfläche adsorbierten Moleküls bezüglich der des freien Moleküls (Gasphase) zu

$$\Delta E = E_{ads} - E_{gas} = \Delta E_{Bind.} + \Delta E_{relax.} \tag{2.5}$$

angegeben werden.

Die *Relaxationsverschiebung* $\Delta E_{relax.}$ kommt dabei durch die unterschiedliche Abschirmung des im Photoemissionsprozeß entstandenen Lochs zustande (Endzustandseffekt). Wegen der freien Leitungselektronen ist diese Abschirmung bei Adsorption der Moleküle auf einem metallischen Substrat deutlich effektiver als bei Adsorption auf Isolator- oder Molekülkondensat-Schichten. Entsprechend erscheinen Molekülorbitale bei direktem Kontakt zu Metalloberflächen (Monolagen-Adsorption) generell bei kleineren Bindungsenergien als bei Molekülkondensaten (Multilagen-Adsorption). Im allgemeinen wird die Relaxationsverschiebung für alle Orbitale eines bestimmten Adsorbats als identisch angenommen [9].

Die *Bindungsverschiebung* $\Delta E_{Bind.}$ ist eine differentielle Verschiebung einzelner Orbitale als Folge ihrer Beteiligung an der chemischen Bindung zum Substrat. Moleküle in der Gasphase und schwach gebundene Moleküle in Kondensaten (Physisorbate) zeigen keine Bindungsenergieverschiebungen. Dagegen ist bei Moleküladsorption auf reaktiven (Metall-)Oberflächen häufig eine starke Metall-Adsorbat-Bindung festzustellen, die eine deutliche Energieverschiebung der an der Bindung beteiligten Molekülorbitale bewirkt. Die Größe und Richtung dieser Energieverschiebung, sowie der Charakter der an der Bindung beteiligten Molekülorbitale (σ, π), hängt von der elektronischen Konfiguration der Molekül- und Metallzustände ab. Wichtig sind dabei die besetzten und unbesetzten elektronischen Niveaus beider Bindungspartner in der Nähe des Ferminiveaus, die den für die chemische Bindung erforderlichen Molekül-Metall Ladungstransfer ermöglichen. Beispielhaft hierfür wurde die Adsorption von CO auf diversen Metalloberflächen experimentell untersucht, gerechnet und analysiert. Eine Zusammenfassung findet man im Lehrbuch von Hüfner [7].

Um klare Aussagen über die chemische Bindung treffen zu können, ist eine Unterscheidung der beiden Beiträge $\Delta E_{Bind.}$ und $\Delta E_{relax.}$ notwendig. Bei Benzol ist dies aufgrund der Vielzahl von Molekülorbitalen und zahlreicher vorausgegangener Untersuchungen sehr gut möglich. Darauf wird in Kapitel 5 genauer eingegangen.

2.1.5 Bandstruktur-Messungen

Die Methode der winkelaufgelösten UV-Photoemission ermöglicht es, die Bandstruktur von Festkörpern und deren Oberflächen zu bestimmen. Eine sehr detaillierte Beschreibung dazu

findet man in [7]. Durch die experimentelle Bestimmung von kinetischer Energie (E_{kin}) und Emissionswinkel (ϑ) des emittierten Photoelektrons können unmittelbar dessen Impulskomponenten, senkrecht ($k_\perp$) und parallel ($k_\parallel$) zur Oberfläche, angegeben werden (siehe Abb. 2.6).

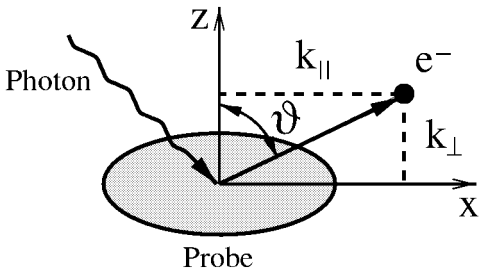


Abbildung 2.6: *Schematische Darstellung des Zusammenhangs von $k_\parallel$ mit dem gemessenen Photonen-Emissionswinkel ϑ.*

Der Impuls (Betrag und Richtung) des aus einem Leitungs- oder Valenzband emittierten Elektrons läßt wiederum Rückschlüsse auf dessen Bindungsenergie und $\vec{k}$ im Kristall zu. $E_B(\vec{k})$, die Bindungsenergie in Abhängigkeit von $\vec{k}$, ergibt dabei die elektronische Bandstruktur. Durch Variation von $k_\perp$ kann die *dreidimensionale Volumenbandstruktur* in Richtung der Oberflächennormale abgeleitet werden. *Zweidimensionale Bänder* in der Oberflächenebene dagegen werden durch Messungen von E_B als Funktion von $k_\parallel$ bestimmt.

Aus der Messung von kinetischer Energie (E_{kin}) und Emissionswinkel (ϑ) kann unter der Annahme von freien Elektronenendzuständen der Parallelimpuls des *freien Photoelektrons* ($k_\parallel^f$) abgeleitet werden:

$$(E_{kin}, \vartheta) \implies k_\parallel^f = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m} E_{kin}} \cdot sin(\vartheta) = 0.51 \cdot \sqrt{E_{kin}} \cdot sin(\vartheta) \tag{2.6}$$

Daraus kann in sehr einfacher Weise auf den zweidimensionalen Impuls $k_\parallel^i$ des Elektrons im Kristall geschlossen werden. Im *3-Stufen Modell* der Photoemission wird das Elektron im ersten Schritt aus dem Band emittiert, dann an die Kristalloberfläche transportiert (2. Schritt), und entweicht schließlich ins Vakuum (3. Schritt), wo es letztendlich als freies Elektron detektiert wird. Beim Übertritt des Elektrons von der Kristalloberfläche ins Vakuum kann dessen Impulskomponente $k_\parallel$ in guter Näherung als konstant angenommen werden. Dies liegt an der ungebrochenen Periodizität in der Oberflächenebene (xy-Ebene). Dagegen muß für die Impulskomponente $k_\perp$ infolge des Symmetriebruchs in z-Richtung (Oberflächennormale) ein Potentialsprung des Elektrons beim Verlassen der Oberfläche berücksichtigt werden. Aus der Erhaltung der Impulskomponente $k_\parallel$ folgt, daß der Parallelimpuls des freien Elektronen-Endzustands

($k_{\parallel}^{f}$) gleich dem des Anfangszustands im Kristall ($k_{\parallel}^{i}$), plus einem reziproken Gittervektor ($G_{\parallel}$), ist. $G_{\parallel}$ gibt dabei die Kristallsymmetrie parallel zur Oberfläche wieder. Berücksichtigt man die Energierelation

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi_{Probe} \tag{2.7}$$

mit Φ_{Probe} als der Austrittsarbeit der Probenoberfläche (siehe Abb. 2.1) , so erhält man mit Gl. 2.6 die zweidimensionale Dispersionsrelation $E_B(k_{\parallel})$.

Führt man ARUPS-Messungen bei *verschiedenen Photonen-Anregungsenergien* ($\hbar\omega$) durch, so kann man unmittelbar zweidimensionale von dreidimensionalen Bändern unterscheiden. Die Situation ist in Abb. 2.7 in einer schematischen Darstellung verdeutlicht. Bänder mit rein zwei-

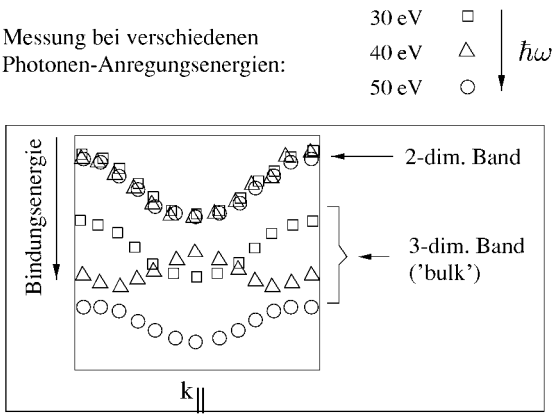


Abbildung 2.7: *Unterscheidung von zweidimensionalen und dreidimensionalen Bändern durch Verwendung unterschiedlicher Photonen-Anregungsenergien $\hbar\omega$.*

dimensionalem Charakter sind unabhängig von $k_{\perp}$ und damit von der Photonenenergie: Trägt man deren zweidimensionale Bandstrukturen $E_B(k_{\parallel})$ für unterschiedliche Anregungsenergien $\hbar\omega$ auf, so zeigen die Bänder keinerlei Verschiebung auf der Bindungsenergieachse (E_B). Dagegen variiert die energetische Lage von dreidimensionalen Strukturen bei Auftragung von $E_B(k_{\parallel})$ auch mit der Photonenenergie. In diesem Fall ist nämlich die Bindungsenergie nicht nur von $k_{\parallel}$, sondern auch von $k_{\perp}$ abhängig, d.h. $E_B = E_B(k) = E_B(\sqrt{k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2})$.

2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Eine ausführliche Beschreibung dieser ebenfalls oberflächensensitiven Methode stellt beispielsweise der Übersichtsartikel von Egelhoff [14] dar. Im Gegensatz zur UV-Photoelektronenspektroskopie verwendet man bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (**X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy, XPS) monochromatische Röntgenstrahlung als Lichtquelle. Damit werden die tief liegenden, atomaren Energieniveaus ('core levels') spektroskopiert. Diese sind nicht unmittelbar an Bindungen beteiligt, liefern aber Informationen zur chemischen Umgebung der betreffenden Atome: Eine Veränderung der chemischen Umgebung eines Atoms oder Moleküls bewirkt eine Umverteilung der äußeren Elektronendichte; die resultierende elektrische Feldänderung im Bereich der inneren Schalen kann deutliche Bindungsenergieverschiebungen (bis zu 10 eV) dieser Niveaus verursachen ('chemical shift'). Diese Anwendung der Röntgenspektroskopie hat zu der alternativ verwendeten Bezeichnung der Methode, 'ESCA' (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis), geführt.

Da die Wirkungsquerschnitte bei Anregung der tief liegenden Niveaus mit hohen Photonenenergien[2] nahezu unabhängig von der chemischen Umgebung der Atome sind, stellt XPS eine *quantitative* Methode dar, und kann gut zur Mengenbestimmung einer bestimmten Atomspezies eingesetzt werden. Dabei sind jedoch wegen der endlichen Elektronenausdringtiefe ($\sim$ 10 Å bei $E_{kin} \sim 300$ eV) Dämpfungseffekte für die aus tiefer liegenden Schichten emittierten Elektronen zu beachten.

Im XPS-Signal von solchen 'vergrabenen' Schichten können Intensitätsvariationen durch *Photoelektronenbeugung* auftreten. Röntgen-Photoelektronen werden bei kinetischen Energien von mehr als 500 eV an Atomkernen bevorzugt in Vorwärtsrichtung gestreut ('Forward Scattering'). Bei geordneten Kristallstrukturen hat dies zur Folge, daß entlang bestimmter Kristallrichtungen das XPS-Signal (relative) Maxima annimmt ('Forward Focussing', siehe Abb. 2.8, sowie [15–18]).

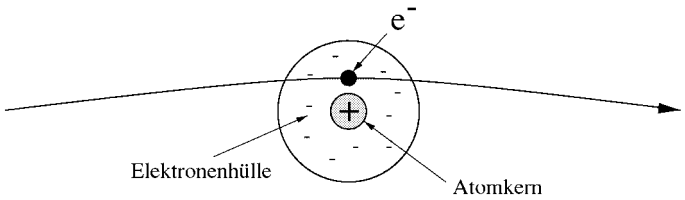
Bei genauer Kenntnis der Kristallstruktur kann man durch Photoelektronenbeugung Informationen über oberflächennahe, vergrabenen Schichten erhalten. Darauf wird in Kapitel 4.3.3 ausführlicher eingegangen.

2.3 Temperatur Programmierte Desorption (TPD)

Bei der Methode der **T**emperatur **P**rogrammierten **D**esorption (TPD) wird eine Adsorbat-bedeckte Probe mit einer konstanten Heizrate (dT/dt) geheizt. Die dabei von der Oberfläche

[2] In dieser Arbeit wurde Al K_α Röntgenstrahlung ($E = 1486.6eV$) verwendet.

Streuprozeß:



Fokussierende Richtungen:

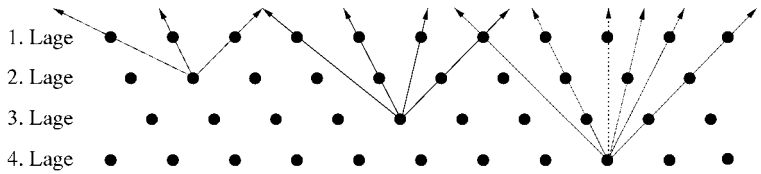


Abbildung 2.8: *'Forward Focussing' durch anisotrope Röntgenstreuung am positiv geladenen Atomkern (Erklärung im Text).*

desorbierenden Teilchen werden in einem Massenspektrometer quantitativ und massenselektiv nachgewiesen. Die Desorptionsrate $R(T)$ wird allgemein durch die Polanyi-Wigner Gleichung [19] beschrieben:

$$R(T) = -\frac{dN}{dt} = \nu_m N^m exp(-E_a/RT) \tag{2.8}$$

Dabei bezeichnet N die Teilchenzahl, R die allgemeine Gaskonstante, E_a die Aktivierungsenergie, ν_m den Vorfaktor und m die Ordnung der Desorption.

Da der Desorptionsprozeß nicht im thermischen Gleichgewicht stattfindet, verschieben sich die Ratenmaxima mit steigender Heizrate (dT/dt) zu höheren Temperaturen (siehe beispielsweise [19]). Deshalb muß beim Vergleich von TPD-Spektren immer die Heizrate berücksichtigt werden.

2.4 Beugung Niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Abkürzung LEED steht für **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction und ist beispielsweise in [20] ausführlich beschrieben. Bei dieser Methode untersucht man *periodische Oberflächenstrukturen* durch *Beugung langsamer Elektronen*. Dabei können sowohl reine Einkristalloberflächen charakterisiert als auch geordnete Adsorbatstrukturen identifiziert werden. Die Schärfe der LEED-Reflexe ist ein Maß für die Fernordnung der Strukturen, und damit für die Qualität von Oberflächen oder Adsorbatschichten. Die hohe Oberflächensensitivität ergibt sich durch die geringe mittlere freie Weglänge der langsamen Elektronen, die bei den verwendeten Elektronenenergien (zwischen 30 eV und ca. 300 eV) bei ~ 5 Å liegt. Andererseits liefert die Tatsache, daß nicht ausschließlich die oberste Atom- oder Moleküllage zum Beugungssignal beiträgt, wertvolle Hinweise zum Wachstum von ultradünnen Metallschichten: Eine pseudomorphe Monolage erzeugt ein im Vergleich zur reinen Substratoberfläche *unverändertes* LEED-Bild. Dagegen würde eine Monolage, die mit einer vom Substrat verschiedenen Gitterkonstante aufwächst, *zusätzliche* Beugungsreflexe zeigen.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Kristalle besitzen hexagonal dicht gepackte fcc(111)- oder hcp(0001))-Oberflächen. Da eine LEED-Aufnahme das Fourier-transformierte reale Gitter darstellt, ergeben die LEED-Reflexe ebenfalls ein hexagonales Gitter; dessen Gittervektoren und Einheitszellen sind lediglich um 90° (bzw. 30°) gegenüber dem Realraum verdreht.

2.5 Dichte-Funktional (DF) Rechnungen

Zum besseren Verständnis der durch ARUPS-Messungen bestimmten zweidimensionalen Bandstrukturen von Cu-Monolagen Metallschichtsystemen wurden von U. Birkenheuer **D**ichte-**F**unktional (DF) Rechnungen durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Theorie findet man beispielsweise in den Lehrbüchern von Parr / Yang [21] und Dreizler / Gross [22].

In der Dichte-Funktional Theorie berechnet man für ein gegebenes elektronisches Vielteilchensystem die exakte Grundzustandsdichte als Dichte eines Systems unabhängiger, d. h. nicht wechselwirkender Teilchen, die sich in einem effektiven Potential bewegen. Dazu müssen die *Einteilchen*-Schrödingergleichungen

$$E_j\psi_j(\mathbf{r}) = (T + V_{eff})\psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r}) \tag{2.9}$$

für die Einteilchenzustände ψ_j mit den Energieeigenwerten ϵ_j gelöst werden. Dabei ist T die kinetische Energie und V_{eff} das effektive Potential, in dem sich das Teilchen bewegt. Die Einteilchenenergien lassen sich durch *Funktionale*, $E_j[\rho]$, beschreiben, welche nur von der elektronischen *Dichteverteilung* $\rho(\mathbf{r})$, nicht jedoch von der Potentialverteilung abhängen:

$$E_j[\rho] = T[\rho] + V_{eff}[\rho] \tag{2.10}$$

Die Grundzustandsdichte und -energie erhält man durch Minimierung des Energiefunktionals $E_j[\rho]$.

Bei vorgegebener Dichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ können aus Gl. 2.9 und 2.10 die Einteilchendichten $\rho_j = |\psi_j|^2$ berechnet werden. Umgekehrt läßt sich aus den bekannten, mit ihren Häufigkeiten w_j gewichteten Einteilchendichten, in einfacher Weise die Dichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ bestimmen:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j w_j \, |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \tag{2.11}$$

Mit einem geeigneten Startwert für $\rho(\mathbf{r})$ und iterativer Anwendung des skizzierten Verfahrens kann somit Gl. 2.9 und 2.10 *selbstkonsistent* gelöst werden. Die einfachste Näherung der DF-Theorie besteht darin, die lokale Dichteverteilung als global anzusetzen, d. h. $\rho_{global} = \rho_{local}$ (*Local Density Approximation*, LDA); dadurch werden Austausch-Wechselwirkungen nicht (vollständig) berücksichtigt. Es existieren inzwischen zahlreiche Verfeinerungen der DF-Theorie. Die in dieser Arbeit dargestellten Rechnungen enthalten folgende Modifikationen:

- Die tief liegenden Rumpfelektronen werden durch *relativistische* Wellenfunktionen beschrieben. Bei den äußeren Valenz- und Leitungselektronen sind wegen der geringen Bindungsenergie relativistische Effekte vernachlässigbar klein.
- Die Rechnungen werden *Gradienten-korrigiert* durchgeführt, d.h. zusätzlich zur elektronischen Dichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ wird deren Gradient $\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})$ berücksichtigt ($\Rightarrow E_j[\rho, \vec{\nabla}\rho]$ statt $E_j[\rho]$).
- Es wird die *'Full Potential Linearised Augmented Plane Wave'* (FLAPW)-Methode verwendet. Dies bedeutet, daß die Wellenfunktionen an die Stetigkeitsbedingungen der im Vakuum fortlaufenden ebenen Wellen angepaßt sind.

Zuletzt soll noch auf einen prinzipiellen Unterschied zwischen DF-Rechnungen und Photoemissionsmessungen aufmerksam gemacht werden. Beim Photoemissionsprozeß findet ein elektronischer Übergang von einem Grundzustand ins Vakuumniveau (freies Elektron) statt; die zugehörige Anregungsenergie wird im UPS-Experiment gemessen. Dagegen werden in der DF-Theorie prinzipiell nur Grundzustands-Einteilchenenergien bestimmt; die Rechnungen geben keine Information zu Übergangsenergien. Eventuelle Endzustandseffekte[3] bleiben in DF-Rechnungen unberücksichtigt, gehen aber in die UPS-Messung ein. Deshalb können die aus

[3] Als Beispiel für einen Endzustandseffekt sei die Abschirmung des durch den Ionisationsprozeß entstandenen Lochs genannt (Relaxationsverschiebung).

Messung und Rechnung abgeleiteten Bindungsenergien durchaus verschieden sein. Häufig jedoch können experimentell und theoretisch bestimmte Daten durch eine konstante Verschiebung der Bindungsenergien zur Übereinstimmung gebracht werden. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Bandstrukturen sind Absolutwerte der Energien nicht von Interesse; stattdessen sollen die im Experiment beobachteten Bänder ähnlichen, in DF-Rechnungen gefundenen Strukturen, zugeordnet werden.

3

Experimentelles

3.1 Die UHV-Apparaturen

3.1.1 Die ARUPS-Apparatur

Die winkelaufgelösten UV-Photoemissionsmessungen (ARUPS) und sämtliche TPD-Spektren wurden an einer speziell hierfür konzipierten Anlage der TU München (Lehrstuhl E20, Prof. Menzel) aufgenommen. Die Apparatur wurde bereits ausführlich beschrieben [23–25] und soll hier nur in Grundzügen skizziert werden. Das UHV-System besteht aus einer Präparationskammer und einer Analysatorkammer. Der Basisdruck war in beiden Kammern $\sim 1.0 \cdot 10^{-10}$ mbar; auf einer für Schichtpräparation und anschließender Messung typischen Zeitskala von einer Stunde gewährleistet dies vernachlässigbare Verunreinigung der Probe durch eventuelle Restgas-Adsorption. Damit waren stets wohldefinierte Untersuchungsbedingungen gegeben.

Präparationskammer und Manipulator

Der Manipulator erlaubt den Transfer der Probe von Präparations- zu Analysatorkammer, sowie die Einstellung eines beliebigen Azimut-Winkels φ der Probe bezüglich der Detektionsebene. Ein Flip-Mechanismus des Manipulator-Kopfes um 90° ermöglicht die exakte Ausrichtung der Probe sowohl in UPS-Meßposition, als auch in Richtung sämtlicher Präparations- und Analysegeräte (Verdampfer, LEED, Multi-Kapillarplatten-Gasdosiereinrichtung, Quadrupol-Massenspektrometer, Sputtergun) [26]. Mit Flüssig-Stickstoff Kühlung wird eine Probentemperatur unter 80 K erreicht, mit Flüssig-Helium Kühlung ca. 30 K. Eine resistive Probenheizung mit PID-Temperaturregelung (Entwicklung von H. Schlichting [19]) ermöglicht lineares Heizen mit

Heizraten von 0.1 bis 20 K/s im Temperaturbereich von 40 K bis 1600 K, bei Abweichungen vom Sollwert unter 0.1 K.

Analysator und Meßegeometrien

In der Analysatorkammer befindet sich ein in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Menzel (E20, TU München) entwickelter Elektronen-Energieanalysator, der gleichzeitig sowohl energie- als auch winkelauflösende Messungen zuläßt. Das Instrument ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt und ausführlich beschrieben in [27–30]. Die Energieauflösung ΔE ist proportional zur eingestellten Paßenergie ($E_{Paß}$). Bei einer Relativauflösung $E_{Paß}/\Delta E \approx 180$, einer typischen Paßenergie von $E = 30eV$, und Spaltöffnungen $< 500\mu m$ am BESSY-TGM1 Monochromator (s.u.) ergibt sich die *kombinierte Auflösung* von Analysator und Monochromator zu 0.2 eV.

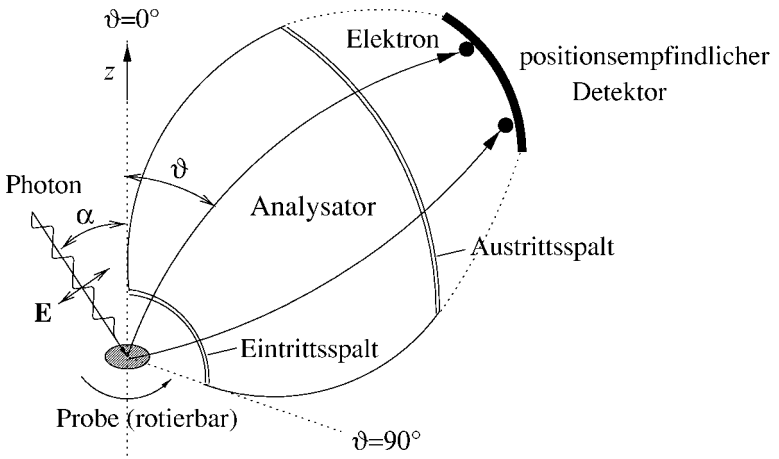


Abbildung 3.1: *Schemazeichnung des winkelauflösenden Analysators.*

Der besondere Vorteil des Analysators besteht darin, daß bei einem fest einstellbaren Azimutwinkel sämtliche Elektronen *gleichzeitig* nachgewiesen werden, die unter Polarwinkeln ϑ von $-10°$ bis $+90°$ (bezüglich der Probennormale z) emittiert werden. Dies bedeutet große Zeitersparnis im Vergleich zu vielen anderen Analysatoren.

Die *polare Winkelauflösung* ($\Delta\vartheta$) ist besser als 2°. Hierfür ist eine genaue Laserjustierung der (polierten) Probe vor dem Einbau ins UHV erforderlich. Die *azimutale Winkelauflösung* ($\Delta\varphi$) von 3° wird erreicht durch einen schmalen Analysator-Eintrittsspalt von < 1 mm (siehe Abb. 3.1) und exakte Ausrichtung der Probe. Die Hauptsymmetrierichtungen wurden mittels azimutalem Winkelscan bestimmt (siehe Kapitel 2), und die Ergebnisse durch LEED-

Aufnahmen der sauberen Probenoberfläche verifiziert. Winkelaufgelöste ARUPS-Spektren von Adsorbaten (Benzol) werden über $\pm 5°$ des nominellen Polarwinkels ϑ integriert und in $10°$-Schritten dargestellt; zur Bestimmung von Bandstrukturen werden die Spektren über einen kleineren Winkelbereich von $\Delta\vartheta = \pm 1.5°$ gemittelt. Winkelintegrierte Spektren sind von $-10°$ bis $+90°$ aufsummiert.

Die Detektionsebene D war bei allen UPS-Messungen parallel zum elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ des linear polarisierten Synchrotron-Lichts ausgerichtet ($D \parallel \vec{E}$). Durch Drehen des Analysators um $90°$ besteht die Möglichkeit, die Detektionsebene senkrecht zum elektrischen Feldvektor auszurichten. Dies war für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen jedoch nicht erforderlich. Durch Drehen der gesamten Meßapparatur können zwei verschiedene Einfallswinkel (α) des Synchrotron-Lichts bezüglich der Probenoberfläche eingestellt werden: Bei einem Einfallswinkel von $\alpha = 0°$ bezüglich der Probennormale (z) ('normal incidence') liegt der elektrische Feldvektor $\vec{E}$ in der xy-Ebene, während bei schrägem Einfall unter $\alpha = 45°$ zusätzlich eine z-Komponente existiert. Diese unterschiedlichen Meßgeometrien wurden ausgenutzt, um detaillierte Aussagen über die Orientierung von Adsorbaten zu treffen.

Synchrotron-Lichtquelle

Als Anregungsquelle für sämtliche UPS-Messungen wurde *linear polarisiertes* Licht des TGM-1 Monochromators am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) verwendet. Der Monochromator ist ausführlich beschrieben in [24, 31]. Genauere Informationen zu Eigenschaften der Synchrotronstrahlung findet man in [32, 33]. Gegenüber herkömmlichen Helium-Gasentladungslampen hat diese Strahlungsquelle folgende Vorteile:

- kontinuierliche *Durchstimmbarkeit* der Photonen-Anregungsenergie im Bereich 10 eV bis 90 eV
- *linear polarisiertes* Licht mit einem Polarisationsgrad von 80 – 85 %
- wesentlich höherer Photonenfluß

Eine Synchrotron-Strahlungsquelle bietet somit experimentelle Möglichkeiten, die an ortsfesten Laboranlagen kaum zugänglich sind.

3.1.2 Die XPS-Apparatur

Die Röntgen-Photoemissionsuntersuchungen wurden an einer ortsfesten UHV-Apparatur aufgenommen. Diese ist ebenfalls aus einer Präparations- und Analysatorkammer aufgebaut, mit

Basisdrücken von jeweils $\sim 1.0 \cdot 10^{-10}$ mbar. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage findet man in [34, 35].

Präparationskammer und Manipulator

Die Präparationskammer ist ähnlich ausgestattet wie die der Synchrotron-Apparatur: Sie besitzt eine Sputtergun zur Probenreinigung, eine LEED-Optik, ein Quadrupol-Massenspektrometer, eine Multi-Kapillarplatten-Gasdosiervorrichtung, sowie einen Metallverdampfer (Focus EFM-3). Der Manipulator ermöglicht die Einstellung *beliebiger Polarwinkel* (ϑ) und *Azimutwinkel* (φ) der Probe bezüglich des Analysators.

Analysator und Röntgen-Lichtquelle

In der Analysatorkammer befindet sich eine Aluminium K_α Röntgen-Lichtquelle ($E_\gamma = 1486.6$ eV). Durch ein System von Quarzkristallen zur Monochromatisierung der Röntgen-Photonen durch Bragg-Reflexion erreicht man eine Energiebreite der anregenden Strahlung von $\Delta E_\gamma < 0.3$ eV. Der SCIENTA-200 Analysator mit einem Sollbahnradius von 200 mm erreicht unter Idealbedingungen eine relative Energie-Auflösung von $E_{Paß}/\Delta E \sim 1500$. Bei typischen Paßenergien von $E_{Paß} = 75$ und 150 eV beträgt die *kombinierte Energieauflösung* von Analysator und Monochromator $\Delta E_\gamma = 0.30$ bzw. 0.40 eV.

Zur Erhöhung der Zählrate ist die Analysatoroptik derart konzipiert, daß in einer Richtung ($x \parallel$ Manipulatorachse) sämtliche Elektronen aus einem Winkelbereich $\pm 7°$ um die Analysatorachse nachgewiesen werden. Für die Messungen zur Photoelektronenbeugung ('Forward Focussing'), die eine gute Winkelauflösung erfordern (Kapitel 2 und 4), wurde die Winkelakzeptanz durch Einsetzen einer kleineren Blende auf $\pm 2°$ herabgesetzt.

Da häufig eine erhöhte Oberflächensensitivität erwünscht war, wurde die Probe meist schräg zur Analysatorachse gestellt, so daß unter $\vartheta = 65°$ zur Probennormalen emittierte Elektronen nachgewiesen wurden und Elektronen aus tiefer liegenden Schichten stärker gedämpft wurden.

3.2 Herstellung der Metallschichten

3.2.1 Kristall-Präparation

Alle verwendeten Kristalle (Ni(111), Ru(0001), Cu(111)) wurden durch Funkenerosion von einem einkristallinen Stab abgeschnitten und mit Hilfe der Röntgenbeugung nach der Laue-

Methode mit einer Genauigkeit von $\sim 0.5°$ orientiert. Anschließend wurden die Kristalle mit feinen Diamantpasten poliert, der Kupfer-Kristall wurde zusätzlich in einer Eisen(III)Nitrat-Äthylalkohol Lösung elektropoliert. Schließlich wurden nach dem Einbau ins UHV Standard-Reinigungsprozeduren verwendet, d. h. mehrere Sputter- und Ausheilzyklen: Nach 10-minütigem Sputtern der ca. $1cm^2$ großen Proben bei $I_{Probe} \sim 10\mu A$ wurden diese vorsichtig (Heizraten: $1 - 5K/s$) auf ca. $2/3$ der Schmelztemperatur geheizt[1], und dort 10 Minuten gehalten.

Die Ordnung der Oberfläche wurde durch LEED verifiziert. Als Test für die Sauberkeit der Oberfläche diente XPS (C 1s und O 1s), sowie TPD-Messungen von adsorbierten Molekülen (Kohlenmonoxid und Benzol), welche mit Referenzspektren aus der Literatur und früheren Messungen verglichen wurden.

3.2.2 Aufdampfen ultradünner Metall-Lagen

Zum Aufdampfen ultradünner Metallschichten auf die sauberen Einkristall-Oberflächen wurde in beiden Meßapparaturen ein kommerzieller Elektronenstoß-Metallverdampfer (Focus EFM-3) mit integriertem Flußmonitor verwendet, der wahlweise mit Kupfer oder Nickel bestückt wurde. Dieser ermöglicht einen konstanten, reproduzierbaren, und homogenen Strahl von neutralen Teilchen auf die jeweiligen Proben. Die typische Aufdampfrate für die in dieser Arbeit untersuchten Metallschichten betrug ca. 0.3 ML / min. Zusammen mit der CO-Titrationsmethode (Kapitel 4) konnten die Cu- bzw. Ni-Bedeckungen mit einem relativen Fehler < 10 % bestimmt werden. Im Detail werden die Präparationsmethoden der untersuchten Metallschichtsysteme in Kapitel 4 beschrieben.

3.3 Gasdosierung und -detektion

Gasförmige Adsorbate (CO, Benzol) wurden stets durch eine Multi-Kapillarplatte dosiert, welche einen sehr homogenen und auf die Probe gerichteten Gasfluß produziert. Dies bedeutet sehr effektives Dosieren bei minimalem Anstieg des Hintergrunddrucks, und damit vernachlässigbare Nachadsorption. Tatsächliche Bedeckungen wurden mit einer Genauigkeit von mindestens 95 % durch Flächenbestimmung der TPD-Spektren bestimmt.

Wir definieren eine Bedeckung von einem Adsorbatmolekül pro Substrat-Oberflächenatom als eine *Monolage (ML)*. Im Fall Benzol / Ni(111) oder Benzol / Ru(0001) bedeutet dies beispielsweise für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$ Überstruktur eine Bedeckung von $\theta = 0.143\ (= 1/7)$ (siehe Kapitel 5).

[1] Der Ru(0001)-Kristall wurde bis 1550 K geheizt, Ni(111) bis 1200 K und Cu(111) bis 850 K.

Temperatur-programmierte Desorptionsmessungen wurden mit einem Balzers 211 Quadrupol Massenspektrometer aufgenommen. Eine 'Feulner-Kappe' [36] ermöglicht TPD-Messungen mit einem sehr guten Signal / Rausch-Verhältnis (> 100).

Bei TPD-Messungen von Kohlenmonoxid (CO) wurde $m/e = 28$ aufnommen, bei Benzol (C_6D_6) die Verhältnisse $m/e = 84$ und $m/e = 4$. Aus experimentellen Gründen wurde bei einigen Experimenten anstelle von molekularem Benzol ($m/e = 84$) ein Bruchstück des Moleküls (z. B. $m/e = 46$) im Massenspektrometer nachgewiesen. Deuteriertes Benzol (C_6D_6) wurde verwendet, um das D_2 Desorptionssignal dissozierter Benzol-Moleküle vom H_2 Hintergrundsignal zu unterscheiden.

4

Wachstum von ultradünnen Metallschichtsystemen

Beim Aufdampfen metallischer Adsorbate auf metallische Einkristall-Substratoberflächen lassen sich – in Abhängigkeit von den Materialien und äußeren Bedingungen – sehr unterschiedliche *Wachstumsmodi* feststellen (siehe Abb. 4.1): Manche Systeme wachsen, selbst auf mikroskopisch glatten Oberflächen, nur in Form von dreidimensionalen Inseln (*Volmer-Weber-Wachstum*, Abb. 4.1a) auf, bei anderen hingegen ist unter geeigneten Bedingungen glattes Lagenwachstum (*Frank van der Merwe-Wachstum* Abb. 4.1b) möglich. *Stranski-Krastanov-Wachstum* (Abb. 4.1c) stellt eine Mischform dieser beiden Modi dar, bei der eine oder mehrere Lagen glatt, alle nachfolgenden jedoch dreidimensional aufwachsen. Darüber hinaus können zahlreiche heteronukleare Metallschichtsysteme zwei- oder dreidimensionale *Legierungen* ausbilden (Abb. 4.1d). Bei zweidimensionalen (Oberflächen)-Legierungen sind die metallischen Adsorbatatome eingebettet in die oberste Substratlage; bei dreidimensionalen Volumenlegierungen finden sich Adsorbatatome auch im Kristallinneren.

Wachstumsmodi heteronuklearer Metallschichtsysteme sind von verschiedenen Eigenschaften der beiden Materialien abhängig. Wichtig sind zum einen die geometrischen und elektronischen Eigenschaften der Metalle. Unterschiedliche Gitterkonstanten ('lattice mismatch') können das Wachstum ebenso beeinflussen wie die elektronische Konfiguration der Adsorbatatome und des metallischen Substrats (besetzte / unbesetzte Atomniveaus bzw. Substratbänder). Ein wichtiger Faktor ist die *Oberflächenenergie* des metallischen Adsorptionssystems im Vergleich zur reinen Einkristalloberfläche: eine Erniedrigung der Oberflächenenergie begünstigt dabei die (thermische) Stabilität des Metallschichtsystems. Ein entscheidender Parameter bei der Herstellung von Metallschichtsystemen ist die *Temperatur*. Bei metallischen Wachstumsprozessen befindet man sich meist fern vom thermodynamischen Gleichgewicht. Das gleiche Metallschichtsystem kann bei niedrigen Temperaturen dreidimensionale Inseln bilden, bei hohen Temperaturen da-

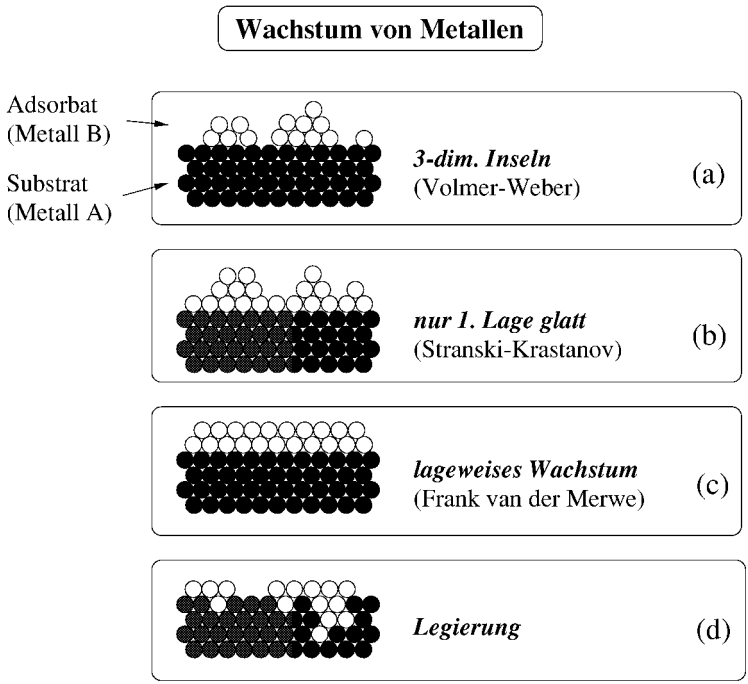


Abbildung 4.1: *Verschiedene Wachstumsmodi bei heteronuklearen Metallschichtsystemen (Beschreibung im Text).*

gegen legieren. Durch geeignete Wahl dieses Parameters kann man beispielsweise erreichen, daß ein System lagenweises Wachstum zeigt, auch wenn dies im thermodynamischen Gleichgewicht nicht möglich ist *(metastabiles System)*. Man beachte in diesem Zusammenhang, daß die Bezeichnungen Volmer-Weber-, Stranski-Krastanov- und Frank van der Merwe-Wachstum streng nur für das thermodynamische Gleichgewicht gültig sind.

Je nach den erforderlichen Eigenschaften können durch geeignete Variation der Parameter maßgeschneiderte Materialien hergestellt werden. Da das Wachstum von Metallschichtsystemen von vielen physikalischen Größen abhängt, deren genauer Einfluß in den meisten Fällen noch nicht ausreichend verstanden ist, sind grundlegende Untersuchungen an wohldefinierten *Modellsystemen* sehr von Nutzen.

Zur Untersuchung des metallischen Wachstumsprozesses stehen zahlreiche (zerstörungsfreie) UHV-Oberflächenanalysemethoden zur Verfügung: Häufig zum Einsatz kommen dabei die quantitativen und elementspezifischen Methoden der *Augerelektronenspektroskopie* (AES) [37]

und der *Röntgenphotoelektronenspektroskopie* (XPS) [14]. Möglichkeiten zur 'in situ'-Charakterisierung des Wachstums bieten unterschiedliche *Streu- und Beugungsexperimente*: Die Streuung neutraler Heliumatome [38, 39] und die reflektive Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED) [37] sollen hierfür beispielhaft genannt werden. Mit Hilfe der *Rastertunnelmikroskopie* (STM) lassen sich Oberflächen von Metallen und Metallschichtsystemen mit atomarer Auflösung untersuchen (siehe beispielsweise [5, 6]). Eine Unterscheidung oder Zuordnung der verschiedenen metallischen Spezies ist meist jedoch nicht möglich. Nicht legierende Metallschichtsysteme können posthum häufig durch *Thermische Desorptionsexperimente* (TPD) der metallischen Adsorbate (siehe hierzu beispielsweise [40]) charakterisiert werden. *Titrationsexperimente* an auf den Metallschichten adsorbierten Gasmolekülen bieten eine interessante Möglichkeit, die atomare Zusammensetzung der Oberfläche quantitativ zu untersuchen. Diese Methode wurde bei den (legierenden) Cu-Ni Metallschichtsystemen eingesetzt, und soll in Kapitel 4.2 genauer beschrieben werden.

4.1 Eigenschaften und Wahl der Materialien

Die Wachstumsprozesse von Cu / Ni(111), Ni / Cu(111) und Cu / Ru(0001) sollen eingehend analysiert und untereinander verglichen werden. Bei der Wahl der Materialien wurden sowohl *geometrische* als auch *elektronische* Eigenschaften berücksichtigt. Die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Metalle sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt.

Material	**Cu**	**Ni**	**Ru**
Kristallstruktur	fcc	fcc	hcp
Abstand nächster Nachbarn	a_{NN}=2.55 Å	a_{NN}=2.49 Å	a_{NN}=2.71 Å
Elektronenkonfiguration (Atom)	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Ar]3d^8 4s^2$	$[Kr]4d^7 5s^1$
Metallbänder	volles 3d-Band	teilweise besetztes 3d(4d)-Band	
	$\rightarrow$ geringe Reaktivität	$\rightarrow$ reaktive Oberfläche	
	Münzmetall	**Übergangsmetalle**	

Tabelle 4.1: *Geometrische und elektronische Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Metalle.*

Um Ergebnisse von unterschiedlichen Systemen vergleichen zu können, wurden in dieser Arbeit ausschließlich hexagonal dicht gepackte Kristalloberflächen untersucht (siehe Abb. 2.4). Dies sind die (111)-Oberflächen der fcc-Kristalle Nickel und Kupfer, und die (0001)-Oberfläche des hcp-Substrats Ruthenium. Substrate mit deutlich unterschiedlichen *Gitterkonstanten* (Ru(0001), Ni(111)) wurden gewählt, um die geometrischen Bedingungen für die adsorbierten Kupferschichten zu variieren. Eine pseudomorphe Monolage Kupfer wird auf der Ni(111)-Oberfläche

geringfügig um 2.5 % kontrahiert; dagegen erfährt sie auf der Ru(0001)-Oberfläche eine starke Expansion von 5.9 %.

Bei allen untersuchten Metallschichtsystemen wurde ein reaktives Übergangsmetall *(Nickel, Ruthenium)* mit einem schwach reaktiven Münzmetall *(Kupfer)* kombiniert. Im Vordergrund stand dabei die Frage, in welchem Zusammenhang die elektronischen und chemischen Eigenschaften des Metallschichtsystems mit denjenigen der reinen Einkristall-Oberflächen steht. Ist beispielsweise eine Monolage Kupfer auf Ni(111) mehr einer Cu(111)- oder einer Ni(111)-Oberfläche ähnlich?

4.2 Kupfer auf Ni(111)

In diesem Kapitel soll das temperaturabhängige Wachstums von Kupfer auf der hexagonal dicht gepackten Ni(111)-Oberfläche eingehend untersucht werden. Ziel dieser Untersuchungen ist die Herstellung einer möglichst glatten, pseudomorphen Cu-Monolage, sowie deren Charakterisierung mittels geeigneter oberflächensensitiver Meßmethoden (TPD, XPS, ARUPS).

Nickel und Kupfer zeigen ähnliche *geometrische*, jedoch stark unterschiedliche *elektronische* Eigenschaften (Tab. 4.1). Beide Metalle kristallisieren in der fcc-Struktur; ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich um lediglich 2.5 %. Die geometrische Ähnlichkeit dieser beiden Metalle sollte pseudomorphes Wachstum begünstigen. Dies konnte durch vergangene Arbeiten sowohl für das System Cu / Ni(111) als auch für Ni / Cu(111) bestätigt werden [41–53]. Kupferschichten auf Ni(111) sind thermodynamisch stabiler als das inverse System Ni / Cu(111). Der wesentliche Grund hierfür ist die etwas kleinere spezifische *Oberflächenenergie* von Kupfer ($1.9 Jm^{-2}$) im Vergleich zu Nickel ($2.4\, Jm^{-2}$) [16,54,55][1]. Auch der geringfügig größere Atomradius von Kupfer (siehe Tab. 4.1) wirkt einer Diffusion von Kupferatomen in den Nickelkristall entgegen. Trotzdem ist der Wachstumsprozeß des Cu / Ni(111) Metallschichtsystems ziemlich kompliziert: Wegen ihrer großen geometrischen Ähnlichkeit und der geringen Unterschiede in den Oberflächenenergien legieren Kupfer und Nickel bei hohen Temperaturen. Bei niedrigen Adsorptionstemperaturen hingegen wächst Kupfer dreidimensional. Wachstum und Eigenschaften von Cu / Ni(111) Metallschichtsystemen wurden bereits mit einigen Standardmethoden der Oberflächenanalyse untersucht, wie beispielsweise TPD, LEED, XPS, UPS, IPES (inverse Photoelektronenspektroskopie) und HREELS (hochaufgelöste Elektronenenergie-Verlustspektroskopie). Die meisten dieser Arbeiten beschäftigen sich mit ultradünnen Kupferschichten auf Nickel [42,43,47,56,57] und Kupfer-Nickel Legierungen [41,43,58,59]. Allerdings ist der bislang vorhandene Datensatz bei weitem nicht so komplett wie für andere Metallkombinationen,

[1] Die dort angegebenen Werte wurden für polykristalline Proben berechnet.

beispielsweise das Cu / Ru System. Außerdem existiert kein etabliertes 'Rezept' zur Herstellung von glatten Kupferschichten auf Ni(111). Zur Herstellung von möglichst idealen, pseudomorphen Monolagen Kupfer auf Ni(111) muß der Wachstumsprozeß gut verstanden sein. Dazu muß man die *Qualität* der Schichten charakterisieren, sowie die *Kupfermenge* möglichst exakt kalibrieren können.

Das Wachstum von Kupfer auf Ni(111) hängt empfindlich von der *Substrattemperatur* ab, welche wiederum die Beweglichkeit der Kupfer- und Nickel-Oberflächenatome verändert. Auf kalten Nickeloberflächen bildet Kupfer dreidimensionale Inseln. Erhöht man die Temperatur, so bilden sich zweidimensionale Kupferinseln und damit glatte Oberflächen aus. Bei noch höheren Temperaturen legieren Kupferatome zunächst mit Nickelatomen aus der obersten Lage (zweidimensionale Legierung), schließlich auch mit Nickelatomen im Kristallinneren (dreidimensionale Legierung). Zur Präparation von glatten, zweidimensionalen Kupferschichten muß daher eine ausreichend hohe Substrattemperatur gewählt werden, die Diffusion der Kupferatome auf der Kristalloberfläche erlaubt; andererseits darf die Temperatur nicht zu hoch sein, um Cu-Ni Legierungsbildung zu vermeiden. Man sieht bereits, daß die experimentellen Bedingungen gewissenhaft gewählt werden müssen, um möglichst glatte Kupferschichten ohne nennenswerte Legierungsbildung zu präparieren.

Zur Herstellung ultradünner Kupferschichten bedarf es geeigneter *Präparationsmethoden* und einer exakten *Kalibrierung* der deponierten Kupfermenge. Da Kupfer und Nickel bei hohen Temperaturen legieren, müssen die Kupferschichten durch Sputtern von der Probe entfernt werden. Folglich können keine thermischen Desorptionsspektren (TPD) von Kupfer aufgenommen werden; die aufgedampfte Kupfermenge muß durch eine *indirekte Methode* bestimmt werden. Eine Standardmethode hierfür ist die Augerelektronenspektroskopie (AES) [37]. Allerdings ist eine absolute Mengenkalibrierung oftmals schwierig: Auch bei lageweisem Wachstum kann der Abschluß der ersten Lage (Monolage) in vielen Fällen nicht eindeutig bestimmt werden.

Deshalb bestimmten wir die aufgedampfte Kupfermenge durch Titrationsmessungen an adsorbiertem CO mittels TPD- und XPS-Messungen. Die Daten erlauben sowohl Rückschlüsse auf die *Qualität* der Kupferschichten, als auch eine Bestimmung der *Kupfermenge* mit einem relativen Fehler < 10 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen diese beiden Aspekte in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 separat behandelt werden; tatsächlich sind sie jedoch eng korreliert, und mußten während der Experimente interaktiv untersucht werden: Eine vernünftige Mengenkalibrierung ist ohne genaue Kenntnis der (temperaturabhängigen) Wachstumsbedingungen nicht möglich; andererseits benötigt man die exakte Kupfermenge, um Aussagen über die Schichtqualität machen zu können.

4.2.1 Kohlenmonoxid-Titration

Die Methode der CO-Titration wurde bereits von einigen Gruppen zur Oberflächencharakterisierung von Metallschichtsystemen [16–18, 42, 43, 45, 60, 61] eingesetzt. Für unsere Experimente wurden die Cu / Ni(111)-Metallschichtsysteme nach der Präparation mit Kohlenmonoxid (CO) belegt. Dabei wurde stets eine ausreichend hohe CO-Menge dosiert ($\geq$ 10 Langmuir), so daß bei einer Adsorptionstemperatur von 80 K annähernd Sättigungsbedeckung auf allen Nickel- und Kupfer-bedeckten Oberflächen erreicht war. Anschließend wurden die auf Kupfer- und Nickelflächen adsorbierten CO-Mengen quantitativ bestimmt und auf den Bedeckungsgrad der Ni(111)-Oberfläche geschlossen. Dies geschah sowohl durch TPD- als auch XPS-Messungen. Für die TPD-Messungen wurde zu jeder Cu / Ni-Schicht ein Gesamtspektrum von $\sim$ 90 K bis 700 K aufgenommen; nachfolgend wurde durch Integration (Flächenbestimmung) der Desorptionssignale über die entsprechenden Temperaturbereiche der CO-Desorptionsanteil von Kupfer- und Nickelflächen bestimmt. Bei den Röntgenphotoemissionsmessungen wurde der O 1s-Zustand des adsorbierten CO spektroskopiert. Für jede Schicht wurden zwei XPS-Messungen aufgenommen [62]: Eine bei 80 K kalter, nicht getemperter Probe. Dabei erhält man das Signal der CO-Sättigungsbedeckung auf Cu- und Ni-Bereichen. Eine zweite Messung wurde nach Tempern der CO-bedeckten Metallschicht bis 220 K aufgenommen. Bei dieser Temperatur ist CO von Kupferbereichen bereits vollständig desorbiert, von Nickelflächen dagegen noch nicht. Die Fläche des O 1s XPS-Signals entspricht in diesem Fall der Anzahl von CO-Molekülen, die auf freien Nickelflächen adsorbiert sind.

Um die Methode der CO-Titration sinnvoll anwenden zu können, müssen natürlich die CO-Desorptionssignale von Kupfer- und Nickelflächen separierbar sein. Dies ist beim System Cu / Ni hinreichend erfüllt: CO-Desorption von Kupferflächen ist auf den Temperaturbereich bis 240 K beschränkt, während (nennenswerte) Desorption von Nickelflächen erst oberhalb 240 K beobachtet wird (siehe Abb. 4.2). Als Referenzspektren dienen CO-Desorptionsspektren von sauberen Ni(111) [63,64] und Cu(111) [45,65,66] Oberflächen. Ein CO TPD-Spektrum von Ni(111) ist in Abb. 4.2a dargestellt. Das entsprechende Spektrum von der Cu(111)-Oberfläche unterscheidet sich nicht von demjenigen einer getemperten Cu-Multilagenschicht auf Ni(111), und ist in Abb. 4.2d gezeigt.

Im Gegensatz zum Cu / Ni Metallschichtsystem ist das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf den reinen Einkristalloberflächen Cu(111) und Ni(111) gut verstanden: CO adsorbiert auf Ni(111) zuerst auf dreifach koordinierten Plätzen ('hollow sites'), bei höheren Bedeckungen werden auch Adsorptionsplätze direkt über ('on top') Nickelatomen besetzt. Dies führt zu einer Sättigungsbedeckung von $\theta_{CO} = 0.58$ [35,63]. CO auf Cu(111) besetzt zuerst 'on top' Plätze, mit zunehmender Bedeckung auch mehrfach koordinierte Plätze. Die Sättigungsbedeckung von $\theta_{CO} \sim 0.50$ ist um ca. 20% niedriger als auf Ni(111) [45,67].

4.2.2 Temperaturabhängigkeit des Wachstums von Kupfer auf Ni(111)

CO TPD-Messungen

Feng et al. berichten von zweidimensionalem Kupferwachstum auf Ni(111), wenn die Schichten kurzzeitig auf 160 K geheizt werden. Nennenswerte Cu-Ni Legierungsbildung setzt laut deren Angaben bereits bei 400 K ein. Diese Ergebnisse wurden durch HREELS-Messungen an Kohlenmonoxid (CO) gewonnen, welches auf den Cu / Ni Metallschichten adsorbiert war [42]. Unsere CO-Titrationsuntersuchungen mittels TPD und XPS können diese Ergebnisse nicht bestätigen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Sämtliche Kupferschichten wurden, sofern nichts anderes angegeben wird, durch Aufdampfen der entsprechenden Kupfermenge auf die Ni(111)-Oberfläche bei 80 K hergestellt. Anschließend wurde der Kristall mit einer definierten Heizrate von 5 K / sec auf die gewünschte Endtemperatur (z. B. 700 K) geheizt, und danach sofort wieder auf 80 K abgekühlt (Kühlrate ca. 5 K / sec). Diese Präparationsmethode soll im folgenden durch den Ausdruck *'Tempern'* benannt werden. Zur Präparation der Cu-Ni-Schichten wurden typische Aufdampfraten von $\sim$ 0.3 ML / min verwendet.

Abb. 4.2 zeigt CO-Desorptionsspektren von Ni(111) (a), sowie von vier verschiedenen Kupferschichten, die allesamt die Ni(111) Oberfläche vollständig bedecken (b - e). Die Desorptionssignale dieser vier Kupferlagen zeigen auffällige Unterschiede, jedoch sind alle bezüglich der Desorptionstemperatur deutlich getrennt vom CO-TPD von Ni(111) (a). Es soll darauf hingewiesen werden, daß auf allen von uns untersuchten Cu-Ni Oberflächen keinerlei Dissoziation von CO-Molekülen nachgewiesen werden konnte. Kupfer-Multilagen (ca. 14 Lagen), die auf 600 K getempert wurden (Abb. 4.2d), zeigen CO Desorptionsspektren identisch denen von Cu(111) [45]. Man erkennt vier charakteristische Desorptionspeaks bzw. -schultern; die CO-Desorption ist bei $\sim$ 185 K vollständig abgeschlossen. Tempert man die gleiche Kupferschicht nur bis 200 K (Abb. 4.2e), so zeigt das zugehörige CO TPD-Spektrum deutlich weniger Struktur unterhalb von 185 K, allerdings einen zusätzlichen Desorptionspeak im Temperaturbereich von 185 K bis 240 K. Diesen stärker gebundenen Zustand findet man für alle bis 200 K getemperten Kupferbedeckungen, d. h. für Bedeckungen kleiner einer Monolage (ML) ebenso wie für dicke Kupferschichten von 14 Monolagen. Wie unsere Untersuchungen zeigten, wächst dieser Peak kontinuierlich mit der Bedeckung und verschwindet nur durch Tempern der Kupferschichten zu höheren Temperaturen (600 K). Somit kann dieser Zustand weder Cu(111)-Flächen noch von Nickel beeinflußten Adsorptionsplätzen zugeschrieben werden. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt gute Übereinstimmung mit Desorption von Cu(110)-Facetten [65, 68, 69]; dies ist ein deutlicher Hinweis auf dreidimensionales Wachstum der Cu-Atome. CO TPD-Spektren von 1.0 und 2.0 Monolagen Kupferbedeckungen, die jeweils bis 700 K getempert wurden (Abb. 4.2b und (c)), zeigen weder Desorption von Cu(110)-Facetten (185 K bis 240 K) noch von freien

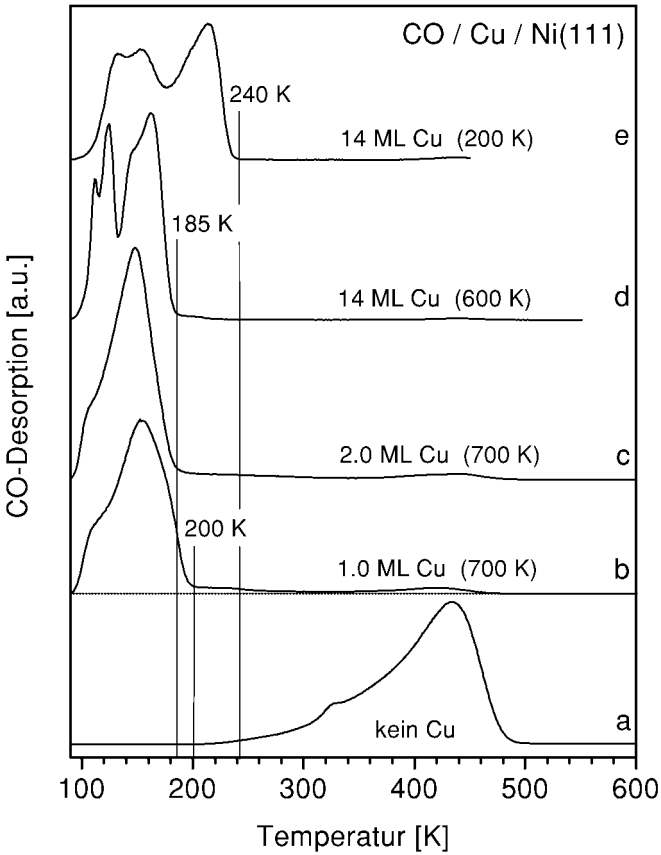


Abbildung 4.2: *CO TPD-Spektren von verschiedenen Kupferschichten auf Ni(111); in Klammern die Temperaturen, bis zu denen die Kupferschicht getempert wurde. Die Spektren wurden mit einer Heizrate von 5 K / sec aufgenommen.*

Nickelflächen ($T^{CO}_{Des.} > 220$ K). Heizen bis 700 K führt somit dreidimensionale Kupferinseln in glatte Kupferlagen über, welche die Nickeloberfläche für Bedeckungen oberhalb 1.0 ML vollständig benetzen.

CO-Desorptionsspektren von diesen pseudomorphen (s.u.) Kupferlagen (1.0 und 2.0 ML, siehe Abb. 4.2b und 4.2c) zeigen weniger Struktur als jene von glatten Multilagen (Abb. 4.2d). Dieses Ergebnis läßt sich sehr gut reproduzieren. Die *Form* der TPD-Spektren von einer Mo-

nolage Kupfer zeigt wenig Ähnlichkeit zu denjenigen von Cu(111) bzw. getemperten Kupfer-Multilagen. Anstelle der für die Cu(111)-Oberfläche charakteristischen vier CO-Desorptionszustände findet man bei der Monolage Kupfer auf Ni(111) einen breiten Desorptionspeak mit dem Maximum bei $\sim$ 150 K und einer kleinen Schulter bei $\sim$ 110 K.

Der *Temperaturbereich* der CO-Desorption von einer Kupfer-Monolage ist annähernd der gleiche wie von Cu(111). Bei der Cu(111)-Oberfläche, sowie Kupferbeckungen $\geq$ 2.0 ML auf Ni(111), ist die CO Desorption bei 185 K abgeschlossen; die Desorption von der Kupfermonolage auf Ni(111) (Abb. 4.2b) ist bei 200 K abgeschlossen. Diese kleine Verschiebung der (maximalen) Desorptionstemperatur um 15 K (CO / Cu(111) $\leftrightarrow$ CO / 1.0 ML Cu / Ni(111)) zeigt den geringen Einfluß des Nickelsubstrats auf die Bindungsstärke zwischen der Kupferlage und den CO-Molekülen. Diese Verschiebung ist klein im Vergleich zu anderen Metallschichtsystemen, wie beispielsweise Cu / Ru(0001) (Kapitel 4.4). Ursachen hierfür lassen sich sowohl in geometrischen als auch elektronischen Metalleigenschaften finden: Die geringe Kontraktion der Kupfermonolage von 2.5 % auf der Ni(111)-Oberfläche läßt die *geometrische* Beschaffenheit der (pseudomorphen) Cu-Monolage nahezu unverändert im Vergleich zur Cu(111)-Oberfläche. ARUPS-Messungen und DF-Rechnungen (Kapitel 6.1) zeigen, daß eine Cu-Monolage nur geringe *elektronische* Kopplung mit dem Nickelsubstrat aufweist.

Zur Untersuchung des Einflusses der *Oberflächentemperatur* auf die Eigenschaften der Kupfer-Monolage ist in Abb. 4.3 eine Serie von CO-TPD Spektren von einer Cu-Monolage / Ni(111) dargestellt. Die Cu-Schicht wurde bei einer Probentemperatur von 350 K aufgedampft und anschließend mit einer Heizrate von 5 K / sec zu verschiedenen Temperaturen getempert. Die ungetemperte Monolage zeigt deutliche CO-Desorption im Bereich um $\sim$ 430 K; diese wird auf unbedeckten Nickelflächen adsorbierten CO-Molekülen zugeordnet. Tempert man diese Schicht bis 700 K, so verschwindet dieser Hochtemperatur-CO-Desorptionpeak nahezu vollständig, während das Desorptionssignal von Kupferflächen ($T_{Des.} < 220$ K) ansteigt. Ähnliche CO TPD-Spektren erhält man von Kupfer-Monolagen, die auf 600 K oder 800 K getempert wurden. Der Temperprozeß bis zu 700 K konnte mehrmals wiederholt werden, ohne daß Änderungen in den nachfolgend aufgenommenen CO TPD-Spektren festgestellt wurden. Heizt man die Cu-Schicht auf 900 K, wird CO-Desorption von Nickelflächen wieder deutlich sichtbar. Weiteres Tempern zeigt, daß die Fläche des Hochtemperatur-Desorptionspeaks mit steigender Temperatur auf Kosten des Desorptionspeaks von Kupferflächen zunimmt. Dieser Effekt wird verstärkt, wenn man die Probe einige Zeit bei der Endtemperatur hält.

Das temperaturabhängige Verhalten der Cu-Monolage läßt sich durch die CO TPD-Daten folgendermaßen erklären: Bei niedrigen Aufdampftemperaturen liegt *dreidimensionales Wachstum* vor. Deshalb sind bei einer Kupferbedeckung von nominell 1.0 Monolagen noch freie Nickelflächen vorhanden, was zu dem CO-Desorptionspeak bei $\sim$ 430 K führt. Tempern dieser Schicht auf $\sim$ 700 K beseitigt die dreidimensionalen Kupferinseln und erzeugt eine *glatte pseu-*

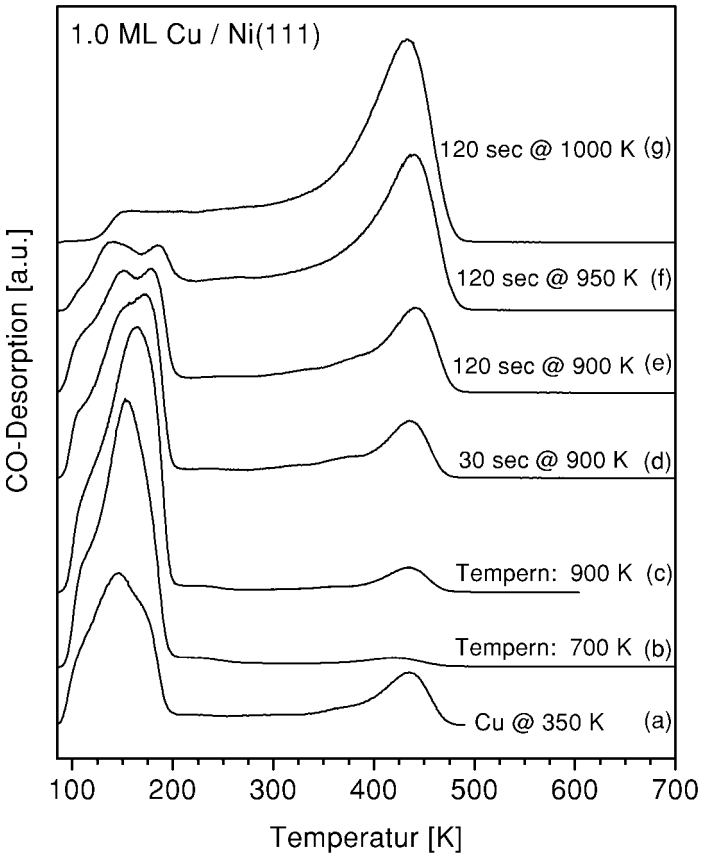


Abbildung 4.3: *CO TPD-Spektren von 1.0 ML Cu / Ni(111): verschiedene Temperschritte (Heizrate: 5 K / sec).*

domorphe Monolage Kupfer, die den Nickelkristall vollständig benetzt. Heizt man zu deutlich höheren Temperaturen (> 900 K), so bildet sich eine *Cu-Ni-Volumenlegierung* aus: Kupferatome diffundieren ins Volumen des Nickelkristalls. Dadurch gelangen Nickelatome an die Kristalloberfläche, und der CO Hochtemperatur-Desorptionspeak gewinnt an Intensität. Das Desorptionssignal im Temperaturbereich von 220 K bis 300 K steigt mit zunehmender Legierungsbildung, obwohl in diesem Temperaturbereich weder signifikante CO-Desorption von Ni(111) noch von Cu(111) beobachtet wird. Dies kann CO-Molekülen zugeordnet werden, die

sowohl Kontakt zu Nickel- als auch zu Kupferatomen haben. Über solche gemischten Cu-Ni-Adsorptionsplätze wurde auch schon von Garfunkel et al. [43] und Chehab et al. [70] berichtet.

Der Grad der Legierungsbildung steigt sowohl mit der Endtemperatur als auch mit der Zeit, in der der Kristall bei dieser Temperatur gehalten wird. Deshalb wurde darauf geachtet, zur Präparation der Schichten möglichst reproduzierbare Bedingungen zu wählen: Kupfer wurde auf die Probe bei 80 K aufgedampft und nachfolgend mit der konstanten Heizrate von 5 K / sec auf die gewünschte Endtemperatur getempert.

Cu $2p_{3/2}$ XPS-Messungen

Zur weiteren Charakterisierung des Wachstums von Kupfer auf Ni(111) wurden XPS-Daten im Bereich des Cu $2p_{3/2}$-Niveaus aufgenommen.

In Abb. 4.4a sind Cu $2p_{3/2}$-Daten von getemperten, glatten[2] Kupferschichten für Bedeckungen zwischen 0.9 ML und 10.0 ML dargestellt. Mit zunehmender Kupfermenge schiebt das Cu $2p_{3/2}$-Peakmaximum zu höheren Bindungsenergien: von 932.34 eV bei 0.9 ML zu 932.53 eV bei 10.0 ML. Die Halbwertbreite dieser Spektren variiert zwischen 0.75 eV (0.9 ML) und 0.78 eV (10.0 eV). Abb. 4.4b zeigt eine Serie von Differenzspektren: Von den Cu $2p_{3/2}$-Daten zu Bedeckungen > 1.0 ML wurde jeweils das Spektrum von 0.9 ML (Halbwertbreite: 0.75 eV) subtrahiert; dieses Spektrum entspricht in etwa einer Monolage Kupfer. Die resultierenden Daten zeigen gute Übereinstimmung hinsichtlich ihrer Peakposition (932.63 eV) und Linienbreite (0.63 eV). Das XPS-Signal von glatten Kupferschichten mit Bedeckungen größer als eine Monolage setzt sich daher aus zwei Peakanteilen zusammen: Der Beitrag von Kupferatomen aus der *obersten Lage*, sowie der Beitrag von den restlichen Kupferatomen im Inneren der Kupferschicht (*Multilagen-Atome*). Das Cu $2p_{3/2}$-Rumpfniveau von Atomen der obersten Lage ist bezüglich des Volumenanteils um 0.29 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Diese Energieverschiebung, auch '*surface core level shift*' genannt [14], ist nach Abb. 4.4 identisch für Kupferatome auf der Ni(111)-Oberfläche, und solche, die auf (dicken) Kupferschichten adsorbiert sind. Die unterschiedliche Zahl von Bindungspartnern (Koordinationszahl) scheint für die Energieverschiebung des Cu $2p_{3/2}$-Niveaus verantwortlich zu sein, die verschiedenen Substratunterlagen (Cu-Schichten $\leftrightarrow$ Ni(111)) bewirken dagegen keine nachweisbare Änderung. Es soll betont werden, daß diese Aussage nur für *nicht legierte* 'adlayer'-Schichten von Kupfer auf Ni(111) richtig ist. Im Falle einer Cu-Ni-Legierungsbildung zeigen Kupferatome eine deutliche Rumpfniveauverschiebung. Da der hierfür charakteristische Peakbeitrag bei 932.11 eV (s. u.) in keinem der Differenzspektren erkennbar ist, kann eine nennenswerte Cu-Ni-Oberflächenlegierung nach Tempern bis 800 K auch bei Kupferbedeckungen oberhalb

[2] Die bis 800 K getemperten Kupferschichten zeigen lagenweises Wachstum (s. u.).

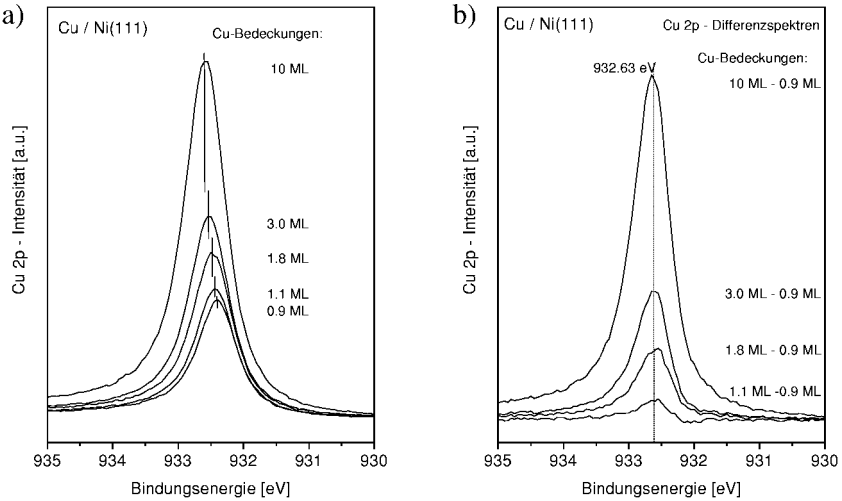


Abbildung 4.4: *(a) Cu $2p_{3/2}$ XPS-Spektren für Kupferbedeckungen zwischen 0.9 und 10.0 ML auf Ni(111); die Kupferschichten wurden jeweils bis 800 K getempert. (b) Differenzspektren: es wurde jeweils das Spektrum von 0.9 ML Cu / Ni(111) (unterstes Spektrum in (a)) subtrahiert. Die Spektren wurden mit einer Paßenergie von 75 eV aufgenommen. Detektion unter 65° bezüglich der Oberflächennormalen.*

einer Monolage ausgeschlossen werden. Der Peakbeitrag bei 932.34 eV muß bei Bedeckungen größer einer Monolage der obersten Kupferlage, und nicht etwa Kupferatomen der Cu-Ni-Zwischenschicht ('interface layer') zugeordnet werden. Das Cu $2p_{3/2}$-Signal dieser 'vergrabenen' Zwischenschicht würde mit wachsender Bedeckung exponentiell gedämpft werden. Da für alle Schichten das gleiche Spektrum subtrahiert wurde, sollten die Differenzspektren einen Intensitätseinbruch bei 932.34 eV aufweisen. Dieser müßte für Kupferbedeckungen im Bereich der mittleren Ausdringtiefe der Photoelektronen besonders auffällig werden. Die mittlere freie Weglänge der Cu $2p_{3/2}$-Photoelektronen (kinetische Energie: 554 eV) beträgt in Kupfer nach Tanuma et al. [71] 10.8 Å. Bei Detektion unter 65° bezüglich der Probennormalen und einem Cu(111)-Lagenabstand von 2.08 Å ergibt sich die mittlere Ausdringtiefe zu 2.2 Atomlagen. Das entsprechende Differenzspektrum (1.8 ML - 0.9 ML) in Abb. 4.4b zeigt jedoch keinen Intensitätseinbruch bei 932.34 eV. Die Analyse des Cu $2p_{3/2}$-Niveaus bei Bedeckungen $\geq$ 1.0 ML liefert somit einen Peak für kondensierte Kupfer-Multilagen bei 932.63 eV mit einer Halbwertbreite von 0.63 eV, der deutlich von dem Beitrag der obersten Kupfer-Lage bei 932.34 eV (Halbwertbreite: 0.75 eV) getrennt ist.

Eine detaillierte Zuordnung der Cu $2p_{3/2}$ Peakverschiebungen erhält man durch die Untersuchung der *Temperaturabhängigkeit* des Wachstums. Dazu wurde eine Serie von Cu $2p_{3/2}$ XPS-Daten an einer 0.8 ML Kupferschicht aufgenommen, die sukzessive zu immer höheren Temperaturen geheizt wurde. Die zugehörigen Daten sind in Abb. 4.5 durch Punkte dargestellt.

Mit zunehmender Temperatur ist eine kontinuierliche Energieverschiebung des Cu $2p_{3/2}$-

Peakparameter	**Position**	**FWHM**	**Lorentz / Gauß-Verh.**	**Asymmetrieanteil**
100 K	932.57 eV	1.05 eV	0.36	0.19
200 K	932.53 eV	1.02 eV	0.36	0.18
300 K	932.43 eV	0.94 eV	0.32	0.17
600 K	932.37 eV	0.84 eV	0.22	0.14
700 K	932.34 eV	0.82 eV	0.21	0.14
800 K	932.32 eV	0.82 eV	0.22	0.14
900 K	932.27 eV	0.83 eV	0.19	0.15
950 K	932.24 eV	0.83 eV	0.22	0.13
1000 K	932.19 eV	0.84 eV	0.25	0.16

Tabelle 4.2: *Cu $2p_{3/2}$-Peakfit-Parameter einer sukzessive getemperten Schicht von 0.8 ML Cu / Ni(111); Peakfit mit nur einem Peakbeitrag. Hinweis: Die Messungen wurden bei einer Paßenergie von 150 eV aufgenommen.*

Peakmaximums in Richtung niedrigerer Bindungsenergien zu beobachten: bei der nicht getemperten Schicht (100 K) findet man das Maximum bei 932.57 eV, nach Tempern auf 1000 K liegt es bei 932.19 eV. Die Halbwertbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) ist mit 1.05 eV relativ groß für die nicht getemperte Schicht (100 K), nimmt bis 800 K auf einen Wert von 0.82 eV ab, und steigt bei noch höheren Temperaturen wieder geringfügig an. Die Parameter der Peakfit-Ergebnisse mit *einem* Peakbeitrag sind in Tab. 4.2 aufgelistet. Um weitere Informationen aus den Cu $2p_{3/2}$-Daten zu gewinnen, wurde jedes Spektrum durch *drei* Peakbeiträge angefittet: einen *'Cu-dreidimensional'*-Peak bei 932.63 eV (△) für Kupferatome, die sich im Inneren von dreidimensionalen Kupferinseln befinden; einen Beitrag von *'Cu-oberste Lage'*-Atomen bei 932.32 eV (□), der Kupferatome an der Kristalloberfläche beschreibt; sowie als dritten Beitrag den *'Cu-Legierung'*-Peak bei 932.11 eV (◯) für mit Nickel legierte Kupferatome. Die Symbole in Klammern beziehen sich auf die Darstellung der Peakfit-Ergebnisse in Abb. 4.8.

Grundsätzlich ist bei Spektren mit mehreren energetisch benachbarten Beiträgen zu beachten, daß möglichst wenige Parameter bei der Fit-Prozedur frei variieren dürfen. Die jeweiligen Intensitäten der drei Peakbeiträge wurden deshalb angefittet, indem alle anderen Peakparameter, d. h. Position, Halbwertbreite, Lorentz-Gauß-Verhältnis und Asymmetrie, konstant gehalten

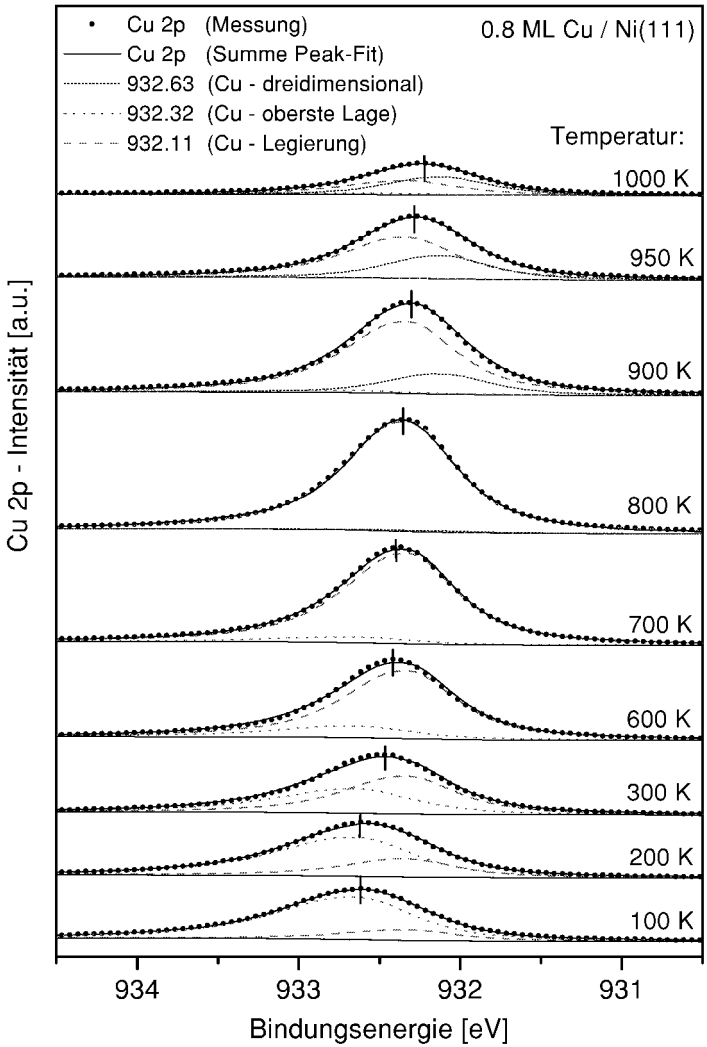


Abbildung 4.5: *Cu $2p_{3/2}$ XPS an 0.8 ML Cu / Ni(111): 9 verschiedene Temperschritte; Fitergebnisse mit 3 Peakanteilen sind durch Linien, Meßdaten durch Punkte dargestellt. Die Messungen wurden bei einer Paßenergie von 150 eV aufgenommen. Detektion unter $\vartheta = 65°$ bezüglich der Oberflächennormalen.*

wurden. Die einzelnen Parameter wurden, gestützt durch sinnvolle physikalische Annahmen, durch eine Folge von Fit-Prozeduren bestimmt. Die Vorgehensweise soll im folgenden skizziert werden: Zunächst wird die bis 800 K getemperte Kupferschicht als 'ideal' glatt angesehen. Die zugehörigen Peakparameter aus Tab. 4.2 werden als Werte für den *'Cu-oberste Lage'*-Peak eingesetzt. Die Wahl dieses Spektrums läßt sich folgendermaßen begründen: (1) Der Cu $2p_{3/2}$-Peak zeigt bei 800 K die geringste Halbwertbreite; dies deutet auf eine geringe Beimischung anderer Peakbeiträge hin. Allerdings ist die Variation der Halbwertbreite im Bereich zwischen 600 K und 1000 K sehr gering (siehe Tab. 4.2). (2) Die Cu $2p_{3/2}$-Gesamtintensität variiert stark mit der Temperatur und besitzt ein deutliches Maximum bei 800 K (Abb. 4.8). Dies ist auf Dämpfungseffekte des *'Cu-dreidimensional'*- und *'Cu-Legierung'*-Signals zurückzuführen (s. u.). Da allein das *'Cu-oberste Lage'*-Signal nicht gedämpft wird, nimmt dieser Beitrag einen Maximalwert bei 800 K an. (3) Eine Temperatur von 700 - 800 K zur Herstellung glatter Kupferschichten ist im Einklang mit den CO-Desorptionsmessungen aus Kapitel 4.2.2. Insbesondere zeigen unsere CO-Titrationsmessungen, daß in diesem Temperaturbereich glattes Wachstum von Kupfer auf Ni(111) erreicht wird. Als nächstes werden die Parameter des *'Cu-dreidimensional'*- und des *'Cu-Legierung'*-Peaks bestimmt. Dazu fittet man die Cu $2p_{3/2}$-Spektren der bis 100 K und der bis 1000 K getemperten Schicht jeweils mit zwei Peakbeiträgen: Ein Peak besitzt die konstant zu haltenden Parameter des *'Cu-oberste Lage'*-Peaks, während Position und Halbwertbreite des zweiten Peaks frei variieren. In einem ersten Durchlauf werden dabei als konstante Parameter für 'Asymmetrie' und 'Lorentz-Gauß-Verhältnis' des zweiten Peaks die Werte des *'Cu-oberste Lage'*-Beitrags eingesetzt. Bei einem zweiten Durchlauf läßt man diese variieren, während die zuvor bestimmten Werte für die Position und Halbwertbreite konstant gehalten werden. Bei der bis 100 K getemperten Schicht kann Legierungsbildung ausgeschlossen werden, so daß der zweite Peak dem *'Cu-dreidimensional'*-Beitrag zuzuordnen ist. Dagegen sind nach Tempern bis 1000 K mit Sicherheit keine dreidimensionalen Kupferinseln vorhanden; der zweite Peak stammt in diesem Fall von legierten Kupferatomen. Damit erhält man die in Tab. 4.3 zusammengestellten Parametersätze für die drei Cu $2p_{3/2}$-Beiträge. Mit diesen kostant gehaltenen Parametern werden schließlich alle Cu $2p_{3/2}$-Spektren mit drei

Peakparameter	**Position**	**FWHM**	**Lorentz / Gauß-Verh.**	**Asymmetrieanteil**
Cu-dreidimensional	932.63 eV	1.01 eV	0.34	0.20
Cu-oberste Lage	932.32 eV	0.82 eV	0.22	0.14
Cu-Legierung	932.11 eV	0.74 eV	0.41	0.08

Tabelle 4.3: *Konstant gehaltene Parameter der drei Peakbeiträge beim Fit der Cu $2p_{3/2}$-Spektren von 0.8 ML Cu / Ni(111).*

Peaks gefittet. Die Resultate sind in Abb. 4.5 dargestellt; Abb. 4.6 zeigt zur Verdeutlichung XPS-Spektren und Fitergebnisse zu drei signifikanten Temperaturen (100 K, 800 K, 1000 K). Um die Stabilität der Parameterwerte und die Abhängigkeit der Intensitäten von kleinen Para-

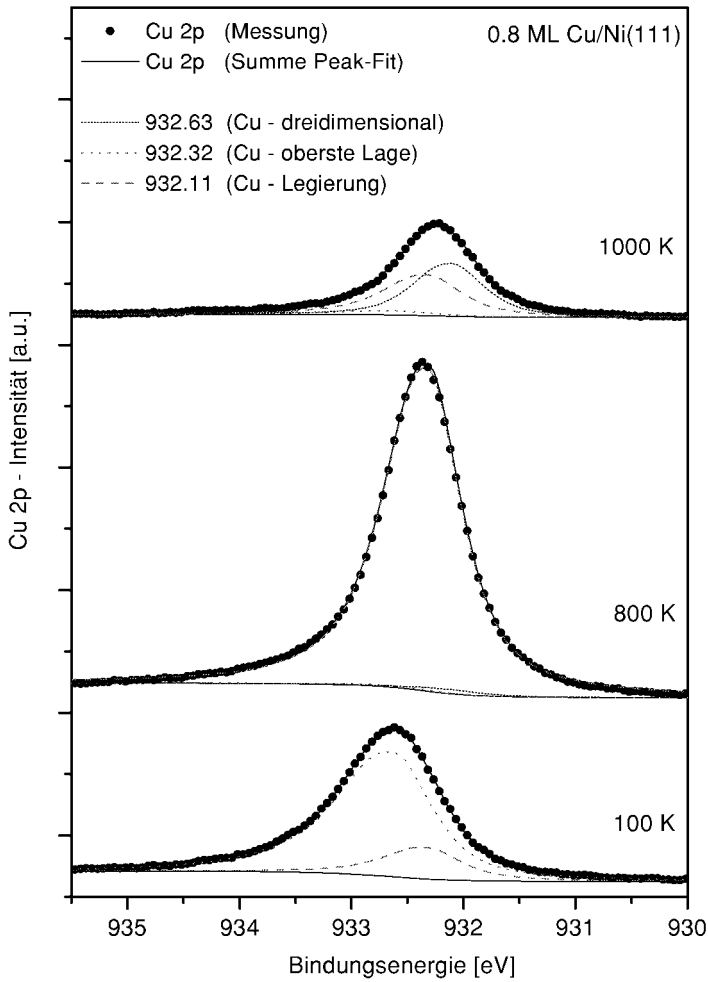


Abbildung 4.6: *Cu $2p_{3/2}$ XPS an 0.8 ML Cu / Ni(111): 3 verschiedene Temperschritte (100 K, 700 K, 1000 K). Fitergebnisse mit 3 Peakanteilen sind durch Linien, Meßdaten durch Punkte dargestellt. Die Messungen wurden bei einer Paßenenergie von 150 eV aufgenommen. Detektion unter $\vartheta = 65°$ bezüglich der Oberflächennormalen.*

meteränderungen zu testen, läßt man abwechselnd jeweils einen Parameter (z. B. Peakposition) bei allen drei Peakanteilen variieren. Es zeigt sich dabei, daß sowohl die Parameter als auch die Intensitäten geringen Schwankungen unterliegen (hier nicht dargestellt); die Fit-Prozedur ist somit ausreichend stabil. Als maximaler Fehler bei der Intensitätsbestimmung der einzelnen Peakbeiträge durch die beschriebene Fitprozedur können 10 % angegeben werden.

Die Peakposition des *'Cu-dreidimensional'*-Beitrags bei 932.63 eV stimmt exakt mit derjenigen von kondensierten Kupfer-Multilagen (Differenzspektren in Abb. 4.4b) überein. Ähnlich wie in Multilagenschichten sind die Kupferatome in eine dreidimensionale Matrix eingebettet. Dies ist ein Zeichen für die hohe Qualität der Fitergebnisse. Die Halbwertbreite des *'Cu-dreidimensional'*-Peaks ist jedoch mit 1.01 eV deutlich größer als die von Kupfer-Multilagen. Berücksichtigt man, daß die Cu $2p_{3/2}$-Spektren der getemperten Serie mit einer Paßenergie von 150 eV aufgenommen wurden, die der Kupfer-Multilagen in Abb. 4.4 dagegen mit 75 eV, so würde man für den *'Cu-dreidimensional'*-Peak eine Halbwertbreite von 0.71 eV erwarten[3]. Die durch die Fit-Prozedur bestimmte Halbwertbreite von 1.01 eV ist um 0.30 eV größer. Es wurde eine weitere Serie von Peakfits mit der konstanten Halbwertbreite des *'Cu-dreidimensional'*-Peaks von 0.71 eV durchgeführt. Dies führt jedoch zu sehr schlechten Ergebnissen für die zu niedrigen Temperaturen gehörenden Spektren. Beispielhaft sind die Peakfit-Resultate der zu 100 K getemperten Schicht in Abb. 4.7 dargestellt. Eine mögliche Erklärung für die größere Halbwertbreite besteht darin, daß sich der *'Cu-dreidimensional'*-Peak aus mehreren Komponenten zusammensetzt. Da die Größe der dreidimensionalen Kupferinseln einer statistischen Streuung unterliegt, sind leichte Variationen der chemischen Umgebung im Inneren der Inseln sehr wahrscheinlich. Der *'Cu-Legierung'*-Peak zeigt mit 0.74 eV eine etwas kleinere Halbwertbreite als der *'Cu-oberste Lage'*-Peak mit 0.82 eV (Tab. 4.3). Dies ist charakteristisch für legierte Metallatome und wurde bereits bei zahlreichen Legierungssystemen beobachtet (siehe beispielsweise [7]).

In Abb. 4.8 sind die Ergebnisse der Cu $2p_{3/2}$-Fits quantitativ dargestellt. Abb. 4.8a zeigt die *absoluten* Peakintensitäten, zusammen mit der Cu $2p_{3/2}$-Gesamtintensität; in Abb. 4.8b sind die *relativen* Intensitäten der drei Kupferspezies aufgetragen. Bei tiefen Temperaturen (100 K) dominiert der *'Cu-dreidimensional'*-Peak, bei mittleren Temperaturen (800 K) wird das Gesamtspektrum am besten durch den *'Cu-oberste Lage'*-Peak beschrieben, bei hohen Temperaturen (1000 K) stammt der größte Beitrag vom *'Cu-Legierung'*-Peak. Der *'Cu-oberste Lage'*-Peak, der nicht legierten Kupferatomen in der obersten Lage zugeordnet wird, erreicht seinen Maximalwert bei 800 K und liegt im Bereich von 700 K bis 800 K bei über 90 % (siehe Abb. 4.8b). Der *'Cu-dreidimensional'*-Peak stammt von Kupferatomen in dreidimensionalen Clustern. Seine Intensität nimmt mit steigender Temperatur ab, bis sie bei $\sim$ 800 K verschwindet. Dabei ist

[3]Die Cu $2p_{3/2}$-Spektren von Kupfer-Multilagen besitzen bei einer Paßenergie von 75 eV eine Halbwertbreite von 0.63 eV (Abb. 4.4). Bei einer Paßenergie von 150 eV nimmt die Halbwertbreite um ca. 0.08 eV zu. Dieser Wert wurde in einer Eichmessung ermittelt.

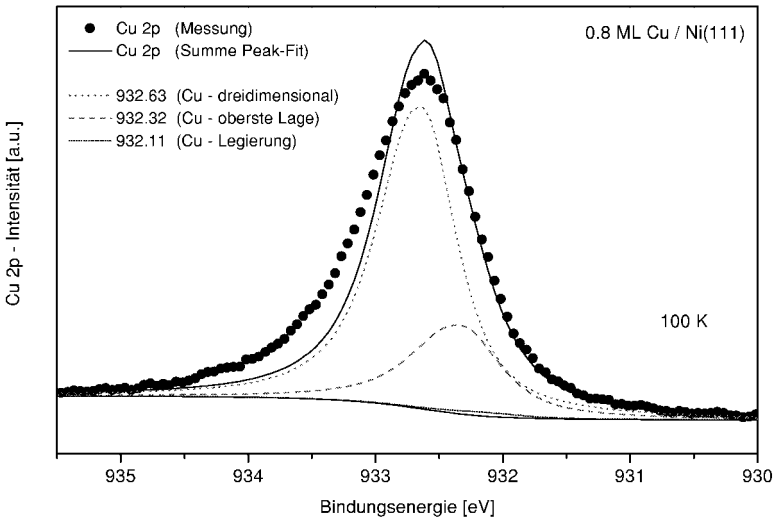


Abbildung 4.7: *Cu $2p_{3/2}$ XPS an 0.8 ML Cu / Ni(111), getempert bis 100 K. Fitergebnisse mit 3 Peakanteilen sind durch Linien, Meßdaten durch Punkte dargestellt. Peakfit mit konstanter Halbwertbreite des 'Cu-dreidimensional'-Peaks von 0.71 eV. Die Messung wurde bei einer Paßenenergie von 150 eV aufgenommen. Detektion unter $\vartheta = 65°$ bezüglich der Oberflächennormalen.*

zu beachten, daß das Photoemissionssignal von Atomen im Inneren der Cluster gedämpft wird. Dies führt zu einer Unterschätzung des *'Cu-dreidimensional'*-Anteils im Vergleich zum *'Cu-oberste Lage'*-Peak. Der *'Cu-Legierung'*-Peak zeigt ein gegensätzliches Verhalten: Er beginnt ab einer Temperatur von $\sim$ 800 K signifikant zu wachsen. Seine relative Peakintensität zeigt dabei einen mehr als linearen Anstieg. Bei dreidimensionaler Legierungsbildung wird dieser Anteil ebenfalls durch das Experiment unterschätzt: das Signal von Kupferatomen, die ins Innere des Kristalls diffundiert sind, wird durch die darüber liegenden Nickelschichten gedämpft.

Die Cu $2p_{3/2}$-Gesamtintensität ($\diamond$, Abb. 4.6a) nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich zu, bis sie bei $\sim$ 800 K ihren Maximalwert erreicht. Durch schrittweise Erhöhung der Temperatur werden immer mehr dreidimensionale Kupfercluster in zweidimensionale Inseln umgewandelt. Der Intensitätsanstieg ist durch Dämpfungseffekte an Clustern zu erklären, die bei glatten Schichten nicht auftreten. Für Temperaturen oberhalb 800 K nimmt das Cu $2p_{3/2}$-Signal rapide ab. Dies kann durch fortschreitende Bildung einer Cu-Ni-Volumenlegierung erklärt werden. Bei derart hohen Temperaturen ist die vertikale Beweglichkeit der Kupferatome

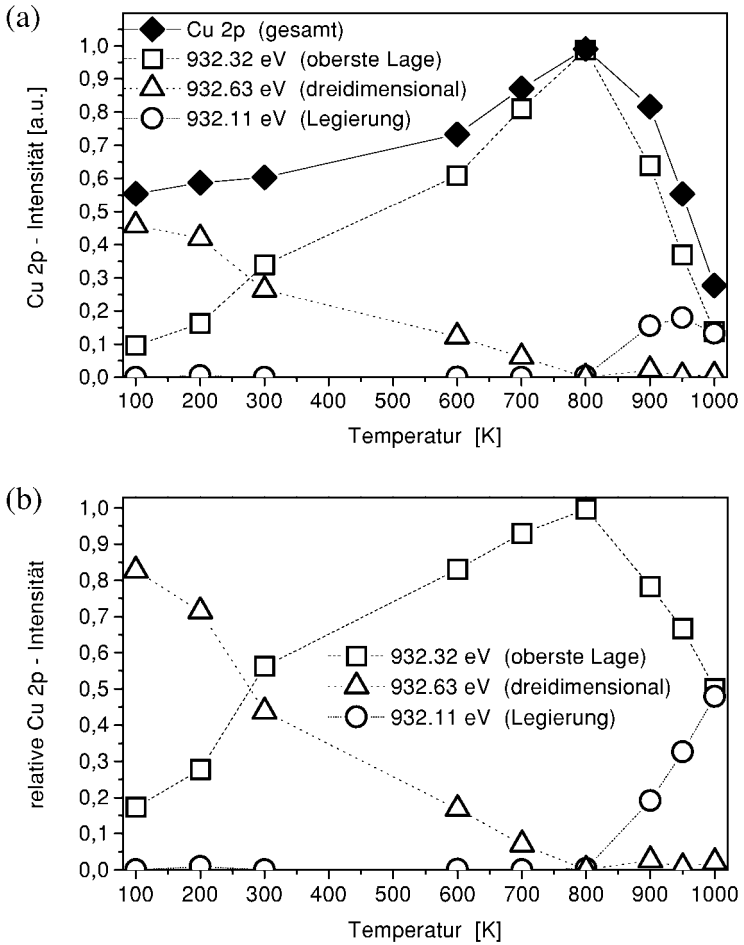


Abbildung 4.8: *Cu $2p_{3/2}$ XPS an 0.8 ML Cu / Ni(111): Peakfit-Ergebnisse der Spektren aus Abb. 4.5; (a) absolute Peakintensitäten, (b) relative Intensitäten (I/I_{gesamt})*

genügend groß, um deren Diffusion tief in den Nickelkristall hinein zu erlauben. Die emittierten Cu $2p_{3/2}$-Elektronen werden durch die darüber liegenden Nickellagen so stark gedämpft, daß das Gesamtsignal nach Tempern zu 1000 K auf 28 % des Maximalwerts (bei 800 K) sinkt. Die mittlere freie Weglänge, λ, der Cu $2p_{3/2}$-Photoelektronen (kinetische Energie: 554 eV) beträgt im Nickelkristall nach Tanuma et al. [71] 9.8 Å. Befänden sich alle Kupferatome in der glei-

chen Tiefe z, senkrecht von der Kristalloberfläche gemessen, würde man für z einen Wert von $z = -ln(0.28) \cdot \lambda \cdot cos(65) = 5.2$ Å erhalten. Dies entspricht bei einem Ni(111)-Lagenabstand von 2.03 Å einer Tiefe von 2.5 Atomlagen. Dabei wurde das exponentielle Dämpfungsgesetz und die Detektionsrichtung von $\vartheta = 65°$ bezüglich der Oberflächennormalen berücksichtigt. Die viel realistischere Annahme einer statistischen, thermischen Diffusionsbewegung der Kupferatome im Nickelkristall bedeutet, daß neben der exponentiellen Dämpfung der Cu $2p_{3/2}$-Photoelektronen die exponentielle Tiefenverteilung der Kupferatome beachtet werden muß. Die auf den Wert 1 normierte Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Kupferatom in der Tiefe z befindet, ist dann durch

$$w(z) = \frac{1}{d} \cdot e^{-\frac{z}{d}}$$

gegeben. Dabei bezeichnet d die zu bestimmende *mittlere Diffusionslänge* der Kupferatome. Die Cu $2p_{3/2}$-Gesamtintensität berechnet man durch Integration des mit der Wahrscheinlichkeitsfunktion $w(z)$ gewichteten Dämpfungsfaktors, $exp(-\frac{z}{\lambda \cdot cos(\vartheta)})$, über alle Kristalltiefen $z \geq 0$. Die auf den ungedämpften Wert I_0 normierte Intensität ergibt sich zu

$$\frac{I_{ges}}{I_0} = \int_{z=0}^{\infty} w(z) \cdot e^{-\frac{z}{\lambda \cdot cos(\vartheta)}} dz = \frac{1}{d} \int_{z=0}^{\infty} e^{-(\frac{1}{d} + \frac{1}{\lambda \cdot cos(\vartheta)}) \cdot z} dz = \frac{1}{1 + \frac{d}{\lambda \cdot cos(\vartheta)}}$$

Dies läßt sich umformen zu

$$d = \lambda \cdot cos(\vartheta) \cdot (\frac{1}{I_{ges}/I_0} - 1)$$

Mit $\vartheta = 65°$, $\lambda = 9.8$ Å und $I_{ges}/I_0 = 0.28$ erhält man für die *mittlere Diffusionslänge* $d = 10.6$ Å. Dies entspricht 5.2 Atomlagen.

Es soll erwähnt werden, daß sich zunächst eine zweidimensionale *Cu-Ni-Oberflächenlegierung* ausbildet. Ursache hierfür ist eine erhöhte Mobilität von Kupfer- und Nickelatomen in der obersten Atomlage des Kristalls. Dadurch können Nickelatome in zusammenhängende Kupferbereiche hineindiffundieren (und umgekehrt) und die lokale Umgebung von Kupferatomen verändern. Erst bei höheren Temperaturen diffundieren Kupferartome auch ins Kristallinnere und bilden eine dreidimensionale Volumenlegierung (siehe hierzu [41,59]). Moleküldynamik-Simulationsrechnungen von Raeker et al. [59] zeigen, daß Oberflächenlegierungen beim inversen System Ni / Cu(111) fast ausnahmslos von Stufenkanten oder anderen Oberflächendefekten ausgehen. Dies ist typisch für Legierungsbildung auf (hexagonal) dicht gepackten, geschlossenen Oberflächen, die keine Korrugation aufweisen[4]. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen die grundlegenden Arbeiten von Schwoebel et al. [72] und Ehrlich et al. [73]: An Stufenkanten bildet sich im allgemeinen eine hohe Potentialbarrierre ('Schwoebel-Barrierre') aus, an der auf der Oberfläche diffundierende Atome reflektiert werden. Statt über die Stufe hinwegzudiffundieren, werden diese Atome in der Regel in die oberste Lage eingebaut; dadurch verschiebt sich

[4] 'Keine Korrugation' bedeutet, daß sich alle Atome der Oberfläche auf gleicher Höhe befinden.

die Stufenkante. Bei heterogenen Metallschichtsystemen ist dies gleichbedeutend mit zweidimensionaler Legierungsbildung.

Eine solche Oberflächenlegierung ist in Abb. 4.9 skizziert. Die Kupferatome befinden sich

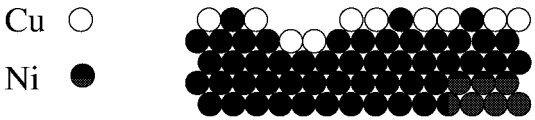


Abbildung 4.9: *Schematische Darstellung einer Oberflächenlegierung.*

zwar noch in der obersten Lage, einige von ihnen besitzen jedoch Nickelatome als Nachbarn. Streng betrachtet müßte für an der Oberfläche legierte Kupferatome ein weiterer Peakbeiträge berücksichtigt werden. Im Vergleich zur Volumenlegierung weist diese Spezies nämlich unterschiedliche Nickel-Koordinationszahlen auf: Kupferatome in Volumenlegierungen besitzen 12, solche in reinen Oberflächenlegierungen dagegen höchstens 9 nächste Nickel-Nachbarn. Da wir keine Aussage über die Cu $2p_{3/2}$-Bindungsenergie von in der Oberfläche legierten Kupferatomen treffen können, wurden die Fits stets nur mit einem Legierungs-Peak bei 932.11 eV durchgeführt. Daß dieses Vorgehen sinnvoll ist, sieht man daran, daß man für alle Temperaturen ungefähr die gleichen Fitparameter (Peakposition und Halbwertbreite) des *'Cu-Legierung'*-Peaks findet: Erlaubt man beispielsweise die Variation seiner Halbwertbreite während der Fit-Prozedur, so ergeben sich über den gesamten Temperaturbereich Werte zwischen 0.74 eV und 0.77 eV. Bei zwei verschiedenen Peakbeiträgen würde man eine deutliche Zunahme der Halbwertbreite unterhalb 1000 K erwarten.

Zusammenfassend ergibt die Analyse des Cu $2p_{3/2}$-Niveaus von 0.8 ML Cu / Ni(111) bei verschiedenen Temperschritten, daß eine glatte Kupferschicht durch Tempern bis 800 K hergestellt werden kann. Dies ist in guter Übereinstimmung mit unseren CO TPD-Messungen aus Kapitel 4.2.2. Die Auftragung der *'Cu-oberste Lage'*-Peakintensität im Verhältnis zur Cu $2p_{3/2}$-Gesamtintensität in Abb. 4.8b läßt einen relativ *flachen Anstieg* unterhalb von 800 K erkennen. Im Bereich zwischen 600 K und 800 K werden nur noch wenige dreidimensionale Inseln in glatte, zweidimensionale Bereiche konvertiert. Dagegen zeigt das *'Cu-oberste Lage'*-Signal bei Temperaturen oberhalb 800 K einen *steilen Abfall*. Der Grad der Cu-Ni-Legierungsbildung schreitet in diesem Temperaturbereich sehr rasch voran. Bei der Herstellung einer möglichst glatten, pseudomorphen Kupfer-Monolage muß daher unbedingt eine zu hohe Temperatur vermieden werden. Deshalb erscheint auch aufgrund der Cu $2p_{3/2}$-Analyse eine Temperatur zwischen 700 K und 800 K als guter Kompromiß. Man nimmt damit zwar einen kleinen Anteil (< 10 %) von nicht vollständig aufgelösten dreidimensionalen Kupferinseln in Kauf, verhindert aber signifikante Cu-Ni-Legierungsbildung durch zu hohe Temperaturen.

4.2.3 Bedeckungseichung von Kupfer auf Ni(111)

CO TPD-Messungen

Abb. 4.10 zeigt eine Serie von CO TPD-Spektren von verschiedenen Kupferbedeckungen auf der Ni(111)-Oberfläche. Dabei wurde die Kupfermenge im Bereich von 0.0 bis 1.9 Monolagen (ML) variiert (Kalibrierung s. u.). Um *glatte Kupferlagen* herzustellen, wurden sämtliche Schichten bis 700 K getempert. Dabei sind die aus Kapitel 4.2.2 gewonnenen Erkenntnisse zur Temperaturabhängigkeit des Wachstums berücksichtigt. Eine zweite Serie von Kupferschichten wurde durch Aufdampfen äquivalenter Cu-Mengen auf einen mit Benzol-Multilagen (ca. 1.2 ML) vorbedeckten Nickelkristall präpariert. Auch diese Schichten wurden anschließend bis 700 K getempert, was zu fast vollständiger Desorption des Benzols und dessen dissoziierter Fragmente führt. Mit dieser Methode wurden ebenfalls zweidimensional glatte Kupferschichten hergestellt. Die zugehörigen CO TPD-Spektren sind in Abb. 4.11 dargestellt. Sie unterscheiden sich kaum von der in Abb. 4.10 gezeigten Serie (Präparation ohne Benzol). Der Einfluß molekularer Benzol-Vorbedeckungen auf das Wachstum der Kupferschichten wird noch ausführlich in Kapitel 4.2.4 untersucht. In diesem Abschnitt sollen nur die zur Kupferbedeckungs-Titration benötigten CO TPD-Daten betrachtet werden. Die Ergebnisse einer quantitativen Analyse der TPD-Messungen von Abb. 4.10 (Präparation ohne Benzol-Vorbedeckung) und Abb. 4.11 (Präparation mit Benzol-Vorbedeckung) sind in Abb. 4.12a und Abb. 4.12b dargestellt. Dazu wurden die Teilflächen (Integrale) der TPD-Spektren in verschiedenen Temperaturbereichen bestimmt: CO-Desorption bei Temperaturen unterhalb von 220 K kann auf *Kupferflächen* adsorbierten Molekülen zugeschrieben werden. Desorption oberhalb 300 K stammt von CO-Molekülen auf *freien Nickeloberflächen*. Das CO-Signal zwischen 220 K und 300 K resultiert von *gemischten Cu-Ni-Adsorptionsplätzen*. Über derartige Plätze, auf denen das CO-Molekül Kontakt zu beiden Atomspezies hat, wird auch von Garfunkel et al. berichtet [43]. Ein hoher Anteil von Cu-Ni-Adsorptionsplätzen erschwert die CO-Titration, da CO-Desorption von diesen Plätzen (zwischen 220 K und 300 K) nicht eindeutig Nickel- oder Kupferatomen zugeordnet werden kann. Allerdings ist dieser Anteil nach Tempern bis 700 K relativ klein ($\sim$ 10 %). Zum einen weisen diese Schichten nur einen geringen Anteil von Oberflächen-legierten Kupferatomen auf (Kapitel 4.2.2); andererseits besitzen die bis 700 K getemperten Schichten ausgedehnte zweidimensionale Kupferinseln, was auch durch ARUPS-Messungen bestätigt werden konnte (Kapitel 6).

Zur Cu-Bedeckungseichung wurden die TPD-Daten folgendermaßen dargestellt: Die Titrationsplots in Abb. 4.12 stellen die Menge von CO-Molekülen, die von Nickel-beeinflußten Adsorptionsplätzen desorbieren ($T_{Des.} > 220K$), relativ zur gesamten CO-Desorption von der reinen Ni(111)-Oberfläche dar. Bei Desorptionstemperaturen oberhalb 220 K stammt das CO-Signal hauptsächlich von Kupfer-freien Plätzen.

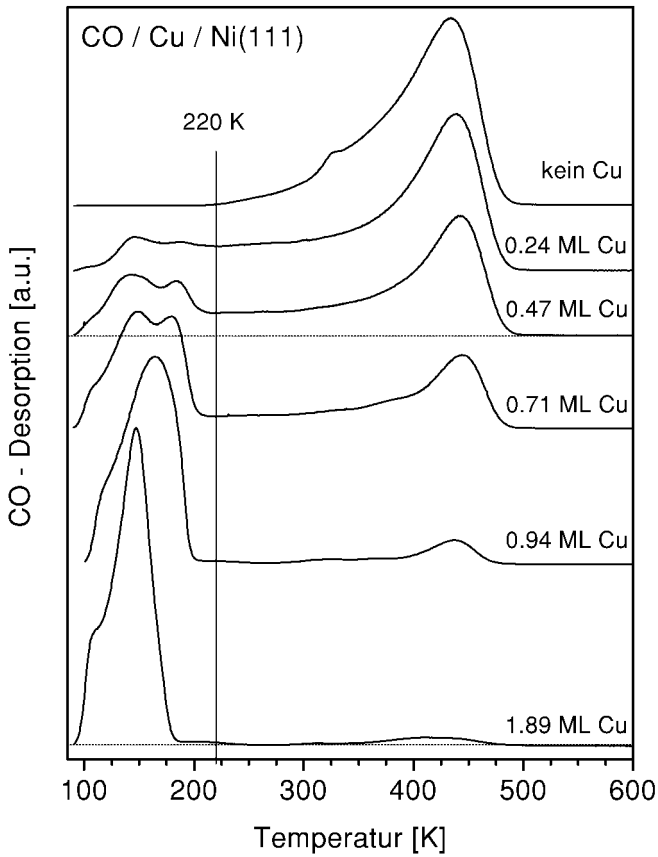


Abbildung 4.10: *CO TPD-Spektren von glatten Cu-Schichten auf Ni(111) zur Cu-Bedeckungseichung (Heizrate: 5 K / sec); Sämtliche Schichten wurden bis 700 K getempert.*

Der Titrationsplot der *mit Benzolvorbedeckungen* präparierten Kupferschichten (Abb. 4.12b) zeigt einen annähernd linearen Verlauf mit der Kupferbedeckung, angedeutet durch die gestrichelte Linie. Der Abschluß der ersten Monolage (1.0 ML) läßt sich ablesen, indem man den Schnittpunkt der linearen Titrationskurven mit dem Sättigungswert bei hohen Bedeckungen (horizontale Linie) bestimmt und auf die x-Achse (Cu-Bedeckung) projiziert. Zusätzlich sind die Geraden minimaler und maximaler Steigung (durchgezogene Linien) eingezeichnet. Daraus läßt sich der maximale (relative) Fehler der Kupfer-Bedeckungseichung zu $\pm$ 10 % be-

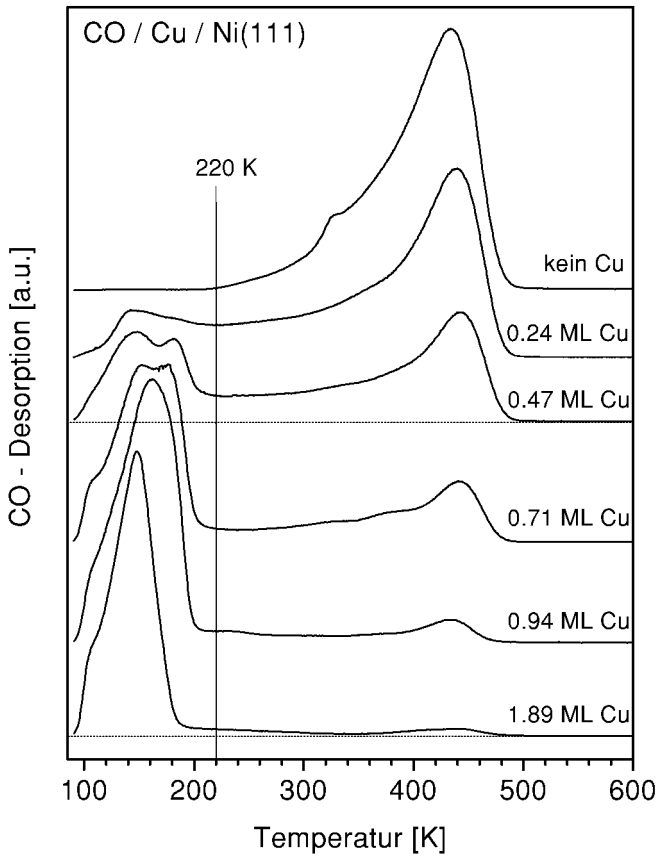


Abbildung 4.11: *CO TPD-Spektren von glatten Cu-Schichten auf Ni(111) zur Cu-Bedeckungseichung (Heizrate: 5 K / sec); Kupfer wurde jeweils auf eine Benzol-Vorbedeckung von ca. 1.2 ML aufgedampft und bis 700 K getempert.*

stimmen. Das kleine Signal bei Desorptionstemperaturen oberhalb 220 K, welches auch bei großen Kupfermengen ($\gg$ 2 ML) nicht verschwindet, kann CO-Desorption von Seitenflächen des Kristalls zugeschrieben werden; diese wurden nicht mit Cu bedampft. Auch bei der *ohne Benzolvorbedeckungen* hergestellten Serie von Cu-Schichten liefern beide Titrationsplots (□, △) ein übereinstimmendes Resultat zur Kupfermengen-Kalibrierung (Abb. 4.12a). Die Titrationskurve der *ohne Benzolvorbedeckungen* hergestellten Serie von Cu-Schichten zeigt etwas

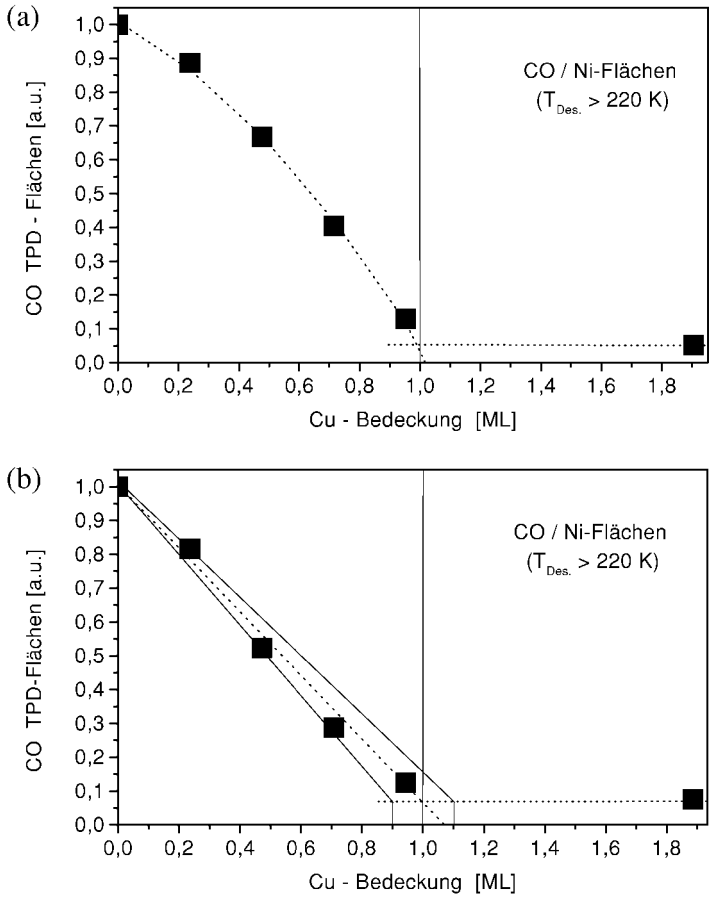


Abbildung 4.12: *Auftragung der CO TPD-Flächen in Abhängigkeit von der Cu-Bedeckung; Cu-Schichten wurden bis 700 K getempert; verschiedene Cu-Bedeckungen wurden durch Variation der Aufdampfzeit hergestellt (konstante Aufdampfrate: 0.3 ML / min); (a) ohne Benzol-Vorbedeckung (Serie von Abb. 4.10); (b) ca. 1.2 ML Benzol-Vorbedeckung (Serie von Abb. 4.11); durchgezogene Linien zur Fehlerabschätzung.*

größere Abweichungen von dem im Idealfall linearen Verlauf: für Bedeckungen unter einer Monolage ist das CO-Signal von Cu-Fächen kleiner, das von Ni-Flächen größer als bei Serie (b). Das bedeutet, daß ein höherer Anteil von CO-Molekülen auf Ni-beeinflußten Adsorptions-

plätzen haftet. Dies sind entweder Ni(111)- oder gemischte Cu-Ni-Plätze. Die Abweichungen erreichen ihr Maximum bei Bedeckungen von $\sim$ 0.5 ML. Zur weiteren Interpretation dieses Verhaltens sei auf Kapitel 4.2.4 verwiesen. Bei Kupfermengen von $\sim$ 1.0 ML liefert die CO-Titration bei (a) und (b) das gleiche Ergebnis, d. h. hinsichtlich der Mengenkalibrierung einer Monolage Kupfer führen beide Präparationsmethoden zum gleichen Ergebnis.

Die hier verwendete Präparationsprozedur erwies sich als sehr verläßlich: Bei unveränderten Verdampfer-Parametern waren die Ergebnisse verschiedener Serien zur Kalibrierung der Kupfermenge sehr gut reproduzierbar. Schließlich sollte noch erwähnt werden, daß die Kupferbedeckung auch durch Auswertung der auf Kupferflächen adsorbierten CO-Moleküle kalibriert werden kann. Bei den hier vorgestellten CO TPD-Serien unterlag die CO-Adsorptionstemperatur bei verschiedenen Experimenten allerdings Schwankungen im Bereich zwischen 80 K und 100 K. In diesem Bereich ist die CO-Bedeckung auf Kupferflächen stark von der Adsorptionstemperatur abhängig (siehe auch Kapitel 4.2.3), die auf Nickelflächen dagegen nicht. Deshalb wurde zur Cu-Bedeckungseichung nur die auf Nickelflächen adsorbierte CO-Menge herangezogen.

O 1s XPS-Messungen von CO / Cu / Ni(111)

Ergänzend zu den TPD-Messungen wurden auch XPS-Messungen von adsorbiertem CO zur Kupferbedeckungseichung von Cu / Ni(111)-Schichten aufgenommen. Die Kupferschichten wurden bis 800 K getempert, die Kupfermenge im Bereich von 0.0 bis 1.6 Monolagen variiert. O 1s-Spektren von adsorbiertem CO wurden jeweils nach Adsorption bei 100 K und nach Tempern bis 220 K gemessen. Bei einer Probentemperatur von 100 K adsorbiert CO sowohl auf Kupfer- als auch auf Nickelflächen; nach Tempern bis 220 K bleiben nur CO-Moleküle mit Kontakt zu Nickelatomen auf der Oberfläche zurück. Eine solche Serie von CO XPS-Spektren für verschiedene Kupferbedeckungen ist in Abb. 4.13 dargestellt. Es ist leicht zu erkennen, daß der O 1s-Peak aus zwei Komponenten besteht: Der Anteil bei einer Bindungsenergie von 530.9 eV kann CO-Molekülen zugewiesen werden, die auf mehrfach koordinierten Nickelplätzen adsorbiert sind. Die zweite Komponente bei 532.1 eV entspricht CO-Molekülen, die direkt über Nickelatomen ('on top') sitzen. Das Adsorptionsverhalten von CO auf Ni(111)-Flächen wurde bereits eingehend in unserer Arbeitsgruppe untersucht [35,62]. Hinsichtlich der Cu-Bedeckungseichung ist lediglich die O 1s-Gesamtintensität von Bedeutung. Zur Bestimmung der auf Kupferflächen adsorbierten CO-Mengen wurden O 1s-Spektren nach Heizen auf 220 K aufgenommen und von den entsprechenden Daten bei 100 K subtrahiert. Diese Differenzspektren sind in Abb. 4.14 dargestellt. Wieder erkennt man zwei Zustände, bei 533.3 eV und 531.5 eV, die von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen resultieren: Held et al. [62] weisen den Beitrag bei 533.3 eV CO-Molekülen auf großflächigen Kupferinseln zu, der Zustand bei 531.5 eV wird CO-Molekülen auf gemischen Cu-Ni-Adsorptionsplätzen zugeord-

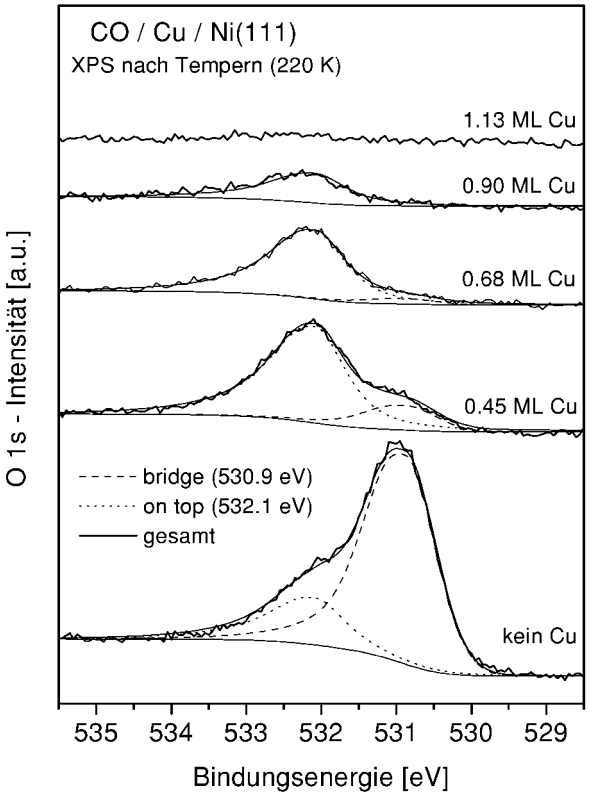


Abbildung 4.13: *Cu-Bedeckungseichung durch CO-Titration: O 1s-XPS nach Tempern bis 220 K (CO / Ni-Flächen). Peak-Fit mit zwei Komponenten, nach Abzug von Shirley-Untergrund. Die Kupferschichten wurden jeweils bis 800 K getempert. Detektion unter 65° bezüglich der Oberflächennormalen; Paßenergie: 150 eV.*

net. Zusätzlich beobachtet man eine breite und intensive Satellitenstruktur im Energiebereich von $\sim$ 534.5 eV bis $\sim$ 547 eV, die bei hohen Kupferbedeckungen (1.0 ML) ca. 60 % der O 1s-Gesamtintensität enthält. Da die Intensität dieses Satelliten schwer zu bestimmen ist[5], sind die Titrationsergebnisse für CO / Cu-Flächen mit einer größeren Unsicherheit behaftet als die für CO / Ni-Flächen.

[5] Auf die Schwierigkeiten bei quantitativen (O 1s) XPS-Analysen in Verbindung mit intensiven Satellitenstrukturen wird im Detail in [74] eingegangen.

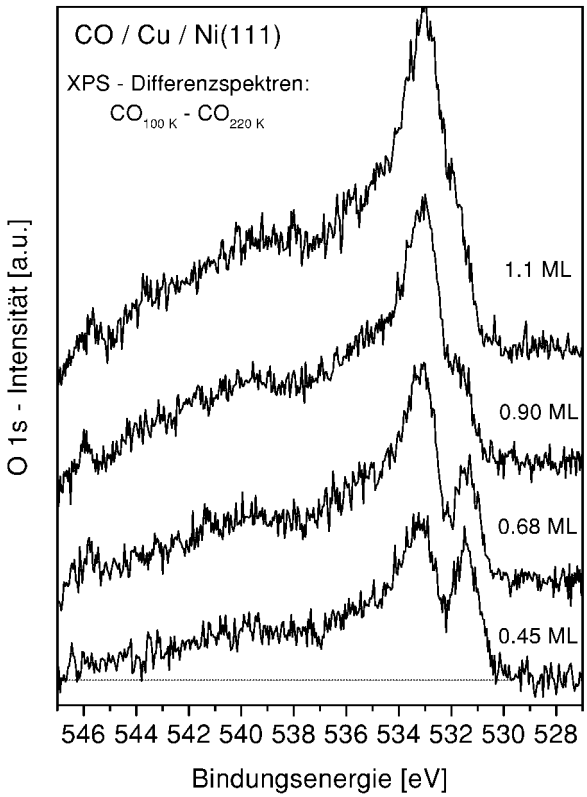


Abbildung 4.14: *Cu-Bedeckungseichung durch CO-Titration (CO / Cu-Flächen); O 1s XPS-Differenzspektren: XPS (100 K) – XPS (220 K). Zur Flächenbestimmung wurde ein linearer Untergrund subtrahiert, und die Spektren dann über den Bereich 529.5 - 547.0 eV integriert. Die Kupferschichten wurden jeweils bis 800 K getempert. Detektion unter 65° bezüglich der Oberflächennormalen; Paßenergie: 150 eV.*

Die zugehörigen Titrationskurven (□, △) sind in Abb. 4.15 dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die absoluten O 1s-Gesamtintensitäten, normiert auf den Wert für die CO-Sättigungsbedeckung auf Ni(111). Beide Kurven zeigen einen annähernd linearen Verlauf bis zu einer Cu-Bedeckung von 1.0 ML; sie ergeben einen übereinstimmenden Wert für eine Cu-Monolage (vertikale Linie). Bei der verläßlicheren Titrationskurve zu CO / Ni-Flächen (□) wurden die Geraden (durchgezogene Linien) zu einem relativen Fehler von $\pm$ 10 % eingezeichnet. Al-

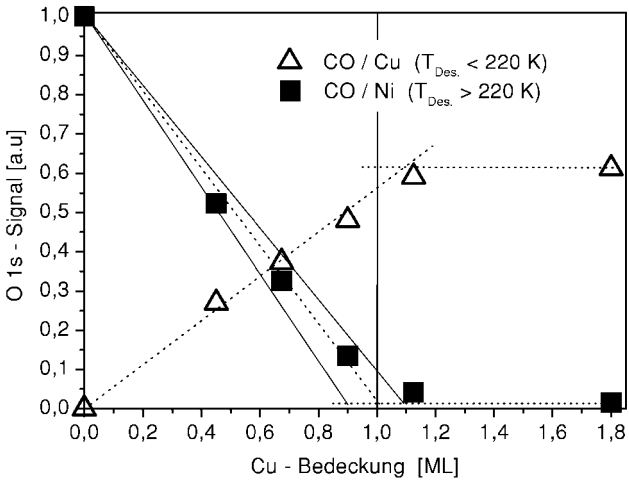


Abbildung 4.15: *Auftragung der CO XPS-Flächen in Abhängigkeit von der Cu-Bedeckung: CO / Ni-Flächen (Serie Abb. 4.13) und CO / Cu-Flächen (Serie Abb. 4.14). Cu-Schichten wurden bis 800 K getempert; verschiedene Cu-Bedeckungen wurden durch Variation der Aufdampfzeit hergestellt (konstante Aufdampfrate: 0.3 ML / min). Durchgezogene Linien dienen zur Fehlerabschätzung.*

le Datenpunkte liegen innerhalb der beiden Geraden. Es ist auffallend, daß das O 1s-Signal bei CO-Sättigung auf der vollständig mit Kupfer bedeckten Oberfläche (1.6 ML, horizontale Linie in Abb. 4.15) nur 60 % von demjenigen auf Ni(111) beträgt. Dies liegt zum einen an der unterschiedlichen Sättigungsbedeckung von CO auf Nickel- und Kupferflächen: Die Sättigungsbedeckung von CO auf Ni(111) beträgt $\theta_{CO} = 0.58$ [35,63], die von CO auf Cu(111) ist dagegen mit $\theta_{CO} \sim 0.50$ [45,67] um ca. 20% niedriger. Zum anderen betrug die Kristalltemperatur bei CO-Adsorption an der XPS-Apparatur stets 100 K. In diesem Temperaturbereich variiert die tatsächliche CO-Bedeckung auf Cu(111)-Flächen stark mit der Adsorptionstemperatur. CO-Sättigungsbedeckung wird erst bei Temperaturen von $\sim$ 80 K erreicht [67].

Cu $2p_{3/2}$ XPS-Messungen an CO / Cu / Ni(111)

Ergänzend zu den O 1s-Spektren wurden Cu $2p_{3/2}$ XPS-Messungen von CO-Sättigungsbedeckungen auf Cu / Ni(111)-Schichten aufgenommen. Die Kupferbedeckung wurde dabei von 0.1 bis 1.0 Monolagen variiert; glatte Schichten wurden durch Tempern bis 800 K präpariert.

Die entsprechenden Daten sind in Abb. 4.16 dargestellt und sollen den elektronischen Einfluß der CO-Moleküle auf die Cu-Atome demonstrieren. Zum Vergleich wird auch das XPS-

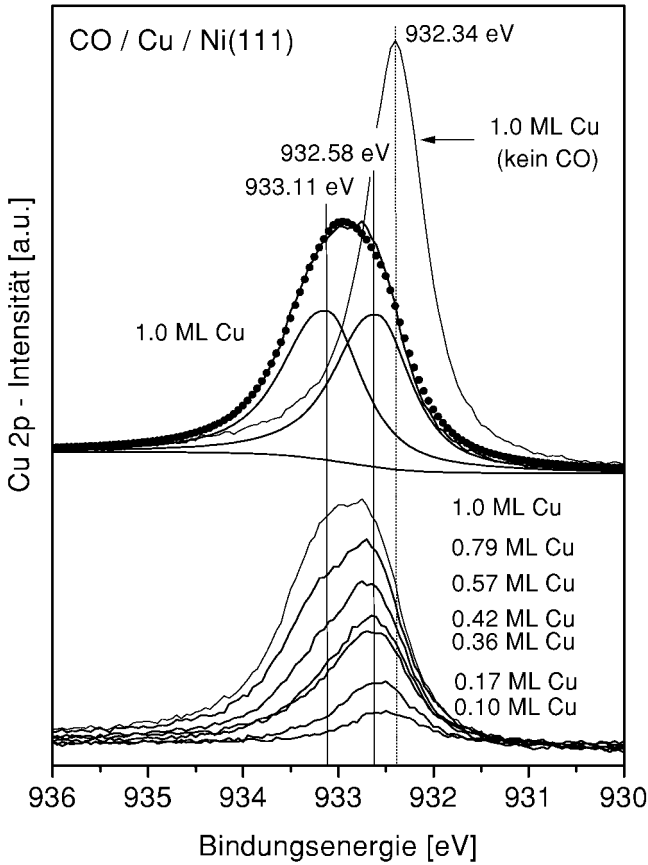


Abbildung 4.16: *Cu $2p_{3/2}$ XPS von CO-Sättigungsbedeckungen auf Cu / Ni(111)-Schichten. (Unten) Kupferbedeckungen von 0.1 bis 1.0 ML. (Oben) Meßdaten (Punkte) und Fitergebnisse zu CO / 1.0 ML Cu / Ni(111) mit zwei Peakanteilen (932.58 eV und 933.11 eV), sowie Referenzspektrum von 1.0 ML Cu / Ni(111) ohne CO. Die Spektren wurden mit einer Paßenergie von 75 eV aufgenommen. Detektion unter* 65° *bezüglich der Oberflächennormalen.*

Spektrum einer Monolage Kupfer ohne CO-Bedeckung gezeigt. Deren Cu $2p_{3/2}$-Zustand läßt sich durch einen einzigen Peak mit der Bindungsenergie 932.34 eV und einer Halbwertbreite

von 0.75 eV beschreiben (siehe Kapitel 4.2.2). Bei den CO-bedeckten Cu / Ni-Schichten beobachtet man hingegen zwei deutlich unterscheidbare Peakanteile bei höheren Bindungsenergien von 932.58 eV und 933.11 eV, mit Halbwertbreiten von 0.95 eV und 0.98 eV. Die zugehörigen Fit-Ergebnisse sind in Abb. 4.17 dargestellt[6].

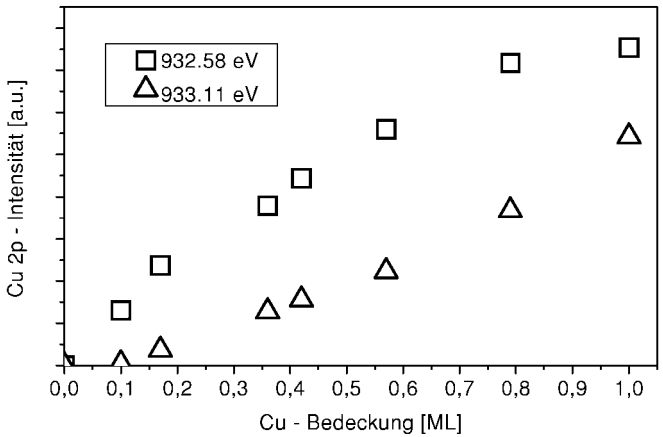


Abbildung 4.17: *Cu $2p_{3/2}$ XPS von CO-Sättigungsbedeckungen auf Cu / Ni(111)-Schichten: Peakfit-Ergebnisse zu Abb. 4.16 mit zwei Komponenten, bei 932.58 eV und 933.11 eV (Erklärung im Text).*

Bei sehr kleinen Kupferbedeckungen (< 0.2 ML) sieht man ausschließlich die Komponente bei 932.58 eV. In diesem Fall kann man von einem großen Anteil isolierter Kupferatome auf der Nickeloberfläche ausgehen. Aus der Literatur [42, 43] ist bekannt, daß CO bei kleinen Cu-Bedeckungen ($\ll$ 1.0 ML) bevorzugt auf gemischten Cu-Ni-Plätzen adsorbiert. Dies bestätigen auch unsere TPD-Messungen: sie zeigen starke Desorption im Bereich zwischen 220 K und 300 K (siehe Kapitel 4.2.2). Die Cu $2p_{3/2}$-Komponente bei 932.58 eV kann somit bei kleinen Kupferbedeckungen *gemischten CO-Adsorptionsplätzen* an Cu-Ni-Grenzflächen zugeschrieben werden. Der Anteil bei 932.11 eV beginnt oberhalb 0.2 ML Cu zu wachsen; er zeigt eine lineare Intensitätsabhängigkeit von der Kupferbedeckung. Tempern der Kupferschichten bis 800 K führt zu ausgedehnten zweidimensionalen Inseln (s. o). Deshalb kann diese Peakspezies Kupferatomen mit direktem Kontakt zu *'on top'* adsorbiertem CO zugeordnet werden. Dies geschieht in Anlehnung an die CO-Adsorption auf Cu(111): auf dieser Oberfläche werden zuerst 'on top'-Adsorptionsplätze besetzt. Der Anteil bei 932.58 eV übertrifft im gesamten

[6]Die Vorgehensweise beim Fitten der Spektren und der Bestimmung der Peakparameter ist dabei analog der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen.

Cu-Bedeckungsbereich von 0.0 bis 1.0 ML die Intensität der 'on top'-Spezies. Dieser Zustand kann bei höheren Bedeckungen (> 0.2 ML) nicht ausschließlich von CO auf Cu-Ni-Plätzen herrühren. Wir nehmen an [62], daß eine zweite Spezies von Atomen zu diesem Peak beiträgt: Kupferatome innerhalb ausgedehnter Inseln, die *keinen direkten Kontakt* zu adsorbiertem CO haben. Solche Kupferatome müssen wegen der großen Ausdehnung von CO-Molekülen im Vergleich zu Kupferatomen (Sättigungsbedeckung: $\theta_{CO} \sim 0.50$) existieren.

4.2.4 Bemerkungen zur CO-Titrationsmethode

Da wegen der Cu-Ni-Legierungsbildung keine Kupfer TPD-Messungen aufgenommen werden können, kalibrieren wir Kupferbedeckungen auf Ni(111) durch die CO-TPD Titrationsmethode. Unser experimenteller Aufbau erlaubt es, TPD-Spektren mit einem sehr hohen Signal / Rausch-Verhältnis (> 100) zu messen. Trotzdem muß eine quantitative Analyse von TPD-Flächen sehr vorsichtig durchgeführt werden; der Adsorptionsprozeß auf Metallschichtsystemen ist nämlich deutlich komplizierter als auf wohldefinierten Einkristalloberflächen.

Zunächst ist ein eventueller Einfluß des Sondenmoleküls CO auf die zu untersuchende Probenoberfläche auszuschließen. Eine adsorbatinduzierte Veränderung der Cu / Ni-Oberfläche scheint aus zwei Gründen unwahrscheinlich: (1) Bei mehreren nacheinander aufgenommenen CO-Desorptionsmessungen von der selben Cu / Ni-Schicht wurden keinerlei Veränderungen registriert. (2) Unsere Röntgen-Photoemissionsmessungen des Cu $2p_{3/2}$- und Ni $2p_{3/2}$-Rumpfniveaus zeigen vollkommene Übereinstimmung für unmittelbar nach der Schichtpräparation aufgenommene Spektren, und solche, die nach Adsorption und Desorption einer gesättigten CO-Bedeckung gemessen wurden.

Weiterhin muß sichergestellt sein, daß sich die Kupferschichten im Temperaturbereich der CO-Desorption, d. h. zwischen 100 K und 490 K, nicht umordnen. Eine Diffusion von Kupferatomen kann nämlich Desorption von CO-Molekülen bewirken, die von reinen Einkristalloberflächen erst bei höheren Temperaturen stattfinden würde. Das Desorptionssignal von Kupferflächen ist davon nur unwesentlich beeinflußt, da die Mobilität von Kupferatomen unterhalb 200 K relativ gering ist. Dies zeigen Cu $2p_{3/2}$ XPS-Messungen an einer sukzessive getemperten Cu / Ni-Schicht (siehe Kapitel 4.2.2). Geringfügige Änderungen der Peakbeiträge (*'Cu-dreidimensional'*, *'Cu-Oberste Lage'*) sind auch zwischen 100 K und 200 K feststellbar. Das Anwachsen des *'Cu-dreidimensional'* - zugunsten des *'Cu-Oberste Lage'*-Peakanteils (Abb. 4.8) kommt hauptsächlich durch Umwandlung von dreidimensionalen Clustern in glatte Kupferinseln zustande. Da die mittels CO-TPD untersuchten Kupferschichten zuvor bis 700 K getempert wurden, spielen solche Umordnungseffekte während der thermischen Desorption sicher keine Rolle mehr. Auf das CO-Desorptionssignal von Nickelflächen (220 K bis 490 K) könnte sich die Diffusion von Kupferatomen stärker auswirken. Das (kleine) Signal zwischen 220 K und

300 K, das gemischten Cu-Ni-Plätzen zugeordnet wurde, könnte teilweise von diffundierenden Kupferatomen resultieren. Das Ergebnis der TPD-Titrationskurve für CO / Nickelflächen bleibt davon jedoch unberührt, da es das Integral über den *gesamten* Desorptionsbereich von 220 K bis 490 K enthält. Somit sind die TPD-Titrationskurven – auch unter Berücksichtigung von Kupferdiffusion – physikalisch sinnvoll. Es soll noch erwähnt werden, daß Diffusionsprozesse von Kupfer bei unseren XPS-Titrationsmessungen prinzipiell keinen Einfluß haben, da in diesem Fall die CO-Bedeckung bei konstanter Meßtemperatur (100 K) bestimmt wurde.

Das Adsorptionsverhalten von CO auf Cu-Ni-Metallschichten ist deutlich komplizierter und weniger gut untersucht als auf Cu(111) und Ni(111). So ist beispielsweise nicht im Detail bekannt, wie CO auf isolierten Kupferatomen, auf kleinen Kupferinseln, oder an Inselrändern adsorbiert. In diesen Fällen werden auch gemischte Cu-Ni-Plätze besetzt; dies wurde bereits von Feng et al. [42] beobachtet und konnte durch unsere TPD- (Kapitel 4.2.2) und Cu $2p_{3/2}$ XPS-Messungen (Kapitel 4.2.3) an CO-bedeckten Oberflächen bestätigt werden. Der Anteil von Kupferatomen, die von solchen Cu-Ni-Grenzflächen desorbieren, hängt entscheidend von der Präparationsmethode der Kupferschichten ab. Die Titration der Kupferbedeckung mittels CO-Adsorption liefert daher keine guten Ergebnisse für Schichten, die bei kalten Probentemperaturen (z. B. 200 K) aufgedampft und nicht zu ausreichend hohen Temperaturen geheizt wurden. Diese enthalten zu viele dreidimensionale Cluster, kleine Inseln und isolierte Kupferatome. Die Titrationsmethode ist dagegen gut geeignet für die bis 700 K oder 800 K getemperten Metallschichten, die glatte, großflächige Kupferinseln besitzen. Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO auf diesen Kupferbereichen ist demjenigen auf der Cu(111)-Oberfläche ähnlich. Die lineare Bedeckungsabhängkeit der XPS- und TPD-Titrationskurven von adsorbiertem CO unterstützt sowohl die Annahme des zweidimensionalen Wachstums von Kupfer, als auch den Erfolg der Titrationsmethode. In diesen Fällen konnte die Kupfermenge mit einer *Genauigkeit von* $\pm$ *10 %* bestimmt werden. Die Abweichungen der Kurven vom im Idealfall linearen Verlauf können erklärt werden durch an Inselrändern adsorbierte CO-Moleküle, sowie die nie ganz perfekt gewachsenen Kupferinseln, auf denen die CO-Adsorption geringe Unterschiede im Vergleich zu Cu(111)-Oberflächen zeigt. Die etwas größere Abweichung bei den ohne Benzol-Vorbedeckung präparierten Kupferschichten (Abb. 4.12a) hat keine Auswirkungen auf das Titrationsergebnis. Die Unterschiede zum linearen Verlauf der Titrationskurve von Abb. 4.12b (mit Benzol-Vorbedeckung) treten nur bei Kupferbedeckungen kleiner einer Monolage auf; ab einer Monolage Kupfer liefern beide Methoden das gleiche Ergebnis.

Einfluß von Benzol-Vorbedeckungen auf das Wachstum von Cu / Ni(111)

Die geometrische Struktur einer Kupferschicht auf Ni(111) hängt sowohl von der Kupfermenge, als auch der Aufdampf- oder Heiztemperatur ab. Darüber hinaus stellt sich die interessante Frage, inwieweit *molekulare Vorbedeckungen* den Wachstumsprozeß beeinflussen können. Da-

zu wurden Experimente mit dicken Benzol-Vorbedeckungen durchgeführt. Benzol zeigt aufgrund des delokalisierten π-Ringsystems eine starke Wechselwirkung zu zahlreichen Metalloberflächen (zu Nickelflächen siehe beispielsweise [9]). Deshalb erscheint es lohnenswert, den Effekt dieses Moleküls auf metallische Wachstumsprozesse zu untersuchen. Für diese Experimente wurden Multilagen Benzol bei 80 K auf die Nickelprobe dosiert. Anschließend wurde eine Kupfermenge von 0.5 ML aufgedampft. Durch Tempern bis 700 K konnten sowohl Benzol als auch dessen molekulare Fragmente fast vollständig desorbiert werden[7]. Dies konnte nachgewiesen werden durch die bei 700 K verschwindenden C_6D_6- und D_2-Signale in den gleichzeitig aufgenommenen TPD-Messungen. Es muß erwähnt werden, daß bei Kupferbedeckungen zwischen 0.0 ML und 2.0 ML und einer Benzol-Vorbedeckung von 1.2 ML ein Anteil von ca. 40 % der Benzol-Sättigungsbedeckung auf Ni(111) ($\theta_{Benzol} = 0.143$) während des Heizprozesses dissoziiert. Heizen bis 700 K (Heizrate: 5 K / sec) bewirkt allerdings fast vollständige Diffusion des atomaren Kohlenstoffs ins Kristallvolumen: Der an der Oberfläche zurückbleibende Anteil ist kleiner als 5 %, bezogen auf die Gesamtmenge Kohlenstoff, die von dissoziiertem C_6D_6 in der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur auf Ni(111) resultiert. Diese Menge konnte durch XPS-Messungen des C 1s-Rumpfniveaus abgeschätzt werden. Das bedeutet, daß sich nach Tempern bis 700 K weniger als 0.02 ML atomarar Kohlenstoff auf der Oberfläche befinden.

Derart präparierte Kupferschichten wurden schließlich durch CO TPD-Messungen (siehe Kapitel 4.2.3) charakterisiert. Abb. 4.18 zeigt eine solche Serie für eine konstante Kupferbedeckung von 0.5 ML und Benzol-Vorbedeckungen zwischen 0.0 ML und 4.6 ML. Man erkennt die deutliche Abhängigkeit der Schichtqualität von der Benzolmenge: Erhöht man die Benzolbedeckung, so verringert sich das für freie Nickelflächen charakteristische CO-Desorptionssignal (Temperaturen > 300 K); gleichzeitig nimmt das Desorptionssignal für Temperaturen < 220 K (Desorption von Kupferflächen) zu. Im Vergleich zu einer ohne Benzol präparierten Kupferschicht verringern dicke Benzol-Vorbedeckungen (4.6 ML) die auf freien Nickelflächen adsorbierte CO-Menge ($T_{Des.} > 220$ K) um den Faktor 2.9; das CO-Desorptionssignal von Cu-Flächen nimmt dagegen um den Faktor 2.2 zu. Die entsprechenden Peakflächen (□, △) sind zusammen mit dem Desorptions-Gesamtsignal in Abb. 4.19a aufgetragen.

Das Verhältnis der Peakflächen ($\frac{\text{CO / Cu}}{\text{CO / Ni}}$, Abb. 4.19b) zeigt eine drastische Zunahme von 0.4 (kein Benzol) bis auf 2.3 (4.6 ML Benzol). Der stärkste Anstieg ist dabei zwischen Benzol-Vorbedeckungen von 1.7 ML und 2.3 ML zu verzeichnen. In diesem Bereich ändert sich auch deutlich die Form des CO Desorptionssignals von Kupferflächen: Kupferschichten, die mit kleinen Benzol-Vorbedeckungen (≤ 1.7 ML) präpariert wurden, zeigen zwei CO-Desorptionspeaks (bei ~ 145 K und ~ 180 K). Diese werden verschiedenen Adsorptionszuständen auf kleinen (s. u.) zweidimensionalen Kupferinseln zugeordnet. Bei großen Benzol-Vorbedeckungen ($\geq$ 2.3 ML) laufen beide Zustände zu einem einzigen Peak bei ~ 165 K zusammen. Dieser Zu-

[7]Dies gilt streng nur für Kupferbedeckungen < 1.0 ML; bei größeren Kupfermengen, z. B. 4 ML, ist die Benzoldesorption erst bei ~ 850 K abgeschlossen.

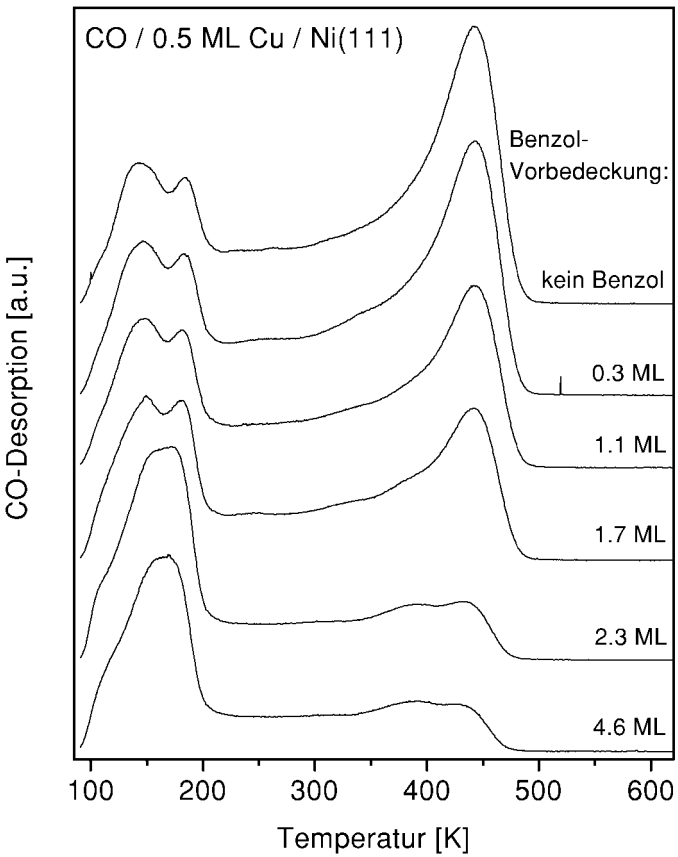


Abbildung 4.18: *CO TPD-Messungen (Heizrate 5 K / sec): 0.5 ML Cu / Ni(111). Präparation mit verschiedenen Benzol-Vorbedeckungen (0.0 ML - 4.6 ML).*

stand zeigt große Ähnlichkeit mit demjenigen einer glatten Kupfermonolage (Abb. 4.2). Wir erklären dieses Verhalten damit, daß *dicke Benzol-Vorbedeckungen* die Ausbildung von *großen, zweidimensionalen Kupferinseln* begünstigen; *kleine Benzol-Vorbedeckungen* führen dagegen zu vielen *kleinen Inseln*. Diese besitzen einen großen Anteil von Randatomen, in deren Umgebung CO bevorzugt an gemischten Cu-Ni-Plätzen adsorbiert. Desorption von Cu-Ni-Plätzen findet bei Temperaturen oberhalb 220 K statt; dies verursacht das hohe TPD-Signal von Nickel-beeinflußten Flächen. Bei großflächigen Kupferinseln ist dagegen der Anteil von Atomen

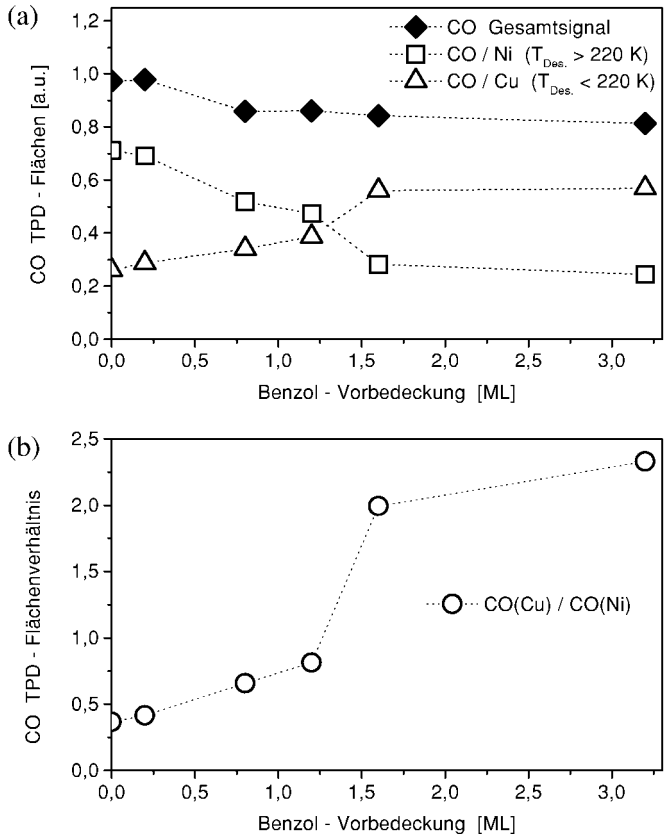


Abbildung 4.19: *Auftragung der CO TPD-Flächen gegen die Benzol-Vorbedeckung (Spektren aus Abb. 4.18): (a) CO / Ni-Flächen ($T_{Des.} > 220$ K) und CO / Cu-Flächen ($T_{Des.} < 220$ K); (b) Flächenverhältnis: (CO / Cu-Flächen) / (CO / Ni-Flächen).*

im Inneren der Insel größer, was zu einem höheren Desorptionssignal unterhalb 220 K führt. Die Abnahme des CO-Gesamtsignals mit zunehmender Benzol-Vorbedeckung kann durch die kleinere Sättigungsbedeckung auf Kupferflächen erklärt werden. Geringe Veränderungen des Adsorptionsverhaltens von CO können durch Kohlenstoff-Verunreinigungen verursacht werden, die als Folge von Benzol-Dissoziation auf Nickel auftreten. Nach Tempern bis 700 K bleibt ein Kohlenstoffanteil von weniger als 0.02 ML auf der Oberfläche zurück (s. o.); daher können Kohlenstoff-Verunreinigungen allein nicht die signifikanten Unterschiede in den

CO TPD-Spektren (Abb. 4.18) erklären.

Unsere Interpretation des massiv veränderten Wachstumsverhaltens beruht auf *kinetischen Effekten* bei der Desorption von Benzol-Multilagen: Während der thermischen Desorption von dicken Benzol-Schichten geraten diese in starke Bewegung. Dadurch nimmt auch die Mobilität der darin eingebetteten Kupferatome zu. Es ist naheliegend, daß durch einen 'Schneeballeffekt' dreidimensionale Kupfercluster heranwachsen, bevor diese auf die Nickeloberfläche treffen: Kupferatome, die auf andere Kupferatome oder -cluster innerhalb der Benzolmatrix stoßen, haften aufgrund der starken interatomaren Anziehungskräfte aneinander. Nachdem die Kupfercluster die Nickeloberfläche erreicht haben, werden sie durch Tempern der Oberfläche zu 700 K in zweidimensionale Kupferinseln umgewandelt. Langreichweitige Diffusion von Kupferatomen ist bei dieser Temperatur anscheinend nicht möglich; in diesem Fall würde man keinerlei Unterschied zu den ohne Benzol-Vorbedeckung präparierten Kupferschichten erwarten. Die atomare Diffusionslänge läßt sich zwar durch Erhöhung der Temperatur vergrößern; jedoch tritt zweidimensionale Diffusion beim Cu-Ni-System bei Temperaturen über 800 K mit Legierungsbildung in Konkurrenz. Bereits aus frühen Arbeiten von Schwoebel [72] und Ehrlich [73] ist bekannt, daß Stufenkanten die Diffusion von Oberflächenatomen behindern ('Schwoebel-Barrierre'). Da Legierungsbildung bevorzugt von Stufenkanten ausgeht, ist leicht einzusehen, daß Kupferatome nicht über diese hinweg diffundieren können.

Die enorme Veränderung der CO TPD-Spektren zwischen 1.7 ML und 2.3 ML Benzol (siehe Abb. 4.19b) deutet auf eine 'kritische Dicke' der Benzol-Vorbedeckung hin. In diesem Bereich könnte die Diffusionslänge von Kupferatomen in der Molekülschicht den entsprechenden Wert für Diffusion auf der Ni(111)-Oberfläche stark übertreffen. Bei noch höheren Benzolbedeckungen (> 2.3 ML) sind die (relativen) Änderungen wieder geringer, eine Art 'Sättigung' tritt ein. Dies kann bedeuten, daß die zweidimensionalen Kupferinseln eine Größe erreicht haben, bei der Randbereiche vernachlässigbar werden. Wir können keine Aussage darüber treffen, ob bei den Prozessen in den physisorbierten Benzol-Kondensatschichten auch chemische Effekte der Kupfer-Benzol-Bindung eine Rolle spielen. Benzol ist schwach gebunden auf einkristallinen Kupferoberflächen [75–78], die Wechselwirkung mit isolierten Kupferatomen kann jedoch viel stärker sein.

An dieser Stelle ist ein Vergleich mit den XPS-Ergebnissen von W. Sklarek zum temperaturabhängigen Wachstum von Kupfer auf einem mit Benzol vorbedeckten Ni(111)-Substrat interessant [34]: Bei diesen Untersuchungen wurden stets sehr hohe Benzol-Vorbedeckungen von 20 ML verwendet. Für Cu-Bedeckungen deutlich unter einer Monolage (0.04 ML und 0.13 ML) sind nach Tempern bis 600 K die Benzol-Multilagen vollständig desorbiert, ein Teil der chemisorbierten Lage ist dissoziiert. Kupfer beginnt bei dieser Temperatur eine Oberflächenlegierung mit Nickel auszubilden. Für Cu-Bedeckungen größer einer Monolage verbleiben auch nach Tempern bis 600 K große Mengen von molekularem Benzol auf der Ni(111)-Oberfläche. Der

Kupferfilm verhindert in diesem Fall entscheidend die Desorption von Benzol-Multilagen, die ansonsten bereits unterhalb von 200 K vollständig desorbieren würden (siehe Kap. 5.1). Es gibt jedoch keinen Hinweis auf eine chemische Reaktion zwischen Benzol und Cu-Atomen. Präpariert man dicke Kupferschichten (> 1.0 ML) mit hohen Benzol-Vorbedeckungen, so ist zu beachten, daß bis zu einer Temperatur von 600 K große Mengen Benzol eingeschlossen bleiben. Bei den mit Benzol präparierten Cu-Schichten aus Kap. 4.2.3 wurden mit 1.2 ML Benzol deutlich geringere Vorbedeckungen als bei W. Sklarek (20 ML) verwendet. Außerdem wurden die Schichten nachfolgend nicht nur bis 600 K, sondern zu 700 - 800 K getempert. Diese Änderungen stellen sicher, daß sich nach der Präparation von dünnen Cu-Schichten (≤ 2.0 ML) nur noch sehr kleine Mengen von Benzol oder Kohlenstoff auf der Ni-Oberfläche befinden.

Schließlich sollen noch die Ergebnisse von Stanners et al. [79] erwähnt werden, die den Einfluß von molekularen Vorbedeckungen auf das Wachstum von Cu / Pt(111) untersuchten. Im Gegensatz zu unseren Resultaten begünstigen bei diesem System Benzolvorbedeckungen dreidimensionales Inselwachstum. Da es sich um unterschiedliche Metallsubstrate (Ni(111) $\leftrightarrow$ Pt(111)) handelt, stehen beide Ergebnisse keinesfalls im Widerspruch.

4.2.5 Diskussion

Aufdampfen der korrekten Kupfermenge (1.0 ML) und anschließendes Tempern zu 700 – 800 K stellen optimale und zugleich reproduzierbare Präparationsbedingungen für glatte, pseudomorphe Kupfer-Monolagen auf Ni(111) dar; dies ist das Ergebnis der in diesem Kapitel vorgestellten TPD- und XPS-Messungen. Des weiteren zeigen CO TPD-Daten, daß sich Kupfer-Monolagen äquivalenter Qualität auch durch Multilagen-Vorbedeckungen (ca. 1.2 ML) von Benzol herstellen lassen (siehe Kapitel 4.2.4). Wegen Benzol-Dissoziation auf Nickelflächen und der daraus resultierenden geringen Kohlenstoff-Kontamination oberflächennaher Bereiche wurden die meisten der in dieser Arbeit untersuchten Cu / Ni(111)-Schichten ohne Benzol-Vorbedeckungen präpariert.

Feng et al. behaupten, daß Tempern bis 160 K ausreicht, um dreidimensionale Kupfercluster auf Ni(111) in zweidimensionale Inseln aufzulösen [42]. Des weiteren berichten sie von signifikanter Cu-Ni-Legierung ab Temperaturen von 400 K. Deren Ergebnisse stützen sich auf HREELS-Messungen an auf Cu / Ni-Schichten adsorbierten CO-Molekülen; dabei wurden Kupferbedeckungen zwischen 0.5 ML und 1.0 ML untersucht. Die in diesem Kapitel vorgestellten TPD- und XPS-Daten zeigen, daß Tempern bis 200 K nicht ausreicht, um glatte Kupferschichten zu erzeugen. Bei derart tiefen Temperaturen ist die Mobilität von Kupferatomen zu gering, um ausreichende Diffusion über die Oberfläche zu ermöglichen. Nennneswerte Cu-Ni-Legierungen bilden sich nach unseren Ergebnissen erst bei Temperaturen über 800 K aus. Feng et al. geben keine Heizrate beim Tempern der Cu / Ni(111)-Schichten an. Da wir auch bei Kupferschichten,

die 30 Minuten bei 200 K gehalten wurden, dreidimensionales Wachstum feststellen konnten, sind die widersprüchlichen Ergebnisse nicht durch unterschiedliche Heizraten zu erklären. Wir unterstreichen die Aussage von Feng et al., daß das Ausmaß der Cu-Ni-Legierung sowohl von der *Temperatur* als auch der *Zeit*, über die der Kristall bei einer Temperatur gehalten wird, abhängt. Unsere Untersuchungen ergeben jedoch deutlich höhere Temperaturen.

CO TPD-Messungen von einer Monolage Kupfer, die bis 700 K getempert wurde, zeigen nur etwa 5 % Desorption von Nickelflächen (Abb. 4.12). Für Temperaturen unter 600 K und über 800 K nimmt dieser Anteil merklich zu, d. h. bei Kupferbedeckungen von nominell einer Monolage existieren freie Nickelflächen: Bei tiefen Temperaturen ist *dreidimensionales Wachstum* von Kupferclustern die Ursache, bei hohen Temperaturen *Cu-Ni-Legierungsbildung*. Cu $2p_{3/2}$-Messungen führen zu identischen Ergebnissen: Der Peakanteil bei einer XPS-Bindungsenergie von 932.32 eV, der nicht legierten Kupferatomen in der obersten Lage zugeordnet wird, erreicht seinen Maximalwert bei 800 K und liegt im Bereich von 700 K bis 800 K bei über 90 % (siehe Abb. 4.8b). Durch Tempern zu 700 – 800 K können *pseudomorphe Kupferschichten* präpariert werden, deren hohe Qualität ausreichend für die folgenden Untersuchungen (Benzol-Adsorption, Bestimmung zweidimensionaler Bandstrukturen) ist. Unsere Annahme von *großflächigen, zweidimensionalen Kupferinseln* stützt sich dabei auf folgende experimentelle Ergebnisse:
(1) Der Temperaturbereich der CO TPD-Spektren zeigt große Ähnlichkeit zu CO / Cu(111).
(2) Die *lineare* Abhängigkeit der CO-Titrationsplots (TPD und XPS) von der Kupferbedeckung.
(3) Die kleinen Cu $2p_{3/2}$-Anteile von legierten *und* dreidimensional gewachsenen Kupferatomen im Temperaturbereich von 700 K bis 800 K (XPS).
(4) Die ausgeprägte zweidimensionale Bandstruktur der Cu 3d-induzierten Zustände, die selbst bei Kupferbedeckungen unter einer Monolage (z. B. $\theta_{Cu} = 0.5$ ML) noch erkennbar ist. Hierfür sind zweidimensionale Kupfercluster mit mehr als ~ 50 Kupferatomen ($= 7 \times 7$ Atome) erforderlich (siehe Kapitel 6.1).

4.3 Nickel auf Cu(111)

Das Wachstum von Nickel auf Cu(111) wurde bereits von zahlreichen Gruppen untersucht [41, 44–53, 59, 80, 81]. Vor allem in älteren Veröffentlichungen werden meist relativ hohe Substrattemperaturen zum epitaktischen Wachstum angegeben: So berichten beispielsweise Haque et al. [81] und Gradmann [80] von optimalen Wachstumstemperaturen bei 470 K bzw. 510 K. Neuere Untersuchungen [41,46,51,52] kommen dagegen zu dem Ergebnis, daß bei Substrattemperaturen oberhalb 300 K Interdiffusion zwischen Kupfer- und Nickelatomen einsetzt. Ähnlich dem Cu / Ni(111)-System gilt auch beim inversen System Ni / Cu(111), daß bei tiefen Temperaturen (T < 150 K) *dreidimensionales Wachstum* vorherrscht, bei mittleren Temperaturen (T $\sim$ 300 K) sich *glatte Metalladsorbatschichten* ausbilden, und bei hohen Temperaturen (T > 400 K) Kupfer- und Nickelatome *legieren*. Zur Legierungsbildung beim Ni / Cu(111)-System wurde bereits festgestellt [41, 46, 52], daß zunächst Nickelatome in die oberste Kupferschicht hineindiffundieren; bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es – im Gegensatz zum Cu / Ni(111)-System – zum Aufschwimmen einer Kupferlage auf die adsorbierte Nickelschicht. Dies kann mit der geringeren *freien Oberflächenenergie* von Kupfer im Vergleich zu Nickel erklärt werden. Es ist daher zu erwarten, daß sich eine pseudomorphe Monolage Nickel auf Cu(111) schwieriger präparieren läßt als beim inversen System.

In diesem Kapitel soll das Wachstum von Nickel auf Kupfer ebenfalls mit den Methoden TPD und XPS untersucht werden. Dazu wurden analog zu Kapitel 4.2 Titrationsmessungen an adsorbiertem CO durchgeführt. Zusätzlich soll das Aufschwimmen von Kupfer durch Photoelektronenbeugung ('Forward Focussing') untersucht werden, da diese Methode sowohl elementspezifisch als auch tiefenselektiv ist.

Die Nickelschichten wurden stets auf die 80 K kalte Probe aufgedampft (Aufdampfrate: 0.1 ML / min), danach mit der Heizrate 1 K / sec bis zu der gewünschten Endtemperatur getempert, und sofort wieder auf ca. 80 K gekühlt (Kühlrate ca. 1 K / sec). Die niedrige Heizrate wurde gewählt, um den im Vergleich zu Nickel oder Ruthenium empfindlichen Kupferkristall keinen allzu großen thermischen Belastungen auszusetzen [82]. Ansatzweise wurden auch zwei alternative Präparationsmethoden getestet, die jedoch zu keiner nachweisbaren Verbesserung der Schichtqualität führten: (a) Nickel wurde bei einer erhöhten Substrattemperatur von 300 K aufgedampft; (b) durch vorsichtiges Ar^+-Ionensputtern (1.0 kV) wurden Defekte auf der sauberen Kupferoberfläche erzeugt. Ein Sputterstrom von $I_{Probe} = 0.5\,\mu A$ für 30 sec bei einer Probenfläche von 1 cm^2 ergab dabei eine abgeschätzte Defektdichte von 2 %, bezogen auf die Zahl der Kupfer-Oberflächenatome. Diese Punktdefekte sollen nach Wulhekel et al. [51] als Nukleationszentren für Nickel wirken und glattes Wachstum begünstigen. Trotz genauer Einhaltung der dort angegebenen Wachstumsparameter (Aufdampfrate 0.02 ML / sec bei einer Substrattemperatur von 300 K) konnten wir dieses Ergebnis nicht bestätigen. XPS-Messungen deuten sogar auf ein geringfügig schlechteres Resultat hin.

Da Nickel auf Cu(111) thermisch deutlich instabiler ist als das inverse System Cu / Ni(111) (s. u.), mußte nach TPD-Messungen von CO (d. h. Heizen bis mindestens 500 K) grundsätzlich eine neue Schicht präpariert werden. Dazu wurde der saubere Kupferkristall durch Ar-Sputtern und nachfolgendes Annealen (10 min. bei 840 K) wieder hergestellt.

4.3.1 Temperaturabhängiges Wachstum von Ni auf Cu(111)

CO TPD-Messungen

Abb. 4.20 zeigt drei typische CO-Desorptionsspektren, die das temperaturabhängige Wachstum von Ni / Cu(111) demonstrieren. Die Daten wurden jeweils von einer Monolage Nickel aufgenommen (zur Kalibrierung siehe Kapitel 4.3.2). Zum Vergleich sind auch die CO TPD-Spektren von einer bis 700 K getemperten pseudomorphen Cu-Monolage auf Ni(111) (oben) und von der reinen Ni(111)-Oberfläche (unten) dargestellt. Die Nickelschichten wurden zu unterschiedlichen Temperaturen geheizt. Das TPD-Spektrum der bis 300 K getemperten Monolage Nickel besitzt einen hohen Peak bei $\sim$ 400 K, der CO-Desorption von Nickelflächen zugeordnet werden kann. Das Desorptionsmaximum von der Nickel-Monolage liegt bei 420 K, und damit um nur 10 K niedriger als bei CO-Desorption von der Ni(111)-Oberfläche. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß das TPD-Spektrum von CO / Ni / Cu(111) mit der Heizrate 1 K / sec aufgenommen wurde, das von CO / Ni(111) dagegen mit 5 K / sec. Durch höhere Heizraten werden Desorptionszustände generell zu höheren Temperaturen verschoben, so daß die TPD-Daten bei Temperaturen über 300 K auf sehr ähnliche CO-Bindungsenergien auf beiden Systemen schließen lassen. Ein anderes Verhalten zeigt sich bei tiefen Desorptionstemperaturen: Das Desorptionssignal bei Temperaturen kleiner 300 K trägt etwa $1/3$ der Gesamtintensität; im Bereich unterhalb 180 K sind sogar noch ansatzweise Desorptionsstrukturen von CO / Cu (siehe Abb. 4.24) zu erkennen. Damit zeigt das CO-TPD von 1.0 ML Ni / Cu(111) bei niedrigen Desorptionstemperaturen ($T < 300$ K) deutliche Unterschiede zu dem von einer sauberen Ni(111)-Oberfläche.

Beim System CO / Cu / Ni(111) wurde das CO-Desorptionssignal bei Temperaturen kleiner 300 K CO-Molekülen auf Cu-Flächen und gemischten Cu-Ni-Adsorptionsplätzen zugewiesen (siehe Kapitel 4.2.2). Vergleicht man das CO TPD-Spektrum der bis 300 K getemperten Nickel-Monolage mit den Daten von CO / Cu / Ni(111), läßt dies vermuten, daß trotz einer Bedeckung von nominell 1.0 ML große Bereiche der Kupferoberfläche nicht mit Nickel bedeckt sind. Mögliche Gründe hierfür wären eine fehlerhafte Ni-Bedeckungseichung oder eine nicht perfekt gewachsene Nickel-Monolage. Gegen eine nicht glatt gewachsene Nickelschicht spricht die Tatsache, daß für eine darauf adsorbierte Benzollage eine wohldefinierte Orientierung festgestellt werden konnte; dies zeigen die ARUPS-Messungen in Kapitel 5.2.2. Auf ungeordneten Metallschichten wäre dies nicht zu erwarten.

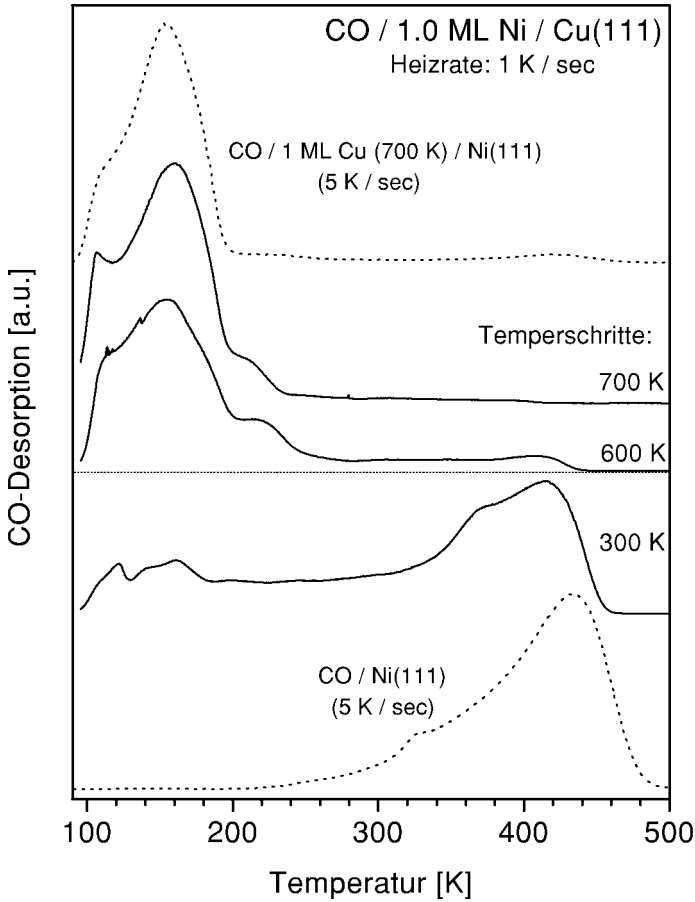


Abbildung 4.20: *CO TPD-Spektren von 1.0 ML Ni / Cu(111): Die Nickelschichten wurden zu verschiedenen Temperaturen geheizt (Heizrate: 1 K / sec). Zum Vergleich CO TPD-Spektren von einer bis 700 K getemperten pseudomorphen Cu-Monolage / Ni(111) (oben) und von Ni(111) (unten); Heizrate: 5 K / sec (gepunktete Kurven).*

Eine mögliche Fehlerquelle bei CO TPD-Messungen von Ni / Cu(111) ist im speziellen Aufbau der *Kupfer-Kristallhalterung* begründet: Der Kupferkristall (Ø 8 mm) ist in einen polykristallinen Kupferblock (Ø 13 mm) eingbaut, dessen Stirnseite etwa mit der des Kristalls abschließt.

Bei Nickel- und Rutheniumkristallen war ein solcher Einbau nicht nötig; diese Kristalle konnten an ihrer Kristallrückseite an Metallstäbe aus Tantal punktgeschweißt werden. Die Homogenität des Nickelverdampfers über die Probenoberfläche wurde durch Cu $2p_{3/2}$ XPS-Messungen ausreichend verifiziert; damit konnte die Variation der Ni-Bedeckung über den gesamten Cu(111)-Kristall auf 5 % begrenzt werden. Dies gilt jedoch nicht für die Vorderseite des Probenhalters, die die Kristalloberfläche ringförmig umgibt: Zum einen ist ein stärkerer Intensitätsabfall des Ni-Strahles bei größeren Durchmessern (Ø > 8 mm) aufgrund der fokussierenden Eigenschaften des Verdampfers sehr wahrscheinlich. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß die Oberfläche des Kupferblocks polykristallin ist; deshalb ist zur vollständigen Bedeckung der Kristallhalter-Oberfläche ein größerer Fluß von Ni-Atomen als auf der mikroskopisch glatten Cu(111)-Oberfläche erforderlich. Insgesamt folgt, daß trotz einer annähernd homogenen Bedeckung von 1.0 ML Ni auf Cu(111) ein großer Anteil von Kupferatomen auf der Probenhalterstirnseite unbedeckt sein kann. Für ARUPS- und XPS-Messungen sind die Eigenschaften der Probenhalter-Oberfläche nicht von Bedeutung: Bei diesen Experimenten werden ausschließlich Elektronen aus dem zentralen Bereich der Probenoberfläche nachgewiesen. Bei der thermischen Desorption von CO ist dagegen zu beachten, daß ein Teil der im Quadrupol-Massenspektrometer nachgewiesenen Moleküle von der ebenfalls mit CO bedeckten Oberfläche des Probenhalters resultiert. Da die Stirnseite des Probenhalters (Ø 13 mm) eine größere Oberfläche als der Cu(111)-Kristall (Ø 8 mm) besitzt und die Cu-Probe aus Sicherheitsgründen einen Abstand von 3 – 5 mm von der Eintrittsöffnung des Massenspektrometers hatte, stammt bei den TPD-Spektren von Cu(111)-Kristallen ein nicht vernachlässigbarer Anteil des Desorptionssignals vom Kristallhalter. Aus diesem Grund ist die Nickel-Titration mittels CO-TPD (Kap. 4.3.2) mit einer viel größeren Unsicherheit behaftet ist als beim System Cu / Ni(111). Zur Ni-Bedeckungseichung muß deshalb die CO-Titrationsmethode mittels O 1s-XPS (siehe Kap. 4.3.2) verwendet werden.

Schließlich sollte erwähnt werden, daß eine mögliche Ursache für das im Vergleich zu Ni(111) unterschiedliche CO-Desorptionsverhalten von 1.0 ML Cu(111) bei Temperaturen unterhalb 300 K auch unterschiedliche chemischen Eigenschaften der beiden Oberflächen sein könnten. Der Einfluß der Substratunterlage auf die pseudomorphe Monolage wäre dann hinsichtlich der chemischen Bindung von CO-Molekülen stärker als beim inversen System Cu / Ni(111) (siehe Kap. 4.2).

Die bis 600 K getemperte Monolage Nickel zeigt ein völlig verändertes TPD-Spektrum (siehe Abb. 4.20). CO-Desorption von dieser Schicht findet hauptsächlich bei Temperaturen unter 240 K statt. Daraus ist abzulesen, daß sich (fast) keine Nickelatome in der obersten Lagen befinden. Tempern bis 600 K erhöht die Mobilität der Atome so stark, daß vertikale Diffusion stattfindet. Tempern bis 700 K verstärkt die Segregation von Kupfer an die Oberfläche noch weiter. Danach ist kein Desorptionssignal von Nickelflächen mehr beobachtbar. Bei der CO-Desorption von Kupferflächen bildet sich neben dem Desorptionsmaximum bei $\sim$ 160 K deutlich ein zwei-

ter Zustand bei 105 K aus. Das Signal im Bereich zwischen 200 K und 240 K ist charakteristisch für CO-Desorption von anderen Kupferflächen als der (111)-Oberfläche [65, 68, 69]. Es enthält bei den zu 600 K und 700 K getemperten Schichten weniger als 10 % der Gesamtintensität. Die CO TPD-Daten lassen den Schluß zu, daß nach Heizen einer Monolage Nickel zu Temperaturen $\geq$ 600 K mindestens eine Lage Kupfer an die Oberfläche segregiert ist, wobei sich eine ziemlich glatte fcc(111)-Oberfläche ausgebildet hat. Die Desorptionsspektren geben allerdings keinen Hinweis, in welcher Tiefe sich die vergrabene Nickelschicht befindet.

Das System Ni / Cu(111) zeigt somit ein anderes Temperaturverhalten als das inverse System Cu / Ni(111) (siehe Kapitel 4.2): Interdiffusion zwischen Kupfer- und Nickelatomen tritt bei Ni / Cu(111) bereits unterhalb von 600 K auf; bei Cu / Ni(111) ist dieser Effekt erst oberhalb 800 K nachweisbar. Die hohe Beweglichkeit von Nickelatomen auf Cu(111) wird auch durch Untersuchungen von Tzeng et al. [46] bestätigt: HREELS-Studien an adsorbiertem CO zeigen nachweisbare Oberflächendiffusion von Nickel auf Cu(111) bereits ab Temperaturen von 150 K und Cu-Ni-Interdiffusion oberhalb 300 K.

Ni $2p_{3/2}$ XPS-Messungen

Zur detaillierten Untersuchung des *temperaturabhängigen Wachstums* wurden auch beim System Ni / Cu(111) XPS-Messungen an einer zu fortschreitend höheren Temperaturen geheizten Schicht von 1.1 ML Ni aufgenommen. Die Ni $2p_{3/2}$-Daten für Temperschritte zwischen 150 K und 800 K sind in Abb. 4.21 zusammengestellt. Die Spektren zwischen 150 K und 550 K wurden mit einer Paßenergie von 150 eV aufgenommen, die Spektren zwischen 600 K und 800 K bei einer Paßenergie von 75 eV. Zur Kompensation der durch die verschiedenen Paßenergien resultierenden Intensitätsunterschiede wurden die bei 75 eV aufgenommenen Daten in diesem Fall mit dem Faktor 1.44 multipliziert. Dieser Skalierungsfaktor wurde in einer Vergleichsmessung bestimmt. Außerdem wurde durch Referenzmessungen verifiziert, daß keine Energieverschiebungen aufgrund der unterschiedliche Paßenergien auftreten. Die im folgenden diskutierten Ni $2p_{3/2}$-Bindungsenergieverschiebungen sind somit eindeutig Oberflächeneffekten zuzuordnen. Die Form der Spektren läßt zwischen 150 K und 500 K keine auffälligen Unterschiede erkennen. Das Maximum des Ni $2p_{3/2}$-Peaks liegt bei 852.38 eV. Dagegen ist das Spektrum nach Tempern zu 550 K um 0.09 eV in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben. Diese *chemische Verschiebung* deutet auf eine veränderte Umgebung der Nickelatome hin. Sie könnte durch *Segregation von Kupferatomen* an die Oberfläche zustande kommen. Dadurch ändert sich die Koordination der Nickelatome, die nun zu allen Seiten Bindungsnachbarn vorfinden. Bei Temperaturen über 600 K findet man eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien: Nach Tempern zu 800 K liegt das Peakmaximum bei 852.21 eV. Diese Bindungsenergieverschiebung wird von einer deutlichen *Intensitätsabnahme* begleitet. Beides sind starke Hinweise auf *legierte Nickelatome*. Über den gesamten hier untersuchten Temperaturbereich nimmt die

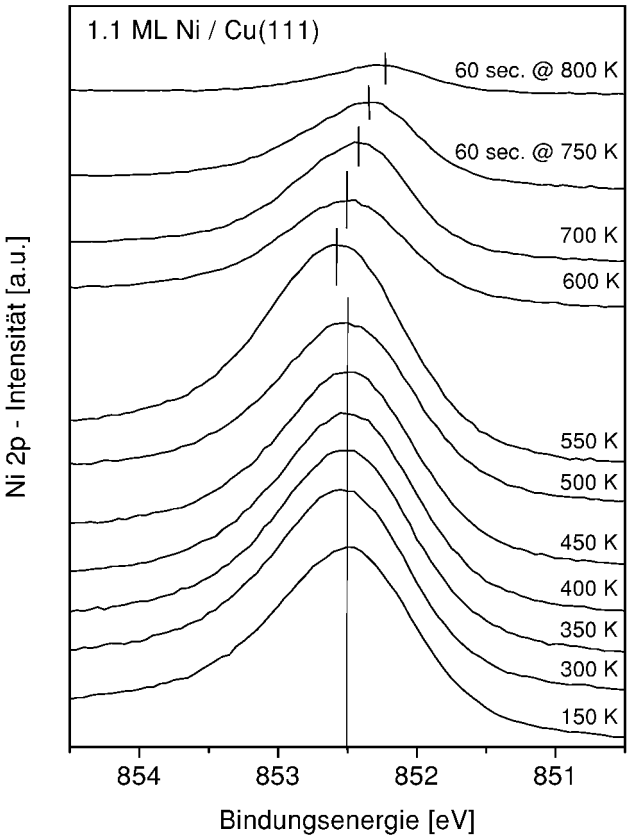


Abbildung 4.21: *Serie von Ni $2p_{3/2}$ XPS-Spektren einer sukzessive getemperten Schicht von 1.1 ML Ni / Cu(111); die oberen beiden Spektren wurden jeweils 60 sec bei der Temperatur gehalten. Die Spektren von 150 K bis 550 K wurden mit einer Paßenergie von 150 eV aufgenommen, die Spektren von 600 K bis 800 K mit 75 eV; letztere Daten wurden skaliert (Faktor 1.44; Erklärung im Text). Detektion in Richtung der Oberflächennormalen.*

Halbwertbreite der Ni $2p_{3/2}$-Spektren kontinuierlich ab: sie verringert sich von 1.37 eV bei 150 K zu 0.98 eV bei 800 K. Gleichzeitig ist eine Intensitätsabnahme des 6 eV-Satelliten (s. u.) festzustellen (hier nicht dargestellt). Beides sind Hinweise auf eine fortschreitende Legierung von Cu- und Ni-Atomen. Die hier beschriebenen Effekte (Bindungsenergieverschiebung, Intensitätsabnahme, Verringerung der Halbwertbreite und des Satellitenbeitrags) wurden auch für

legierte Nickelatome in dicken Kupferschichten nachgewiesen (siehe hierzu [83]). Dabei wurde eine nahezu identische Bindungsenergie von 852.23 eV für legierte Nickelatome bestimmt. Schließlich ist zu erwähnen, daß beim inversen System Cu / Ni(111) Legierungsbildung bei sehr ähnlichen Temperaturen ($\sim$ 800 K) einsetzt, wodurch sich der Cu $2p_{3/2}$-Peak zu kleineren Bindungsenergien verschiebt (siehe Kap. 4.2.2).

Die Ni $2p_{3/2}$-Gesamtintensität wurde nach Subtraktion eines Shirley-Untergrunds durch Integration über den Bindungsenergiebereich von 849 eV bis 860 eV bestimmt (Abb. 4.22). Neben

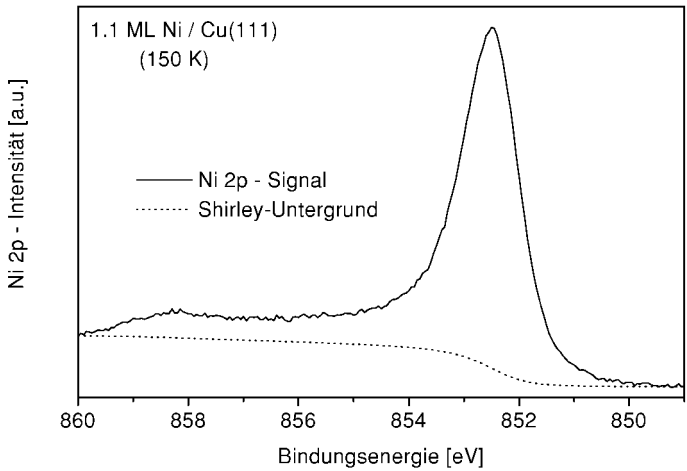


Abbildung 4.22: *Bestimmung der Ni $2p_{3/2}$-Gesamtintensität durch Integration von 849 eV bis 860 eV, nach Subtraktion eines Shirley-Untergrunds.*

dem Ni $2p_{3/2}$-Hauptpeak bei 852.38 eV wurde auch die zugehörige breite *Satellitenstruktur* zwischen 855 eV und 860 eV berücksichtigt; zur Erklärung des 6 eV-Satelliten sei beispielsweise auf [7] verwiesen. Abb. 4.23 zeigt die Ni $2p_{3/2}$-Gesamtintensitäten für Temperschritte zwischen 150 K und 550 K. Das Signal nimmt bis 400 K leicht zu. In diesem Bereich werden durch Tempern dreidimensionale Nickelcluster in zweidimensionale Inseln umgewandelt. Der maximale Intensitätszuwachs von 6 % ist jedoch, verglichen mit 75 % bei Cu / Ni(111) (Abb. 4.8), sehr gering. Wir erklären dies damit, daß große Nickelcluster auf Cu(111) auch schon bei 150 K verschwinden. Untersuchungen von Tzeng et al. [46] können dies bestätigen: Deren HREELS-Studien an adsorbiertem CO zeigen nachweisbare *Oberflächendiffusion* von Nickel auf Cu(111) ab Temperaturen von 150 K. Die Mobilität von Nickelatomen auf Cu(111) ist somit größer als die von Kupferatomen auf Ni(111). Bei Temperaturen über 400 K nimmt das Ni $2p_{3/2}$-Signal stark ab. Im hier dargestellten Bereich (bis 550 K) verursacht die fortschrei-

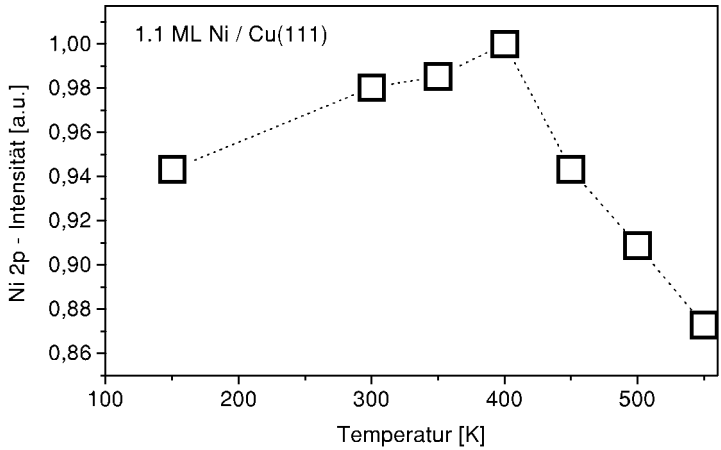


Abbildung 4.23: *Ni $2p_{3/2}$-Gesamtintensität der Spektren von Abb. 4.21 (150 K bis 550 K, Paßenergie 150 eV), aufgetragen gegen die Temperatur; Flächenbestimmung nach Abb. 4.22.*

tende *Segregation* von einer Monolage Kupfer (s. u.) an die Oberfläche diesen Abfall. Bei noch höheren Temperaturen (> 600 K) nimmt die Intensität weiter ab (siehe Abb. 4.21); es bildet sich eine *dreidimensionale Ni-Cu-Legierung*, wobei Nickelatome immer tiefer ins Kristallvolumen hinein diffundieren.

Die Ni $2p_{3/2}$-Intensität zeigt zwischen 300 K und 400 K einen sehr schwachen Anstieg, nach 400 K dagegen einen viel stärkeren Abfall. Daher wurden glatte Nickelschichten generell durch Tempern bis 300 K präpariert. Es sollte unbedingt vermieden werden, daß Kupferatome an die Oberfläche diffundieren.

4.3.2 Nickel-Bedeckungseichung

CO TPD-Messungen

In Analogie zum Cu / Ni(111)-System (Kapitel 4.2.3) soll die Nickelmenge auf Cu(111) durch TPD- und XPS-Titrationsmessungen an CO-Sättigungsbedeckungen bestimmt werden. Glatte Nickelschichten wurden durch Tempern bis 300 K präpariert.

Eine Serie von CO TPD-Spektren für unterschiedliche Nickelbedeckungen zeigt Abb. 4.24. Auffallend ist das hohe Desorptionssignal bei Temperaturen unter 300 K, selbst bei hohen

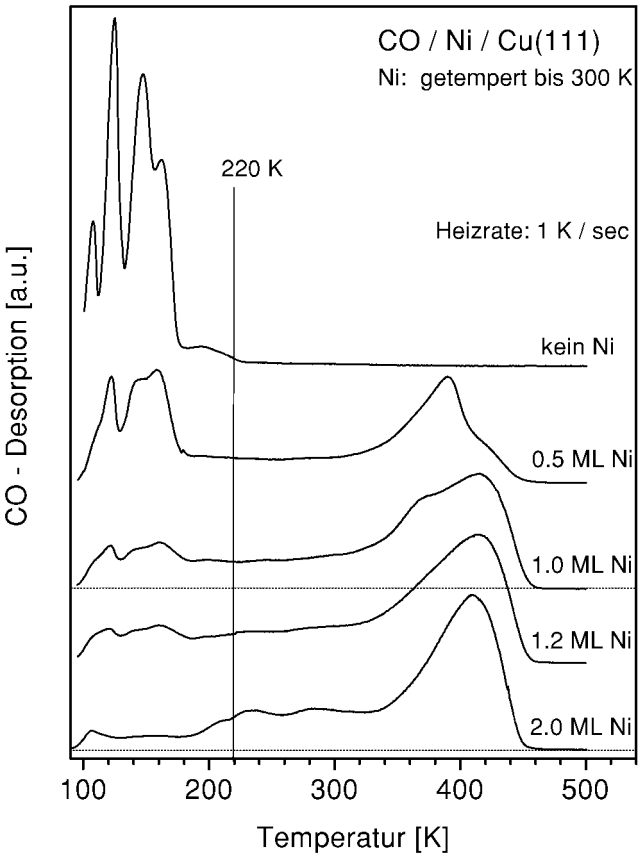


Abbildung 4.24: *Nickel-Bedeckungseichung: CO TPD-Serie von Ni / Cu(111); Variation der Nickelbedeckung von 0.0 ML bis 2.0 ML. Heizrate: 1 K / sec (Die Heizrate schwankte unterhalb 140 K um ca. ± 0.2 K / sec).*

Nickelbedeckungen (> 1.0 ML). Dieser Beitrag, der bereits in Kapitel 4.3.1 untersucht wurde, erschwert die quantitative Auswertung, da die Desorptionsbereiche von Kupfer- und Nickelflächen sich nicht eindeutig separieren lassen. Oberhalb 300 K zeigen die TPD-Spektren eine sehr komplexe Struktur, deren Interpretation schwierig ist, da in diesem Temperaturbereich Cu-Atome an die Ni-Oberfläche segregieren (Kap. 4.3.1). Die TPD-Flächen wurden analog zu der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Vorgehensweise ausgewertet: CO-Desorption unter 220 K

wird freien Kupferflächen zugeschrieben und bezüglich der von der reinen Cu(111)-Oberfläche desorbierenden CO-Gesamtmenge angegeben. Die in Abb. 4.25 dargestellte Titrationskurve zeigt *kein lineares Verhalten* für Bedeckungen kleiner einer Monolage. Die Bedeckung von ei-

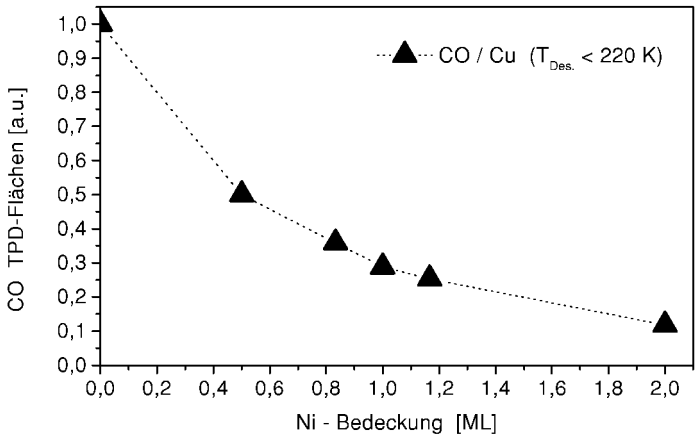


Abbildung 4.25: *CO / Ni /Cu(111): Auftragung der CO TPD-Flächen in Abhängigkeit von der Ni-Bedeckung (Titrationskurven zur CO TPD-Serie von Abb. 4.24). Die Nickelschichten wurden bis 300 K getempert.*

ner Monolage kann nur sehr grob abgeschätzt werden. Es soll jedoch nochmals betont werden, daß der nicht-lineare Verlauf kein Hinweis auf schlecht gewachsene Nickelschichten ist. Da ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Desorptionssignals vom Cu-Probenhalter stammen kann (siehe Kap. 4.3.1), stößt hier die Titrationsmethode mittels CO-TPD an ihre Grenzen.

O 1s-XPS-Messungen

Zur genauen Kalibrierung der Nickelbedeckung wurde die in Kapitel 4.2.3 beschriebene CO-Titrationsmethode mittels O 1s-XPS herangezogen: Eine Serie von Nickelschichten (0.36 ML bis 2.18 ML) wurde bei 100 K aufgedampft und bis 300 K getempert. Anschließend wurden CO-Sättigungsbedeckungen adsorbiert und bis 200 K getempert. Das danach gemessene O 1s-Signal stammt dann ausschließlich von CO-Molekülen, die Kontakt zu Nickelatomen haben. Die zugehörigen XPS-Spektren sind in Abb. 4.26 dargestellt. Das O 1s-Signal setzt sich bei allen Nickelbedeckungen wieder aus zwei Anteilen zusammen. Deren Zuordnung erfolgt, analog zu Kapitel 4.2.3, in Anlehnung an bekannte Ergebnisse zur CO-Adsorption auf Ni(111) [62].

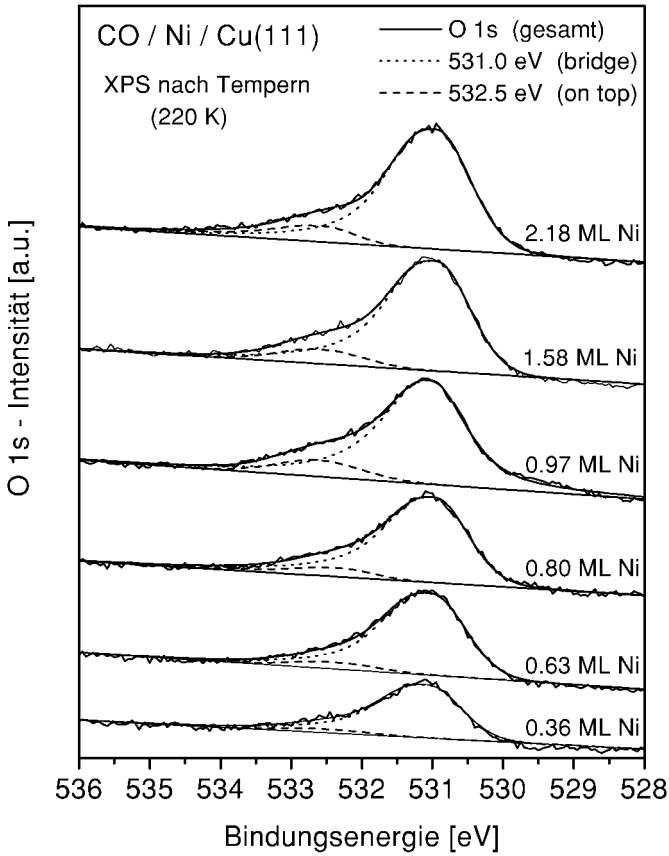


Abbildung 4.26: *Ni-Bedeckungseichung durch CO-Titration: O 1s XPS von CO / Ni / Cu(111) nach Tempern bis 200 K (CO / Ni-Flächen). Fitergebnisse mit zwei Peakbeiträgen, nach Subtraktion eines linearen Untergrunds. Die Spektren wurden mit einer Paßenergie von 150 eV aufgenommen. Detektion in Richtung der Oberflächennormalen.*

Der dominante Peakbeitrag bei 531.0 eV kann CO-Molekülen zugewiesen werden, die mehrfach koordinierte Brückenplätze ('bridge') besetzen. Dies sind auch die auf Ni(111) bevorzugten Adsorptionsplätze. Der Beitrag bei $\sim$ 532.5 eV stammt von CO-Molekülen, die sich direkt über einzelnen Nickelatomen ('on top') befinden. Er enthält bei allen Nickelbedeckungen (0.36 ML bis 2.18 ML) nur ca. 10 % der Gesamtintensität. Dies ist ein Hinweis darauf,

daß die bis 300 K getemperten Nickelschichten – auch für kleine Nickelbedeckungen – aus *großflächigen Inseln* bestehen. Bei einem hohen Anteil isolierter Nickelatome oder sehr kleiner Inseln würde man einen größeren Beitrag der 'on top'-Spezies erwarten (siehe hierzu auch Held et al. [62]). In Abb. 4.27 sind die beiden Peakbeiträge (△, ◯), sowie die Gesamtintensität (□), in Abhängigkeit von der Nickelbedeckung dargestellt. Für die Bedeckungseichung ist nur die

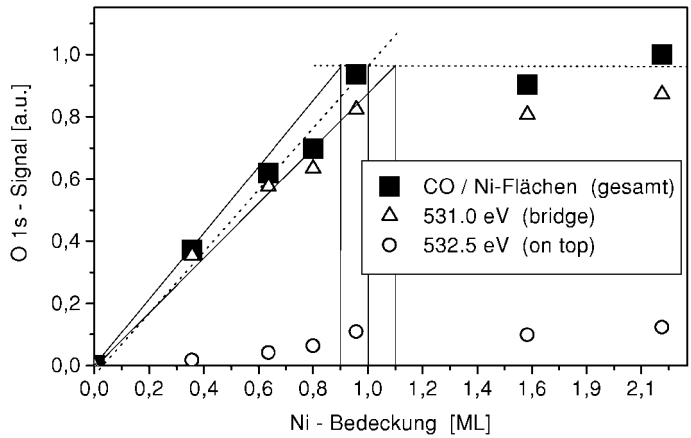


Abbildung 4.27: *Bedeckungsabhängige Auftragung der CO XPS-Flächen: CO / Ni-Flächen (Titrationskurven zur Serie von Abb. 4.26); durchgezogene Linien zur Fehlerabschätzung. Ni-Schichten wurden zur Präparation bis 300 K getempert.*

O 1s-Gesamtintensität von Bedeutung. Im Gegensatz zu den CO TPD-Titrationsergebnissen beobachtet man einen näherungsweise *linearen Anstieg* des O 1s-Signals bis zu einer Nickelbedeckung von einer Monolage. Dies spricht stark für *zweidimensionales Inselwachstum*. Aus den Geraden minimaler und maximaler Steigung (durchgezogene Linien) läßt sich der relative Fehler bei der Bestimmung der Nickelmenge auch hier zu ± 10 % angeben.

4.3.3 Photoelektronenbeugung

Durch CO TPD-Messungen konnte bereits gezeigt werden, daß Tempern einer Nickel-Monolage bis 600 K die Diffusion von Kupfer an die Oberfläche bewirkt. Die Daten in Abb. 4.20 zeigen, daß die Oberfläche vollständig mit Kupfer belegt ist. Sie erlauben jedoch keine Aussage darüber, in welcher *Tiefe* sich die Nickelschicht befindet. Zur Klärung dieser Fragestellung wenden wir die zerstörungsfreie Methode der Photoelektronenbeugung ('XPS Forward Scattering')

an, deren Prinzip bereits in Abschnitt 2.2 erklärt wurde. Winkelaufgelöste XPS-Messungen des Cu $2p_{3/2}$- und Ni $2p_{3/2}$-Niveaus wurden hierfür entlang der $[11\bar{2}]$-Hauptsymmetrierichtung des Kristalls aufgenommen. Zur Verbesserung der Winkelauflösung wurde in Detektionsrichtung eine kleinere Blende eingebaut, die die Winkelakzeptanz des SCIENTA-200 Analysators auf $\pm 2°$ begrenzt. Durch Drehen der Probe um ihre Achse konnte der Polarwinkel ϑ der emittierten Photoelektronen zwischen $-70°$ und $+70°$ variiert werden. Dazu ist zu bemerken, daß bei großen Winkeln ($|\vartheta| > 65°$) nicht ausgeschlossen werden kann, daß das detektierte XPS-Signal teilweise vom Cu-Probenhalter stammt. Die Datenpunkte wurden im Abstand von $\Delta\vartheta = 5°$ aufgenommen. Die Probe war so ausgerichtet, daß die $[11\bar{2}]$-Richtung stets in der Detektionsebene lag. Die $[11\bar{2}]$-Richtung erweist sich bei einer fcc(111)-Oberfläche als besonders günstig, da dann in der Detektionsebene eine Kette von Nächste-Nachbar-Atomen ins Kristallinnere verläuft. Dies ist in Abb. 4.28 veranschaulicht. Durch einfache geometrische Überlegungen ergeben sich dann die Richtungen (Polarwinkel), bei denen ein erhöhtes XPS-Signal aufgrund von *Vorwärtsstreuung* der Elektronen an Atomkernen auftritt. In Abb. 4.28 sind drei solche Richtungen beispielhaft angegeben. Tab.4.4 gibt eine Zusammenstellung der *Photoelektronenbeugungsmaxima* für Emission aus den obersten vier Lagen. Die Stärke der fokussierenden

1. Lage	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Lage	-	-	$-55°$	-	-	-	$35°$	-	-	-
3. Lage	$(-68°)$	-	$-55°$	-	$-20°$	-	$35°$	-	$(61°)$	-
4. Lage	$(-68°)$	$(-65°)$	$-55°$	$-35°$	$-20°$	$0°$	$35°$	$55°$	$(61°)$	$(65°)$

Tabelle 4.4: *Photoelektronenbeugungsmaxima (Polarwinkel ϑ) einer fcc(111)-Oberfläche für die obersten vier Lagen, bei Detektion entlang der $[11\bar{2}]$-Hauptsymmetrierichtung. Es sind alle Winkel im Bereich ($-70°$, $+70°$) aufgelistet (schwach fokussierende Richtungen in Klammern). Siehe auch Abb. 4.28*

Wirkung ist nicht für alle aufgelisteten Winkel identisch, sondern nimmt mit der Entfernung des Streuzentrums vom emittierenden Atom ab. Die kürzeste Distanz, $a_{NN} = 2.55$ Å, tritt bei Streuung an nächsten Nachbaratomen (NN) auf. Der zugehörige Streuwinkel beträgt $\vartheta = 35.3°$. Es folgen die Streuwinkel $-54.7°$ für den Abstand $1.41 \cdot a_{NN}$, $-19.5°$ für $1.7 \cdot a_{NN}$, und $0.0°$ für $2.5 \cdot a_{NN}$. Schwach fokussierende Richtungen, bei denen dieser Abstand noch größer ist, sind in Tab. 4.4 in Klammern dargestellt.

In Abb. 4.29 werden winkelaufgelöste Ni $2p_{3/2}$- und Cu $2p_{3/2}$ XPS-Spektren einer bis 600 K getemperten Schicht von 1.0 ML Ni / Cu(111) gezeigt. Die Daten wurden bei identischen Analysatoreinstellungen aufgenommen und zur Darstellung nicht skaliert, so daß ein quantitativer Vergleich der Ni $2p_{3/2}$- und der Cu $2p_{3/2}$-Intensitäten möglich ist. Zur Demonstration der starken Polarwinkelabhängigkeit des XPS-Signals sind fünf ausgewählte Polarwinkel, $\vartheta = 25°$, $30°$, $35°$, $40°$ und $45°$, mit signifikanten *Intensitätsunterschieden* dargestellt. Man

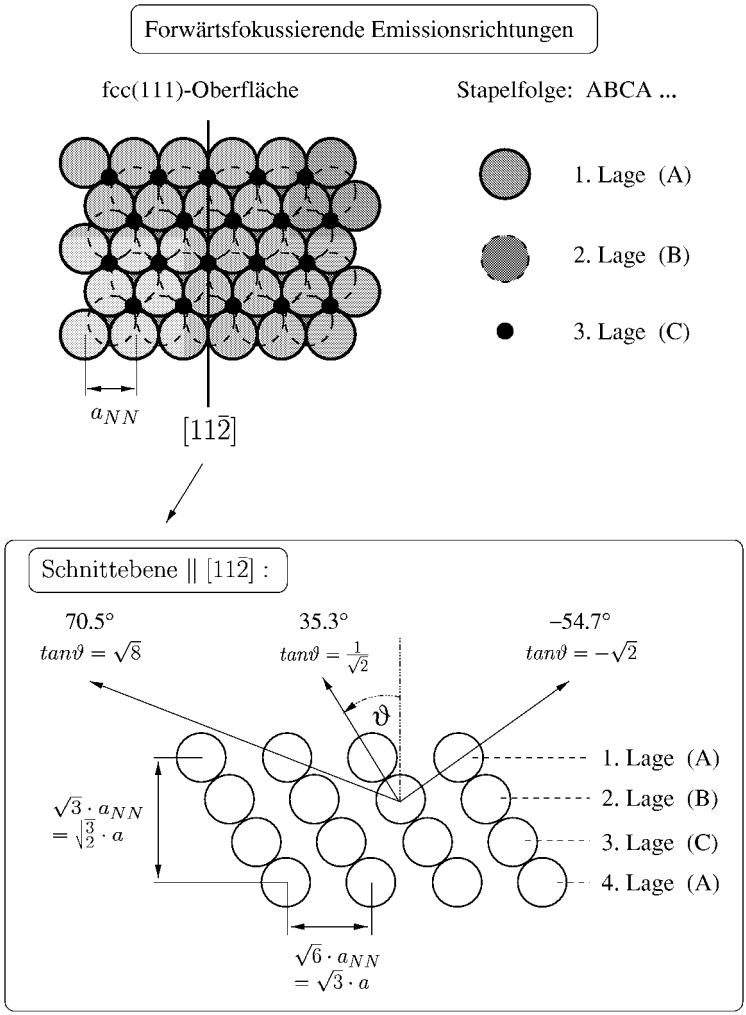


Abbildung 4.28: *Photoelektronenbeugung ('XPS Forward Scattering') an einer fcc(111)-Oberfläche: Fokussierende Richtungen bei Detektion in der durch* $[11\bar{2}]$ *und die Oberflächennormale aufgespannten Ebene;* ϑ *bezeichnet den Polarwinkel der emittierten Photoelektronen bezüglich der Oberflächennormalen.*

erkennt erhebliche Intensitätsunterschiede in Abhängigkeit vom Polarwinkel, welche auf Photoelektronenbeugungseffekte zurückzuführen sind: Sowohl Ni $2p_{3/2}$ als auch Cu $2p_{3/2}$ besitzen

ein (lokales) Intensitätsmaximum bei $\vartheta \sim 35°$, das zu größeren und kleineren Winkeln deutlich abfällt. Dieses Maximum kann mit der stark fokussierenden Beugung in Richtung $\vartheta = 35.3°$ erklärt werden, die bei Emission aus der 2. Lage (und tiefer) auftritt (siehe Tab. 4.4).

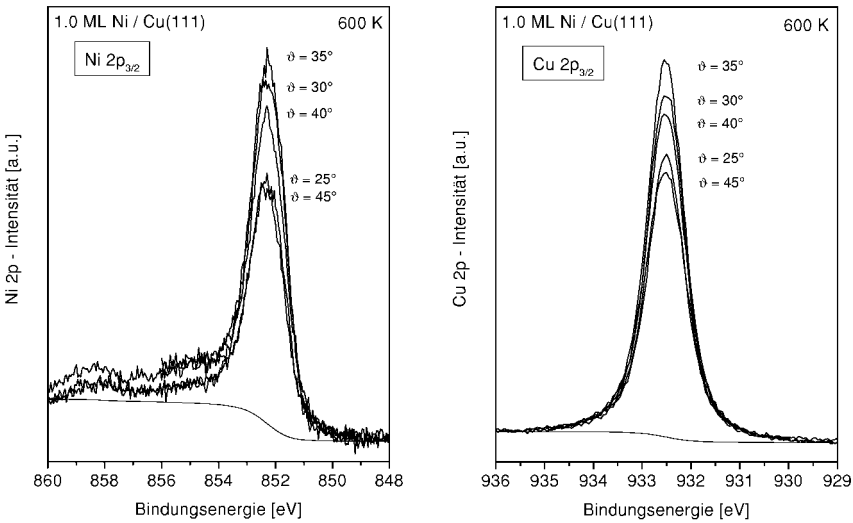


Abbildung 4.29: *Ni $2p_{3/2}$ und Cu $2p_{3/2}$ XPS-Spektren einer bis 600 K getemperten Schicht von 1.0 ML Ni / Cu(111): Ausgewählte Polarwinkel ($\vartheta = 25°, 30°, 35°, 40°, 45°$) zur Demonstration der XPS-Polarwinkelabhängigkeiten. Flächenbestimmung durch Integration über die hier dargestellten Energiebereiche, nach Subtraktion eines Shirley-Untergrunds. Winkelakzeptanz: $\Delta\vartheta = \pm 2°$; Paßenergie: 150 eV.*

Abb. 4.30 zeigt die Variation der Cu $2p_{3/2}$-Intensität mit dem Polarwinkel ϑ über den gesamten Meßbereich von $-70°$ bis $70°$. Deutlich erkennbar sind die enormen Intensitätsunterschiede. Das Cu $2p_{3/2}$-Signal enthält Beiträge aus allen oberflächennahen Schichten. Man erkennt einen starken it Intensitätsanstieg bei den oben genannten *fokussierenden Richtungen*. Zur eigentlichen Tiefenprofilanalyse müssen die entsprechenden winkelaufgelösten Ni $2p_{3/2}$-Spektren betrachtet werden. Dies ist in Abb. 4.31 für drei verschiedene Nickelbedeckungen auf Cu(111) dargestellt. Die Schichten wurden jeweils bis 300 K und 600 K getempert.

Eine Nickelbedeckung von 0.5 ML zeigt nach Tempern bis 300 K keine der für Photoelektronenbeugung charakteristischen Maxima im winkelaufgelösten Ni $2p_{3/2}$-Spektrum. Dies deutet darauf hin, daß sich alle Nickelatome in der obersten Lage (1. Lage) befinden und keine dreidimensionalen Nickelinseln existieren; Diffusion von Nickelatomen in den Kupferkristall findet

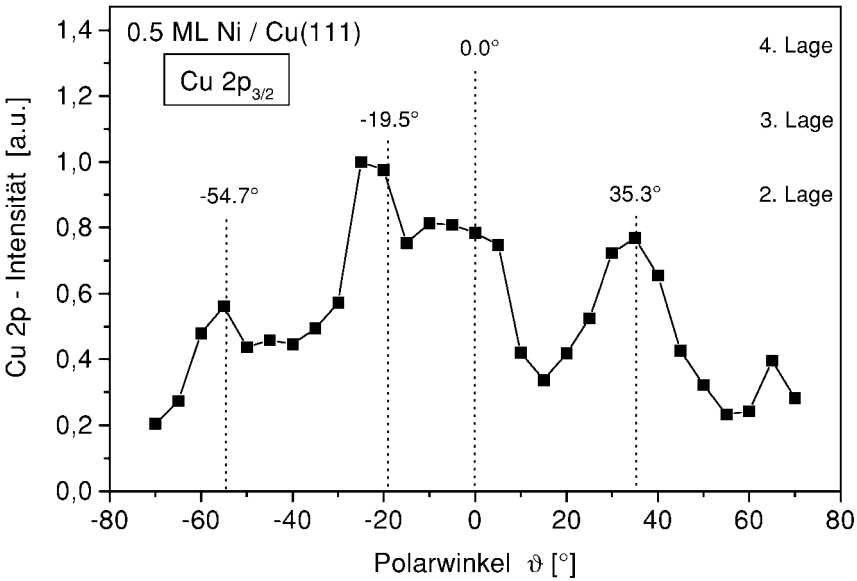


Abbildung 4.30: *Cu $2p_{3/2}$-Intensität einer bis 300 K getemperten Schicht von 0.5 ML Ni / Cu(111), in Abhängigkeit vom Polarwinkel ϑ (Winkelakzeptanz: $\Delta\vartheta = \pm 2°$); die Messungen wurden in 5°-Abständen aufgenommen. Eingezeichnet sind die stark fokussierenden Richtungen zusammen mit der Mindesttiefe (Lage), aus der die Elektronen emittiert wurden.*

bei dieser Temperatur noch nicht statt. Die Situation ändert sich entscheidend, wenn man diese Schicht bis 600 K tempert: Nun ist ein deutlicher Intensitätsanstieg bei den Polarwinkeln $\vartheta = -55°$ und 35° zu beobachten. Dies sind die (stark) fokussierenden Richtungen bei Emission aus der 2. Lage (siehe Tab. 4.4). Tempern bis 600 K bewirkt somit Diffusion von Kupferatomen an die Oberfläche. Ein Intensitätsanstieg bei $-20°$ wäre charakteristisch für Emission aus der 3. Lage (und tiefer). Das gemessene Signal läßt jedoch darauf schließen, daß sich nur ein geringer Anteil von Nickelatomen in Schichten unterhalb der 2. Lage befindet.

Ähnliche Ergebnisse liefern die winkelaufgelösten Spektren von 1.0 ML Ni / Cu(111). Das Ni $2p_{3/2}$-Signal der bis 300 K getemperten Schicht zeigt wenig Intensitätsvariation in Abhängigkeit vom Polarwinkel ϑ. Die Maxima bei $-55°$ und 35° sind schwach zu erkennen. Ein kleiner Anteil der Nickelatome befindet sich somit in der 2. Lage. Dies kann verschiedene Ursachen haben: (1) Dreidimensionale Diffusion von Nickelatomen ins Kristallvolumen oder Diffusion von Kupferatomen an die Oberfläche setzt in geringem Umfang schon bei Temperaturen

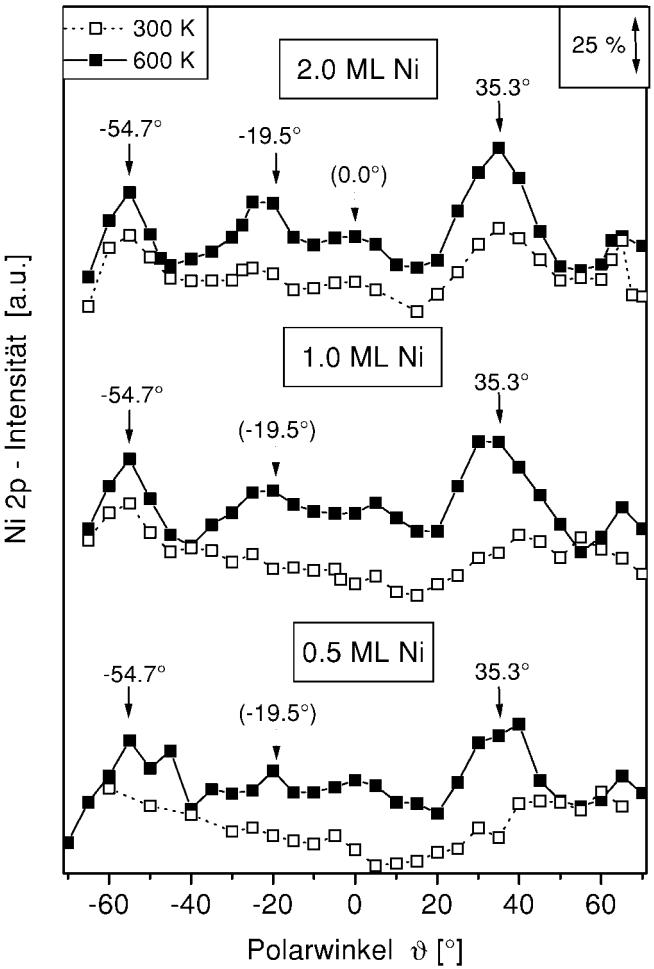


Abbildung 4.31: *Ni $2p_{3/2}$-Intensität von 0.5 ML, 1.0 ML und 2.0 ML Ni / Cu(111), in Abhängigkeit vom Polarwinkel ϑ (Winkelakzeptanz: $\Delta\vartheta = \pm 2°$), jeweils nach Tempern bis 300 K und 600 K; Messungen in 5°-Abständen. Pfeile bezeichnen Intensitätsmaxima der Photoelektronenbeugung (in Klammern schwach ausgeprägte Maxima). Die Spektren wurden entlang der Intensitätsachse geeignet verschoben (Prozentangabe rechts oben zur Abschätzung der Intensitätsvariationen).*

unter 300 K ein. (2) Es befinden sich (einzelne) Nickelatome auf zweidimensionalen Nickelinseln. In diesem Fall könnten noch dreidimensionale Nickelcluster vorhanden sein; oder aber die Nickelbedeckung ist etwas größer als nominell 1.0 ML. Da die beiden Intensitätsmaxima bei der Nickelbedeckung von 0.5 ML nicht zu sehen sind und auch unsere bisherigen Ergebnisse (TPD, XPS) für glatte Nickelschichten sprechen, kann eine etwas zu hohe Nickelbedeckung als die wahrscheinlichste Ursache angesehen werden[8]. Tempert man 1.0 ML Ni / Cu(111) bis 600 K, so erhält man wieder deutliche Maxima bei $-55°$ und $35°$, die charakteristisch für Nickelatome in der 2. Lage sind. Der Peak bei $-20°$, charakteristisch für die 3. Lage, ist nur sehr schwach zu sehen. Die geringe Intensität deutet darauf hin, daß sich die meisten Nickelatome in den beiden obersten Lagen befinden. Aus TPD-Messungen von CO auf 1.0 ML Ni / Cu(111) (Abb. 4.20) folgt, daß nach Tempern bis 600 K die Oberfläche nahezu vollständig mit Kupferatomen bedeckt ist, d. h. es ist *mindestens* eine Lage Kupfer an die Oberfläche segregiert. Beide Resultate (XPS, TPD) zusammen ergeben, daß eine bis 600 K getemperte Monolage Nickel hauptsächlich in der 2. Atomlage lokalisiert ist. Dies bestätigt auch der durch Dämpfungseffekte verursachte Abfall der Ni $2p_{3/2}$-Intensität nach Tempern bis 600 K (s. u.). Es ist somit eine Monolage Kupfer an die Oberfläche segregiert, die eine glatte Oberfläche bildet.

Bei einer bis 300 K getemperten Nickelbedeckung von zwei Monolagen erkennt man deutliche Maxima bei $-55°$ und $35°$ (2. Lage). Der Intensitätsanstieg bei $-20°$ (3. Lage) fällt dagegen viel schwächer aus. Die Atome einer Doppellage Nickel finden sich also näherungsweise in den obersten beiden Kristallschichten. Dies deutet auf glattes Wachstum der ersten beiden Nickellagen hin. Heizt man die Doppellage Nickel bis 600 K, so kommt der für die 3. Lage charakteristische Peak bei $-20°$ deutlich zum Vorschein, während der Anstieg bei $0°$ (4. Lage) nur sehr schwach ausgeprägt ist. Auch in diesem Fall ist eine Monolage Kupfer an die Oberfläche diffundiert, die Doppelschicht Nickel befindet sich in der 2. und 3. Atomlage.

Schließlich soll die Tiefe einer bis 600 K getemperten Nickellage aus der Ni $2p_{3/2}$- und Cu $2p_{3/2}$ XPS-Intensitätsänderung im Vergleich zu der bis 300 K getemperten Schicht abgeschätzt werden. Beispielhaft wird dies für die Bedeckung 1.0 ML Ni / Cu(111) in Abb. 4.32 für die ausgewählten (s. u.) Photoemissionswinkel $\vartheta = 15°$ und $\vartheta = 60°$ gezeigt. Man erkennt für beide Winkel eine Abnahme des Ni $2p_{3/2}$-Signals und einen Anstieg des Cu $2p_{3/2}$-Signals nach Tempern bis 600 K. Geht man davon aus, daß die bis 300 K getemperte Schicht eine pseudomorphe Nickel-Monolage auf Cu(111) darstellt, so kann aus den Intensitätsänderungen die mittlere Tiefe der Nickelatome nach Tempern bis 600 K abgeschätzt werden. Die Intensitätsunterschiede zwischen der bis 300 K und der bis 600 K getemperten Schicht werden mit zunehmendem Emissionswinkel ϑ deutlicher, da das Photoemissionssignal aus dem Kristallinneren bei schrägem Austritt aufgrund der längeren Wegstrecke im Kristall stärker gedämpft wird. Das Ni $2p_{3/2}$-Signal der oben liegenden pseudomorphen Nickel-Monolage (300 K) erfährt keine Dämpfung;

[8] In diesem Fall wurde keine spezielle Kalibrierung der Nickelmenge durchgeführt wurde; stattdessen wurden vorher bestimmte Verdampfer-Parameter übernommen, die sich aber zeitlich ändern können.

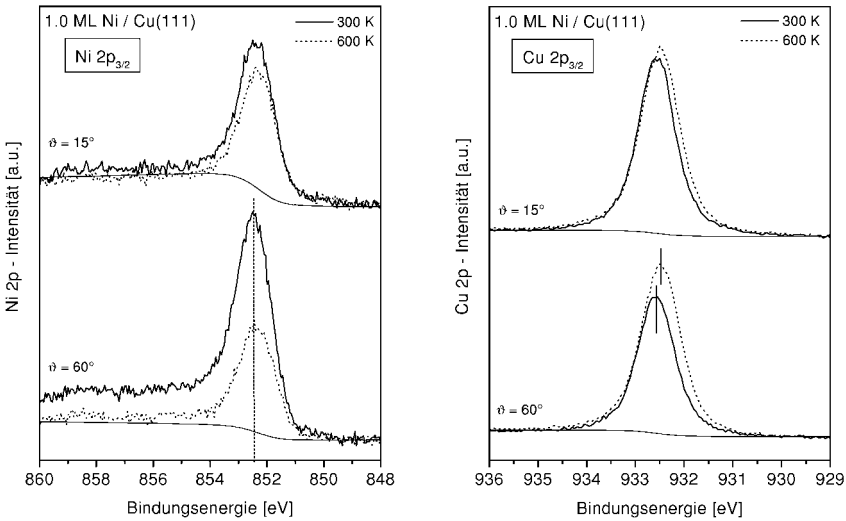


Abbildung 4.32: *Ni $2p_{3/2}$ und Cu $2p_{3/2}$ XPS-Spektren einer bis 300 K und 600 K getemperten Schicht von 1.0 ML Ni / Cu(111), aufgenommen bei zwei Polarwinkeln ($\vartheta = 15°$ und $\vartheta = 60°$) mit geringen Beugungseffekten. Flächenbestimmung durch Integration über die hier dargestellten Energiebereiche, nach Subtraktion eines Shirley-Untergrunds. Winkelakzeptanz: $\Delta\vartheta = \pm 2°$; Paßenergie: 150 eV.*

nach Tempern bis 600 K wird dessen Intensität durch die darüber liegende Kupferschicht exponentiell um den Faktor $exp(\frac{-x}{\lambda \cdot \cos\vartheta})$ gedämpft. Dabei bezeichnet x die (mittlere) Tiefe der Nickelatome, λ die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Kupferkristall, und ϑ den Emissionswinkel. Die mittlere freie Weglänge der Ni $2p_{3/2}$-Photoelektronen (kinetische Energie: 634 eV) in Kupfer beträgt nach Tanuma et al. [71] 11.8 Å; bei einem Cu(111)-Lagenabstand von 2.08 Å entspricht dies 5.7 Atomlagen. Somit sollte das Ni $2p_{3/2}$-Signal aus der zweiten Lage bei $\vartheta = 15°$ um 17 %, und bei $\vartheta = 60°$ um 30 % gedämpft werden. Ein Vergleich der Ni $2p_{3/2}$-Intensitäten in Abb. 4.32(links) ergibt Dämpfungen von 17 % ($\vartheta = 15°$) und 43 % ($\vartheta = 60°$). In ähnlicher Weise lassen sich die Cu $2p_{3/2}$-Intensitäten abschätzen. Dabei ist der Volumenbeitrag des Kupferkristalls durch Summation über alle Kristallebenen unter Berücksichtigung des jeweiligen Dämpfungfaktors zu berechnen. Die mittlere freie Weglänge der Cu $2p_{3/2}$-Photoelektronen (kinetische Energie: 554 eV) in Kupfer beträgt 10.8 Å oder 5.2 Atomlagen [71] . Segregiert nach Tempern bis 600 K exakt eine Monolage Kupfer an die Oberfläche, so befinden sich die Nickelatome in der 2. Atomlage. Der Cu $2p_{3/2}$-Intensitätsanstieg bezüglich einer pseudomomorphen Nickel-Monolage läßt sich zu 6 % ($\vartheta = 15°$) beziehungs-

weise 25 % ($\vartheta = 60°$) berechnen. Aus den Cu $2p_{3/2}$-Meßdaten von Abb. 4.32(rechts) ergeben sich die entsprechenden Werte zu 7 % und 27 %. Der Abfall des Ni $2p_{3/2}$-Signals und die Zunahme des Cu $2p_{3/2}$-Signals nach Tempern bis 600 K stimmen somit quantitativ relativ gut mit dem Modell einer an die Oberfläche segregierten Kupferlage überein. Es ist jedoch zu beachten, daß in diesem Fall eine exakte Tiefenbestimmung der Nickelatome allein unter Annahme der exponentiellen Dämpfung der XPS-Signale nicht möglich ist: Die XPS-Intensitäten vergrabener Schichten sind nicht nur von deren Tiefe abhängig, sondern unterliegen auch starken Schwankungen aufgrund der oben diskutierten Beugungseffekte. Diese Intensitätsschwankungen lassen sich im Gegensatz zur exponentiellen Dämpfung nicht leicht berechnen, da die Streuquerschnitte nicht bekannt sind. Um dennoch möglichst aussagekräftige Daten zu erhalten, wurden zwei Emissionswinkel ($\vartheta = 15°$ und $\vartheta = 60°$) gewählt, die nicht in der Nähe von fokussierenden Richtungen liegen. Eine sinnvolle Tiefenprofilanalyse der bis 600 K getemperten Nickelschichten ist allerdings nur in Kombination mit den Ergebnissen zur Photoelektronenbeugung möglich.

Schließlich sind die *Bindungsenergieverschiebungen* des Ni $2p_{3/2}$- und Cu $2p_{3/2}$-Niveaus nach Tempern bis 300 K und 600 K von Interesse. Dazu werden in Abb. 4.32 die Spektren zu $\vartheta = 60°$ betrachtet, da diese eine besonders hohe Oberflächensensitivität besitzen. Der Ni $2p_{3/2}$-Peak liegt nach Tempern bis 300 K und 600 K jeweils bei 852.37 eV. Aufschwimmen einer Lage Kupfer auf eine pseudomorphe Ni-Monolage bewirkt somit keine Veränderung der Ni $2p_{3/2}$-Bindungsenergie. Die detaillierte Analyse des temperaturabhängigen Wachstums (siehe Abb. 4.21) zeigt allerdings, daß sich das Ni $2p_{3/2}$-Niveau nach Tempern bis 550 K zu größeren Bindungsenergien (852.47 eV) und bei noch höheren Temperaturen wieder zu kleineren Energien verschiebt. Das Cu $2p_{3/2}$-Niveau einer bis 300 K getemperten pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111) liegt bei 932.56 eV. Dieser Wert liegt nahe an dem der reinen Cu(111)-Oberfläche (932.63 eV). Tempert man diese Schicht bis 600 K, so liegt die Bindungsenergie des Cu $2p_{3/2}$-Zustands bei 932.43 eV. Aufschwimmen einer Lage Kupfer verursacht somit eine signifikante Verschiebung des Cu $2p_{3/2}$-Zustands um 0.13 eV, die mit der veränderten chemischen Umgebung der an die Oberfläche segregierten Kupferlage erklärt werden kann ('surface core level shift'). Eine sehr ähnliche Cu $2p_{3/2}$-Bindungsenergie von 932.38 eV wurde in Kap. 4.2.2 für eine pseudomorphe Monolage Cu / Ni(111) nachgewiesen. Die chemische Umgebung für eine Cu-Monolage auf einer pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111) ist somit der auf Ni(111) sehr ähnlich.

Die (winkelaufgelösten) XPS-Messungen des Ni $2p_{3/2}$-Niveaus liefern, in Kombination mit CO TPD-Daten, folgendes Ergebnis zum Wachstum von Nickel auf Cu(111): *Pseudomorphe Nickelschichten* lassen sich durch Tempern bis 300 K herstellen. Heizt man die Schichten weiter bis 600 K, so diffundiert eine Lage Kupfer nach oben. Diese *aufgeschwommene Kupferchicht* bildet sich ebenfalls als *zweidimensionale Insel* aus und benetzt daher die Oberfläche vollständig.

4.4 Kupfer auf Ru(0001)

Das Wachstum von Kupfer auf der hexagonal dicht gepackten Ru(0001)-Oberfläche wurde bereits von zahlreichen Forschungsgruppen untersucht (siehe beispielsweise [84–99] und Referenzen darin). Wertvolle Erkenntnisse zu diesem Metallschichtsystem wurden auch in unserer Arbeitsgruppe durch Molekularstrahluntersuchungen gewonnen. Die Ergebnisse hierzu sind ausführlich beschrieben in der Dissertationsarbeit von S. Kneitz [67], den Diplomarbeiten von J. Gemeinhardt [100] und F. Maier [101], sowie in [39, 40]. Deshalb soll das *Wachstum* von Kupfer auf Ru(0001) in dieser Arbeit nur in Grundzügen behandelt werden.

Das Cu / Ru(0001)-System weist gegenüber Cu / Ni(111) grundlegende Unterschiede auf. Die *Gitterkonstante* von Kupfer ist um 2.5 % größer als die von Nickel, jedoch um 5.9 % kleiner als die von Ruthenium (siehe Tab. 4.1). Dies bedeutet, daß eine pseudomorphe Monolage auf Ni(111) eine geringe Kontraktion, auf Ru(0001) dagegen eine starke Expansion erfährt. Die kleinere Gitterkonstante (bzw. der kleinere Atomradius) von Kupfer im Vergleich zu Ruthenium würde für eine Legierungsbildung beim Cu / Ru-System sprechen [102]. Dies ist jedoch nicht der Fall: Heizen von Cu / Ru(0001)-Schichten führt zur thermischen Desorption von Kupfer. Der wesentliche Grund hierfür könnte in den sehr unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der beiden Materialien liegen. Darüber hinaus ist die *freie Oberflächenenergie* von Kupfer ($1.9\ Jm^{-2}$) deutlich kleiner als die von Ruthenium ($3.4\ Jm^{-2}$) [54][9]. Damit läßt sich das Ausbleiben einer Cu-Ru-Legierungsbildung erklären. Zur Diffusion von Kupferatomen ins Innere des Rutheniumkristalls wären Temperaturen erforderlich, die über der Desorptionstemperatur von Kupfer liegen.

Die aufgedampfte Kupfermenge kann nachträglich durch *TPD-Spektren von Kupfer* bestimmt werden. Eine aufwendige Bedeckungseichung durch CO-Titrationsexperimente ist bei diesem System nicht erforderlich. Als günstig erweist es sich dabei, daß sich die erste Lage (Monolage) Kupfer auf Ru(0001) von der zweiten Schicht (Bilage) bezüglich ihrer Desorptionstemperatur deutlich unterscheidet: Das Desorptionsmaximum der Monolage liegt bei ca. 1230 K, das der Bilage bei ca. 1120 K (Heizrate jeweils 10 K / sec [67]).

Durch *CO-Desorptionsmessungen* lassen sich wertvolle Informationen zum Wachstumsverhalten von Cu / Ru(0001) gewinnen. Auch bei diesem System wird ausschließlich molekulare Desorption von CO beobachtet, d. h. weder auf Ruthenium- noch auf Kupferflächen findet Dissoziation von CO-Molekülen statt. In Abb. 4.33 sind CO TPD-Spektren von verschiedenen Kupferbedeckungen auf Ru(0001) dargestellt. Die Kupferschichten zu (b) - (e) wurden jeweils bei 900 K aufgedampft. Diese Substrattemperatur ist tief genug, um Adsorption von Kupfermultilagen zu erlauben; andererseits ist sie ausreichend hoch, so daß dreidimensionales

[9] Die dort angegebenen Werte wurden für polykristalline Proben berechnet.

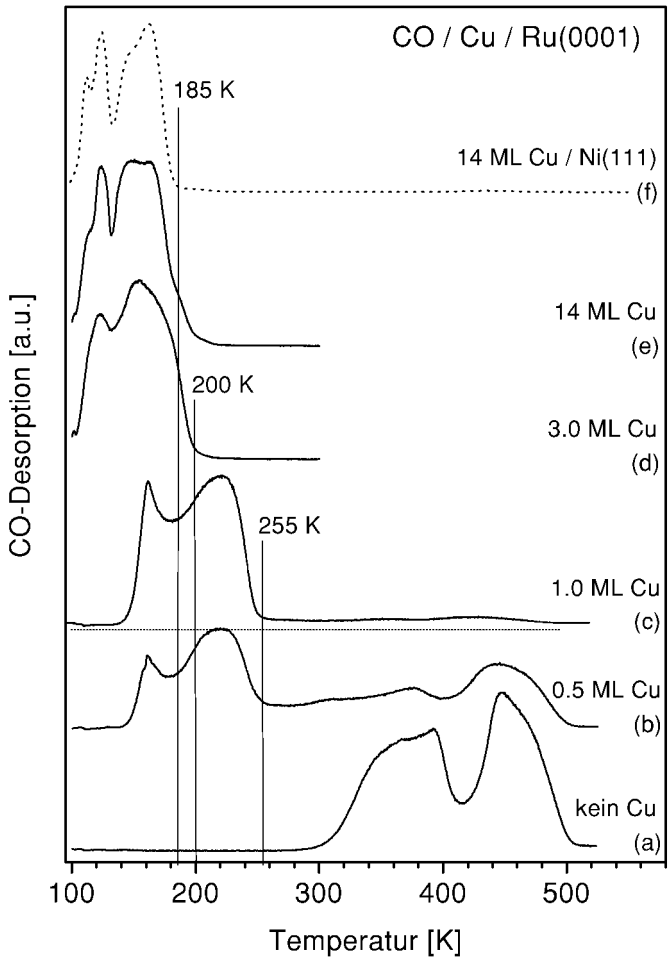


Abbildung 4.33: *CO TPD-Spektren von Cu / Ru(0001) (Heizrate: 5 K / sec): verschiedene Kupferbedeckungen. Die Kupferschichten (b) - (e) wurden jeweils bei 900 K aufgedampft, die Schicht mit 1.0 ML Cu (c) wurde anschließend bis 1150 K getempert. (f) Zum Vergleich das CO TPD-Spektrum von bis 600 K getemperten 14 ML Cu / Ni(111) (glatte, relaxierte Cu-Multilagen).*

Wachstum von Kupferclustern verhindert wird [67]. Die Kupferschicht zu Spektrum (c) wurde zusätzlich bis 1150 K getempert. Dadurch entsteht eine glatte, pseudomorphe Monolage (s. u.). Die Kupferschichten zu (b) - (e) bedecken die Rutheniumoberfläche vollständig, das CO TPD-Spektrum (a) wurde von der unbedeckten Ru(0001)-Oberfläche aufgenommen. Zum Vergleich ist auch ein CO TPD-Spektrum von einer glatten, relaxierten Cu-Multilagenschicht (14 ML Cu / Ni(111), getempert bis 600 K) dargestellt (Spektrum (f)). Man sieht, daß die CO TPD-Signale von Kupfer- und Rutheniumflächen deutlich separiert sind. Desorption von der reinen Rutheniumoberfläche (Spektrum (a)) findet zwischen 300 K und 500 K statt. Die beiden ausgeprägten Maxima bei $\sim$ 390 K und $\sim$ 450 K, sowie die Schultern bei $\sim$ 350 K und $\sim$ 470 K, können definierten Adsorptionszuständen von CO zugeordnet werden [103]. Desorption von glatten, relaxierten Kupfer-Multilagen (Spektrum (f)) oder einer Cu(111)-Oberfläche ist bereits bei 185 K abgeschlossen. Dagegen desorbiert CO von einer pseudomorphen Monolage Kupfer (Abb. 4.33c) zwischen 140 K und 255 K. Die Verschiebung der maximalen Desorptionstemperatur um 70 K zu höheren Temperaturen verdeutlicht den großen Einfluß der Substratunterlage (Ruthenium) auf die chemischen Eigenschaften der Kupfermonolage. Ursachen hierfür können sowohl *geometrischer* als auch *elektronischer* Natur sein: Die starke Expansion der Kupfermonolage um 5.9 % gegenüber der Cu(111)-Oberfläche bewirkt ebenso eine Änderung der elektronischen Zustände wie die starke Kopplung der elektronischen Kupfer- und Ruthenium-Zustände[10] (siehe Kapitel 6.3). Das CO-TPD von 3.0 ML Cu (Abb. 4.33d) ist im Vergleich zur Monolage Kupfer (c) zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben; die maximale Desorptionstemperatur liegt aber immer noch um 15 K höher als bei Kupfermultilagen (e). In diesem Bedeckungsbereich nimmt das Wachstum von Kupfer ein kompliziertes Verhalten an: Kupfer wächst bei Bedeckungen über einer Monolage nicht mehr pseudomorph, sondern reagiert auf die große Gitterfehlanpassung zum Ru(0001)-Substrat durch sukzessive *Relaxation* (Stranski-Krastanov-Wachstum). STM-Studien zeigen, daß sich dabei unterschiedlich rekonstruierte Domänen ausbilden [94, 95, 98, 99]. Vollständige Relaxation des Kupfergitters, d. h. Wachstum mit der Gitterkonstante von Kupfer, wird erst bei Bedeckungen deutlich oberhalb von 10 ML erreicht. Dies verdeutlicht das CO-TPD der bis 900 K getemperten Schicht von 14 ML Cu / Ru(0001) (Spektrum (e)). Auch in diesem Spektrum sind noch Unterschiede zu demjenigen von relaxierten Cu-Multilagen (f) zu erkennen: Beispielsweise ist ein kleines Desorptionssignal zwischen 185 K und 200 K immer noch sichtbar. Somit ist der Einfluß des Ruthenium-Substrats bei einer Kupfer-Schichtdicke von 14 ML noch nicht vollständig verschwunden. Das komlizierte Wachstumsverhalten von Cu / Ru(0001) bei Kupferbedeckungen größer 1.0 ML ist dafür verantwortlich, daß das CO-TPD bei 3.0 ML Cu (d) und auch bei 14 ML Cu (e) deutlich weniger Struktur aufweist als das von relaxierten Multilagen (f) oder einer pseudomorphen Monolage (c).

[10] Die Kupfermonolage auf Ni(111) dagegen erfährt eine geringe Kontraktion um 2.5 % und zeigt eine deutlich schwächere elektronische Kopplung zum Substrat (siehe Kapitel 6.1). Damit läßt sich die kleinere Verschiebung der CO-Desorptionstemperatur von 15 K (siehe Abb. 4.2) begründen.

Zur Herstellung einer *pseudomorphen Monolage* Kupfer wurde folgende *Präparationsmethode* verwendet: (A) Bei einer Kristalltemperatur von 900 K werden ca. 3.0 ML Kupfer aufgedampft. Diese erhöhte Temperatur wählt man, um bereits beim Aufdampfprozeß eine einigermaßen glatte Schicht zu erzeugen. Durch Tempern der Kupfersschicht bis 1150 K (Heizrate 5 K / sec) werden dann Multilage(n) und Bilage desorbiert. Bei dieser Temperatur bildet sich eine glatte, pseudomorphe Kupfer-Monolage aus. Um nicht auch Atome aus der Monolage zu desorbieren, wird der Kristall unmittelbar nach Erreichen der Maximaltemperatur wieder abgekühlt (Kühlrate ca. 5 K / sec). Es sei erwähnt, daß sich ähnlich glatte Schichten durch eine zweite, von S. Kneitz [67] entwickelte Präparationsmethode herstellen lassen: (B) Bei einer Kristalltemperatur von 1050 K wird eine 3.0 ML entsprechende Kupfermenge dosiert (Audampfrate: 0.2 ML / min). Die 'optimale' Wachstumstemperatur ist in diesem Fall von der Aufdampfrate abhängig. S. Kneitz verwendete zur Präparation von pseudomorphen Kupfer-Monolagen eine um 17 K höhere Aufdampftemperatur von 1067 K, aber auch eine andere Aufdampfrate. Nach [67] ist diese Temperatur hoch genug, um Adsorption der Bilage zu verhindern und eine glatte Schicht auszubilden; andererseits ist die Temperatur tief genug, so daß keinerlei Desorption aus der Kupfer-Monolage erfolgt. Die Qualität der Kupferschichten kann nachträglich sehr gut durch thermische Desorption von CO untersucht werden. In Abb. 4.34 sind CO TPD-Daten von unterschiedlich präparierten Kupferschichten zusammengestellt. Alle Spektren zeigen verschwindende CO-Desorption bei Temperaturen über 260 K. Da Desorption von Ru(0001) oberhalb $\sim$ 300 K stattfindet (siehe Abb.4.33a), bedecken die Kupferschichten (a) - (d) die Rutheniumoberfläche vollständig[11]. Die Spektren (c) und (d) entsprechen den beiden oben beschriebenen Methoden (A) und (B) zur Herstellung einer pseudomorphen Monolage Kupfer. Auffallend sind die jeweils deutlich ausgeprägten Desorptionmaxima bei 165 K und 220 K. Die Kupferschichten zu den Spektren (a) - (c) wurden durch Aufdampfen von 3.0 ML Cu und anschließendes Tempern hergestellt. Heizt man die Schicht bis 1125 K (b) oder 1140 K (a), so ist die CO-Desorption bereits bei 200 K nahezu vollständig abgeschlossen, ähnlich dem CO-TPD von 3.0 ML Cu (Spektrum (d) in Abb. 4.33). Nach Tempern bis 1140 K ist anscheinend ein Großteil der Bilage noch nicht desorbiert, während nach Tempern bis 1150 K diese vollständig verschwunden ist. Die Präparation einer idealen, pseudomorphen Monolage Kupfer auf Ru(0001) hängt somit entscheidend von der exakten Einstellung der Temperatur beziehungsweise der Reproduzierbarkeit des Heizvorgangs ab.

Vergleich der CO TPD-Spektren

Zum Vergleich werden in Abb. 4.35 CO-Desorptionsspektren von allen in dieser Arbeit untersuchten Metalloberflächen gezeigt. Die mit Kupfer terminierten Oberflächen Cu(111), 1 ML Cu

[11] Die äußerst geringe Desorption von Rutheniumflächen in Spektrum (c) kann von CO-Desorption vom Probenrand herrühren.

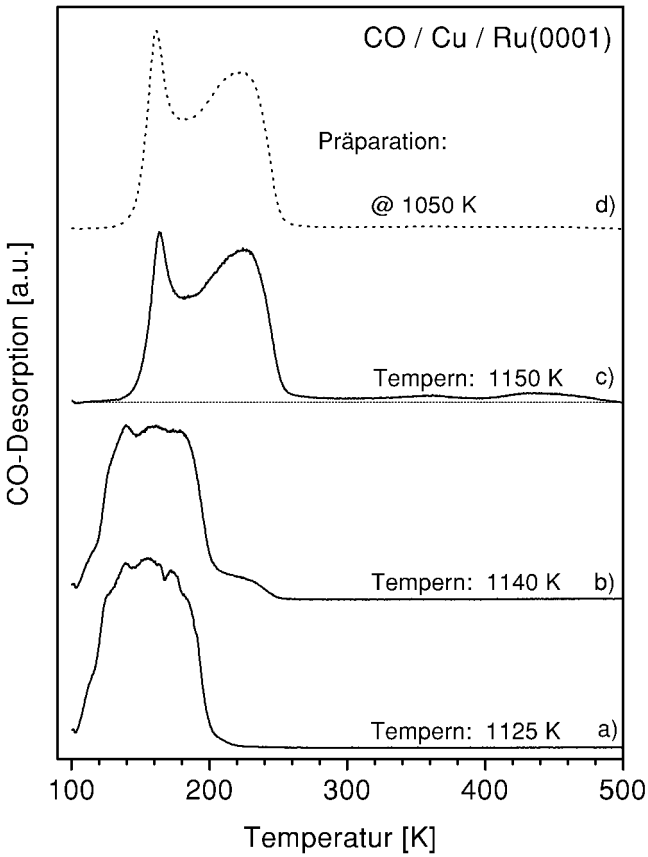


Abbildung 4.34: *CO TPD-Spektren von Cu / Ru(0001) (Heizrate: 5 K / sec): verschiedene Präparationsmethoden (Erklärung im Text).*

/ Ni(111), und die bis 600 K getemperte Monolage Ni / Cu(111) zeigen CO-Desorption in einem sehr ähnlichen Temperaturbereich. Die Desorption von diesen Oberflächen ist bei 200 K abgeschlossen[12]. CO-Desorption von einer pseudomorphen Monolage Cu / Ru(0001) kann dagegen bis zu Temperaturen von 255 K beobachtet werden. Die Bindung der CO-Moleküle zum Cu / Ru-Substrat ist somit stärker als bei den anderen Cu-terminierten Systemen. Ursache für

[12]Das kleine Desorptionssignal von der bis 600 K getemperten Ni / Cu(111)-Schicht zwischen 200 K und 250 K kann Desorption von Defekten bzw. vom Probenhalter zugeschrieben werden.

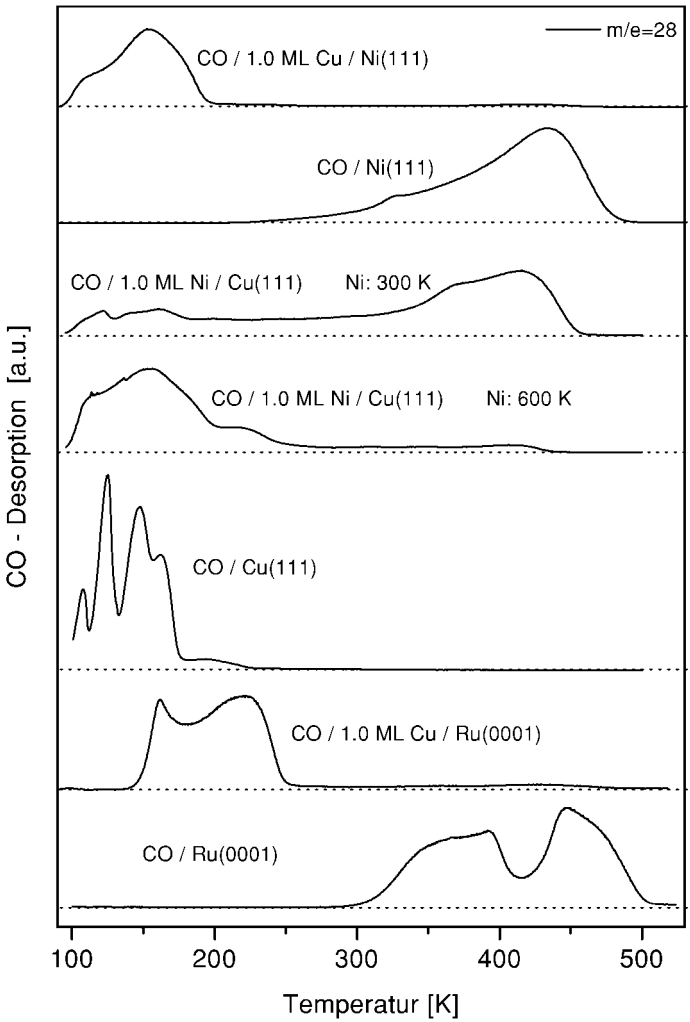


Abbildung 4.35: *CO TPD-Spektren von den in dieser Arbeit untersuchten Metallschichtsystemen. Heizraten: 1 K / sec bei Cu(111)-Substrat; 5 K / sec bei Ni(111)- und Ru(0001)-Substrat.*

die stärkere Wechselwirkung ist die Veränderung der elektronischen Eigenschaften der Monolage Kupfer, zum einen durch die Expansion um 5.9 % auf Ru(0001), zum anderen durch die elektronische Kopplung mit dem Ru-Substrat. Zum Vergleich sind auch CO-Desorptionsspektren von den Übergangsmetallen Ni(111) und Ru(0001) dargestellt. CO-Desorption von diesen reaktiven Oberflächen erstreckt sich bis zu Temperaturen von 490 K bzw. 500 K. Dissoziation von CO findet auf keiner der untersuchten Metalloberflächen statt.

5

Benzol-Adsorption

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Benzol (C_6D_6) auf den Metallschichtsystemen Cu / Ni(111), Ni / Cu(111) und Cu / Ru(0001) vorgestellt. Die Untersuchungen wurden aus verschiedenen Gründen durchgeführt: (1) Das Adsorptions- und Reaktionsverhalten von Benzol hat Modellcharakter für die Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffen mit Metallen. Bei den hier untersuchten heteronuklearen Metallschichtsystemen stellt sich insbesondere die Frage, inwieweit eine ultradünne Metallschicht (Monolage) die chemischen Eigenschaften des Substrats verändert. (2) Das freie Molekül gehört der D_{6h}-Symmetriegruppe an. Es besitzt sechszählige Rotationssymmetrie (C_6) mit zwei unterschiedlichen Spiegelebenen (σ_v, σ_d) senkrecht zur Molekülebene; außerdem ist die Molekülebene (σ_h) Spiegelebene des Systems (siehe Abb. 2.3 in Kapitel 2.1.2). Aufgrund der hohen Symmetrie kann – bei Verwendung von linear polarisiertem Licht und Symmetrieauswahlregeln – die Adsorptionsgeometrie durch winkelaufgelöste UPS-Messungen bestimmt werden. Dies gilt insbesondere in Verbindung mit der dreizähligen Symmetrie (C_{3v}) von *hexagonalen* fcc(111)- und hcp(0001)-Oberflächen. (3) Schließlich wurde die Adsorption von Benzol auf reinen Einkristalloberflächen der in dieser Arbeit verwendeten Metalle (Cu, Ni, Ru) bereits in den vergangenen zwei Jahrzehnten eingehend studiert [9, 24, 30, 75, 77, 78, 104–122]. Das Interesse galt dabei sowohl dem reaktiven Verhalten und dessen Temperaturabhängigkeit auf verschiedenartigen Oberflächen (Übergangsmetalle, Edelmetalle), als auch der elektronischen und geometrischen Struktur von adsorbiertem Benzol.

Auf allen bislang untersuchten dicht gepackten Metalloberflächen wurde eine Molekülorientierung parallel zur Oberfläche gefunden – im Gegensatz zu schräg stehenden Molekülen in physisorbierten Benzolkondensaten [123–125]. Die chemische Bindung erfolgt dabei fast ausschließlich über das delokalisierte π-Ringsystem. Die beiden senkrecht zur Molekülebene stehenden π-Orbitale ($1e_{1g}$ und $1a_{2u}$) wechselwirken mit metallischen d-Bändern entsprechender Symmetrie. Sie zeigen dabei eine Bindungsenergieverschiebung, deren Größe Aussagen über

die Bindungsstärke zum Substrat zuläßt. Dagegen sind die stärker in der Molekülebene lokalisierten σ-Orbitale deutlich schwächer an der Bindung zum Substrat beteiligt. Dies zeigen schon frühe Untersuchungen von Demuth et al. für Benzol / Ni(111) [126, 127]. Die *Art* der Molekülbindung ist auf allen Metalloberflächen sehr ähnlich, ihre *Stärke* hängt jedoch vom Metalltyp ab. Schwach gebundene Moleküle findet man häufig auf Münz- oder Edelmetalloberflächen, die keine d-Zustände an der Fermikante besitzen. Beispielhaft sei die Benzoladsorption auf der Cu(111)-Oberfläche [75, 77, 78, 104, 105] genannt, die als Referenzoberfläche für die von uns untersuchten Metallschichtsysteme von Bedeutung ist. Deutlich stärker ist die Bindung auf Übergangsmetallen: In diesem Fall koppeln die π-Orbitale der Moleküle an das nicht vollständig besetzte metallische d-Band.

Zu den für diese Arbeit wichtigen Übergangsmetalloberflächen, Ni(111) [9, 24, 30, 106–118, 120, 126, 127] und Ru(0001) [111, 121, 122], existieren bereits detaillierte Studien; sie sollen für die Adsorptionsuntersuchungen an Metallschichtsystemen in diesem Kapitel zum Vergleich herangezogen werden. Im Gegensatz zur Adsorption auf Cu(111) [77] bildet Benzol auf den Übergangsmetallen Ni(111) [30, 107] und Ru(0001) [111, 121, 122, 128] geordnete Strukturen bei Raumtemperatur aus. Bei beiden Systemen wird für hohe Bedeckungen eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$ LEED-Überstruktur beobachtet. Die geordneten Adsorbatstrukturen sind eine Folge des Wechselspiels zwischen Molekül-Metall- und intermolekularen Wechselwirkungen. Durch ARUPS-Messungen konnte für Benzol / Ni(111) die azimutale Orientierung der Benzolmoleküle bestimmt werden [9, 30, 108, 109]. Aus LEED I(V)-Untersuchungen folgt, daß Benzol auf Ni(111) und Ru(0001) auf dreifach koordinierten hcp-Plätzen adsorbiert [114]; für Benzol auf Cu(111) liegen keine derartigen Untersuchungen vor .

Die starke chemische Bindung von Benzol zu Ni(111) und Ru(0001) führt bei diesen Substraten zu deutlichen geometrischen Änderungen in der obersten Atomlage. LEED I(V)-Studien zeigen, daß die oberste Nickellage eine starke Korrugation von 0.14 Å erfährt [114]; die oberste Rutheniumlage wird durch das Adsorbat gleichförmig um 0.05 Å nach unten geschoben [122, 129].

Selbst bei sehr starker Wechselwirkung mit Übergangsmetalloberflächen ändert sich die Geometrie des Kohlenstoffgerüsts der Benzolmoleküle nur geringfügig. Zu diesem Ergebnis kommen Photoelektronenbeugungs- und LEED I(V)-Messungen: Bei Adsorption auf Ni(111) findet lediglich eine gleichförmige Expansion (bezüglich des freien Benzolmoleküls) in der Molekülebene um 6 % [106, 114] statt; auf Ru(0001) zeigen die Moleküle eine ähnliche Korrugation wie die Oberfläche (s. o.), wodurch die C-Atome geringe Auslenkungen (0.04 Å) aus der Molekülebene erfahren [122, 129, 130]. Bei nicht-dissoziativer Adsorption von Benzol auf Metalloberflächen bleibt die elektronische Struktur der Moleküle im wesentlichen erhalten, es findet keine Rehybridisierung statt (siehe beispielsweise [126, 127]). Dies ist Voraussetzung für eine eindeutige Zuordnung der Orbitale und den Vergleich von freien mit adsorbierten Mo-

lekülen. Dank zahlreicher vorangegangener Arbeiten [9, 24, 30, 108, 109] ist dies beim Benzol leicht möglich.

5.1 Benzol-TPD

Zu allen in dieser Arbeit untersuchten Metallschichtsystemen wurden auch TPD-Spektren von adsorbiertem Benzol (C_6D_6) aufgenommen[1]. Sie liefern wertvolle Informationen über die Bindungen: Die *Desorptionstemperatur* ist ein Maß für die Stärke der Benzol-Metall-Wechselwirkung. Das *Dissoziationsverhalten* beim Heizen von Benzolschichten gibt Hinweise zur Reaktivität der Oberfläche. Bei den TPD-Messungen wurden immer die Signale für molekulares Benzol ($m/e = 84$) und molekularen Wasserstoff ($m/e = 4$) im Quadrupol-Massenspektrometer registriert. Die Menge von dissoziierten Benzolmolekülen ist dem D_2 TPD-Signal proportional. Um das TPD-Signal des Wasserstoffs von dessen Restgas-Partialdruck im UHV-Rezipienten zu unterscheiden, wurde in allen Experimenten deuteriertes Benzol (C_6D_6) verwendet. Die chemischen Eigenschaften von deuteriertem Benzol sind identisch denen von C_6H_6. Molekular desorbierender Wasserstoff (D_2) entsteht durch Dissoziation der Benzolmoleküle und anschließende Rekombination der Wasserstoffatome. Die D_2-Desorption von Ni(111) und Ru(0001) erfolgt dabei zum Zeitpunkt der Rekombination. Ein ähnliches Desorptionsverhalten zeigt reiner Wasserstoff (D oder H) auf den reaktiven Übergangsmetallen Ni(111) und Ru(0001): Atomar gebundener Wasserstoff desorbiert nach Rekombination zu D_2 oder H_2 molekular. Die Desorptionstemperaturen von reinen Wasserstoff-Adsorbatschichten auf Übergangsmetallen sind deutlich niedriger als die des bei der Benzol-Dissoziation desorbierenden Wasserstoffs. TPD-Messungen von Wasserstoff auf Ni(111) zeigen beispielsweise D_2-Desorption bei Temperaturen zwischen 270 K und 430 K [131, 132]. Das D_2-Desorptionssignal von Benzol / Ni(111) wird dagegen im Bereich zwischen 400 K und 700 K detektiert (siehe Abb. 5.1). Bei derart hohen Temperaturen ist Wasserstoff von Ni(111) bereits desorbiert. Dies deutet darauf hin, daß die D_2-Desorption zum Zeitpunkt der Dissoziation der Benzolmoleküle erfolgt.

In den folgenden Abschnitten sind TPD-Daten von Benzol auf den pseudomorphen Monolagen Cu / Ni(111), Ni / Cu(111) und Cu / Ru(0001) zusammengestellt. Dazu werden Spektren von den reinen Einkristalloberflächen Ni(111), Cu(111) und Ru(0001)) gezeigt. Zum Vergleich des Desorptionsverhaltens auf den unterschiedlichen Metalloberflächen wurde jeweils eine (nahezu) gesättigte chemisorbierte Benzollage präpariert. Die hierfür erforderliche Benzolbedeckung hängt entscheidend vom Substrat ab. Für die Übergangsmetalloberflächen Ni(111) und Ru(0001) kann diese Bedeckung sehr genau (Fehler < 5 %) bestimmt werden, da charakteristische LEED-Überstrukturen der Molekülschicht beobachtet werden [30, 107, 121, 122]. Dagegen muß bei den weniger reaktiven Cu-terminierten Oberflächen Cu / Ni(111), Cu / Ru(0001) und

[1] Die entsprechenden CO TPD-Daten wurden bereits in Kapitel 4 gezeigt.

Cu(111) eine Unsicherheit von $\pm$ 15 % angegeben werden. Auf diesen Substraten wurden keine LEED-Überstrukturen beobachtet. Einer direkten Bedeckungseichung durch das Desorptionssignal steht die schwere Separierbarkeit des TPD-Peaks der ersten Benzollage von den Benzol-Multilagen entgegen. Die absolute Benzolmenge wurde in diesen Fällen durch Vergleichsmessungen von Benzol / Ni(111) oder den auf verschiedenen Substratunterlagen ähnlich strukturierten Multilagen-Desorptionsspektren [107, 119, 123–125] kalibriert.

Benzol / Cu / Ni(111)

Abb. 5.1 zeigt Benzol TPD-Spektren von einer pseudomorphen Monolage Kupfer auf Ni(111) (oben), und von der reinen Ni(111)-Oberfläche (unten). Das Benzol-TPD von Ni(111) stammt von einer bei 200 K adsorbierten Sättigungsbedeckung, welche eine bereits in früheren Arbeiten [30, 108, 114] untersuchte $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$ LEED-Überstruktur zeigt. Dementsprechend kann die Bedeckung mit 0.14 ML ($= 1/7$) angegeben werden. Benzoldesorption findet im Temperaturbereich zwischen 270 K und 470 K statt. Auffallend ist das hohe D_2-Signal zwischen 400 K und 700 K, mit dem Desorptionsmaximum bei $\sim$ 450 K. Steinrück et al. [108] konnten durch Vergleich mit D_2 TPD-Messungen von Ni(111) [131] den Anteil der bei der thermischen Desorption dissoziierenden Benzolmoleküle zu 39 % bestimmen. Der schmale C_6D_6-Desorptionspeak bei 300 K wird molekularer Desorption aus der komprimierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Schicht zugeordnet [30, 108].

Im Vergleich dazu zeigen die TPD-Spektren von der Monolage Kupfer auffällige Unterschiede. Benzol desorbiert ausschließlich molekular; die Temperaturen sind deutlich niedriger als bei Ni(111): die Desorption von Cu / Ni(111) ist bei 240 K nahezu vollständig abgeschlossen. Das TPD-Spektrum von der pseudomorphen Monolage Kupfer ist dem von einer Cu(111)-Oberfläche sehr ähnlich. Dies zeigt der Vergleich mit Abb. 5.3, sowie mit den TPD-Daten von Xi et al. [75]). In Übereinstimmung mit deren Erklärung schreiben wir das Signal zwischen 240 K und 340 K Desorption von Stufenkanten und / oder Defekten der Kupferschicht zu. Die kleine Fläche (< 5 % des Gesamtsignals) deutet auf eine geordnete Kupferschicht mit geringer Defektdichte hin. Eine Bedeckung von 0.08 ML entspricht der flach liegendenden, chemisorbierten Benzollage. Sie wurde durch Tempern einer dicken Benzolschicht von ca. 1.0 ML bis 160 K (Heizrate: 1 K / sec) hergestellt. Eine etwas größere Bedeckung von 0.13 ML wurde durch Tempern einer entsprechenden Schicht bis 148 K (Heizrate: 1 K / sec) präpariert. Sie zeigt einen zusätzlichen Desorptionspeak bei 155 K, der durch sich teilweise aufrichtende Benzolmoleküle verursacht wird (siehe Kapitel 5.2.1). Dieser Peak ist ähnlich scharf wie derjenige der komprimierten Benzolstruktur auf Ni(111) bei 300 K; im Gegensatz zu diesem resultiert er von einer dreidimensionalen Umordnung der Moleküle.

In Abb. 5.2 ist eine Serie von TPD-Spektren für Benzolbedeckungen zwischen 0.08 ML und

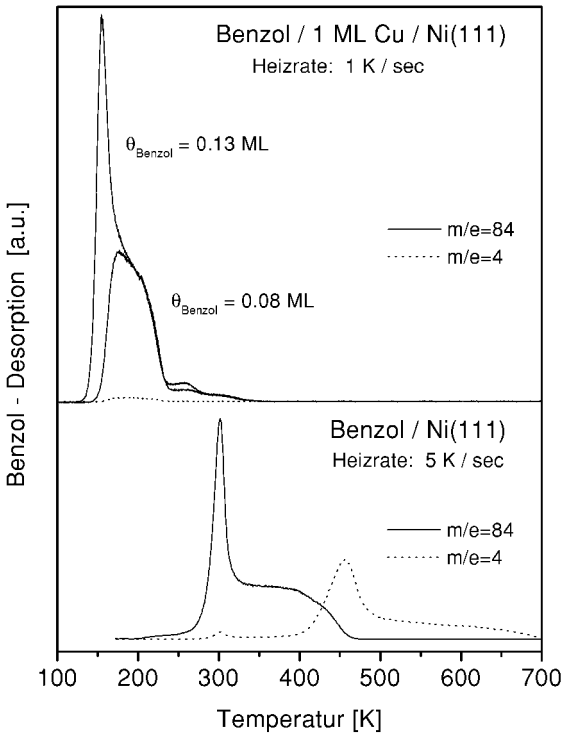


Abbildung 5.1: *(Oben) Benzol TPD-Spektren von 1.0 ML Cu / Ni(111): die kleinere Bedeckung (0.08 ML) entspricht der flach liegenden chemisorbierten Lage; die Benzolbedeckung von 0.13 ML stellt die chemisorbierte Sättigungsbedeckung dar. (Unten) Benzol TPD-Spektrum von Ni(111).*

0.67 ML auf der Kupfer-Monolage dargestellt. Da auf dieser Oberfläche keine Dissoziation erfolgt, werden nur die Daten für molekulares Benzol (C_6D_6) gezeigt. Die Spektren (a) und (b) entsprechen denen aus Abb. 5.1. Der Peak bei 155 K sättigt bei $\sim$ 0.15 ML (c). Erhöht man die Benzolmenge, entwickelt sich bei 151 K ein neuer Zustand (α_1), der bei 0.31 ML (e) in Sättigung geht. Er wird Desorption aus der ersten physisorbierten Lage, die direkt auf der schwach chemisorbierten Schicht adsorbiert ist, zugeschrieben. Bei noch größeren Bedeckungen beobachtet man zwei weitere Desorptionszustände. Der α_2-Peak tritt nur zwischen $\sim$ 0.33 ML und $\sim$ 0.60 ML auf. Mit seinem Verschwinden beginnt bei $\sim$ 0.5 ML (h) der α_3-Zustand zu wachsen. Dessen Desorptionsmaximum schiebt dabei von 147 K (h) nach 149 K

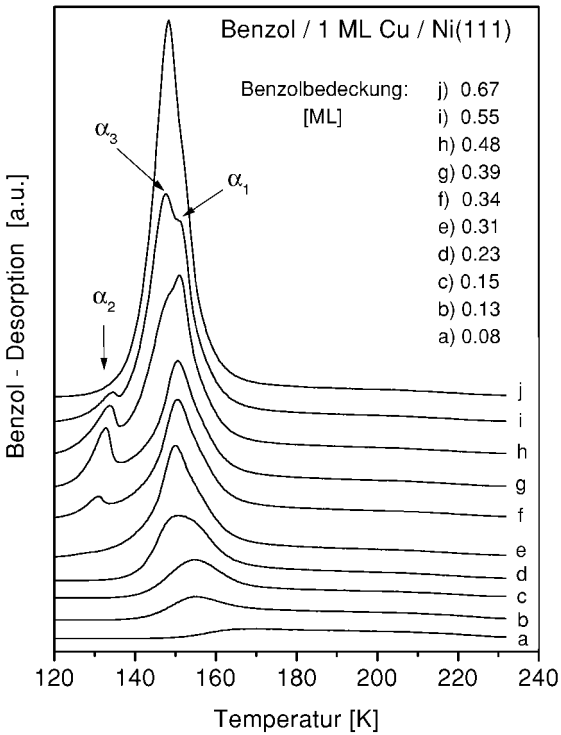


Abbildung 5.2: *Serie von Benzol TPD-Spektren auf 1.0 ML Cu / Ni(111): die Bedeckung wurde von 0.08 ML bis 0.67 ML variiert. Heizrate: 1 K / sec.*

(j). Da der α_3-Peak – auch bei noch größeren Benzolmengen – kein Anzeichen von Sättigung zeigt, wird er der Desorption von kondensierten Benzol-Multilagen (Desorption 0. Ordnung) zugeordnet.

Die drei Zustände α_1 - α_3 sind charakteristisch für Multilagendesorption von Benzol auf zahlreichen Metallsubstraten, beispielsweise Ni(111) [107,110,119], Ni(100) [133], Ru(0001) [121, 123] und Mo(110) [134]. In allen diesen Studien werden der α_1- und α_3-Peak übereinstimmend mit Desorption aus der ersten physisorbierten Lage beziehungsweise Multilagen erklärt. Der α_2-Peak erscheint stets bei bei Temperaturen unterhalb der Desorption von Multilagen. Einer detaillierten Studie von Jakob et al. [123] auf Ru(0001) folgend entsteht er durch Konversion einer metastabilen amorphen Phase in eine kristalline Struktur. Bei kleineren Benzolbedeckungen (< 0.6 ML) erfordert dieser Prozeß Massentransport und ist daher in Konkurrenz

mit gleichzeitig auftretender Desorption. Dickere Benzolschichten kristallisieren ohne Massentransport, weshalb der α_2-Peak oberhalb ~ 0.6 ML verschwindet. Vergleicht man unsere Daten von Benzol-Multilagendesorption auf 1.0 ML Cu / Ni(111) mit denen für Ni(111) [107], findet man den Multilagen-Peak erwartungsgemäß bei der gleichen Temperatur ($\pm$ 1 K)[2]. Dagegen ist der α_1-Zustand auf der Monolage Kupfer um 3 K zu kleineren Temperaturen verschoben; das zeigt, daß ein Einfluß des Substrats nicht nur für die chemisorbierte erste Lage, sondern auch für die darauf liegende physisorbierte Benzolschicht spürbar ist.

Im Gegensatz zur Ni(111)-Oberfläche ist auf der Monolage Kupfer die Desorption der chemisorbierten Schicht (151 K - 240 K) nicht deutlich von der ersten physisorbierten Lage (155 K) oder Benzol-Multilagen (Abb. 5.2) getrennt. Demzufolge scheint die chemisorptive Wechselwirkung zum Substrat nur wenig stärker zu sein als bei reiner Physisorption. Das vollständige Ausbleiben von Dissoziation spiegelt die im Vergleich zu Ni(111) stark verringerte Reaktivität der Oberfläche wider.

Insgesamt zeigen die Benzol TPD-Daten, daß die chemischen Eigenschaften einer Monolage Kupfer auf Nickel sehr ähnlich denen der reinen Cu(111)-Oberfläche sind. Der Einfluß des Nickelsubstrats scheint sehr gering zu sein. Ähnliche Ergebnisse folgten bereits aus dem Vergleich der CO TPD-Daten in Kapitel 4.

Benzol / Ni / Cu(111)

Das Desorptionsspektrum einer Benzol-Sättigungsbedeckung auf einer pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111) ist in Abb. 5.3 dargestellt. Die Nickelschicht wurde durch Tempern bis 300 K präpariert (siehe Kapitel 4.3), Benzol wurde bei 200 K adsorbiert. Zum Vergleich wird auch das Spektrum einer chemisorbierten Lage von 0.08 ML Benzol auf Cu(111) und das einer chemisorbierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Sättigungsbedeckung auf Ni(111) gezeigt. Bezüglich des Cu(111)-Substrats ist das TPD-Spektrum von Ni / Cu(111) zu deutlich höheren Temperaturen verschoben: D_2-Desorption findet hauptsächlich zwischen 370 K und 500 K statt, mit einer Schulter bis 670 K. Die Desorptionstemperaturen liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei Benzol / Ni(111). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß nahezu alle Benzolmoleküle bei der thermischen Desorption dissoziieren – im Gegensatz zu einem Anteil von nur 39 % auf Ni(111). Die Nickel-Monolage auf Cu(111) bildet damit eine deutlich reaktivere Oberfläche als Ni(111). Der Temperaturbereich der Desorption und die Form des Spektrums ist dem des D_2-Signals von Ni(111) sehr ähnlich[3]. Das (kleine) Signal zwischen 200 K und 350 K stammt vermutlich von

[2] Beide TPD-Serien wurden mit der gleichen Heizrate (1 K /sec) aufgenommen.

[3] Es ist zu beachten, daß die TPD-Daten von Ni / Cu(111) mit einer kleineren Heizrate (1 K / sec) aufgenommen wurden als die von Ni(111) (5 K / sec); die Spektren von Ni / Cu(111) sollten dadurch aber nur geringfügig (< 5 K) zu kleineren Temperaturen verschoben sein.

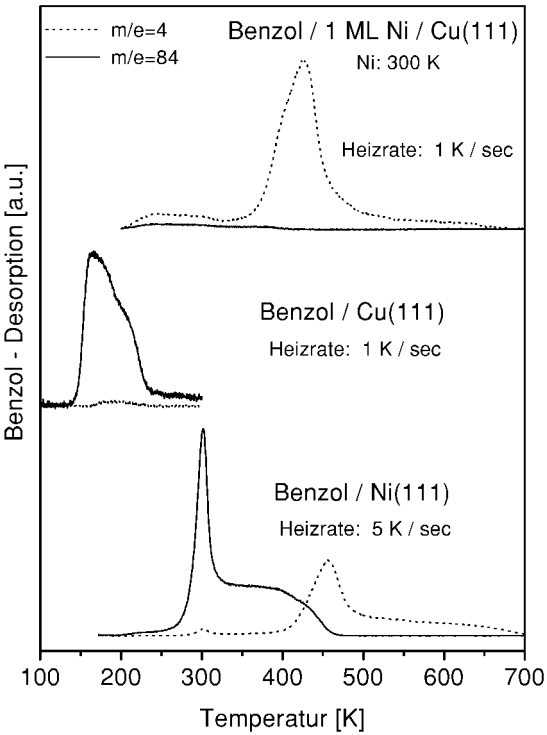


Abbildung 5.3: *Benzol TPD-Spektren: (Oben) chemisorbierte Sättigungsbedeckung auf 1.0 ML Ni / Cu(111); die Ni-Schicht wurde bis 300 K getempert. (Mitte) 0.08 ML Benzol / Cu(111). (Unten) Chemisorbierte* $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$*-Sättigungsbedeckung auf Ni(111).*

Benzolmolekülen, die auf gemischten Kupfer-Nickeladsorptionsplätzen dissoziieren. Wegen der starken Dissoziation konnte die absolute Benzolbedeckung auf der Nickel-Monolage nicht bestimmt werden. Desorptionstemperaturen und chemische Verschiebungen (siehe Kapitel 5.2.2) zeigen, daß die molekulare Wechselwirkung zum Substrat ähnlich stark wie zu Ni(111) ist. Die für Ni(111) charakteristische $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$ LEED-Überstruktur konnte auf der Monolage Nickel / Cu(111) nie beobachtet werden. Wegen der nahezu vollständigen Benzol-Dissoziation ist es in diesem Fall nicht möglich, die Sättigungsbedeckung auf der Monolage Nickel anzugeben. Hierfür wären D_2-Desorptionsexperimente erforderlich, die aus experimentellen Gründen nicht möglich waren. Aufgrund der starken Benzol-Substrat-Wechselwirkung ist zu vermuten, daß die Sättigungsbedeckung einen ähnlichen Wert wie auf Ni(111) annimmt,

d. h. $\sim$ 0.14 ML.

Die pseudomorphe Monolage Nickel auf Cu(111) zeigt bezüglich Benzol-Dissoziation eine deutlich stärkere Reaktivität als die Einkristalloberflächen Cu(111) und Ni(111). Dies ist ein eindrucksvolles Beispiel dafür, daß ultradünne Metallschichten neuartige Materialien darstellen, deren chemische Eigenschaften sich nicht immer aus denen der reinen Einkristalloberflächen vorhersagen lassen.

Abb. 5.4(oben) zeigt das TPD-Spektrum einer $\sim$ 0.10 ML Benzolschicht von einer bis 600 K getemperten Nickel-Monolage. Die ausschließlich molekulare Benzoldesorption von dieser

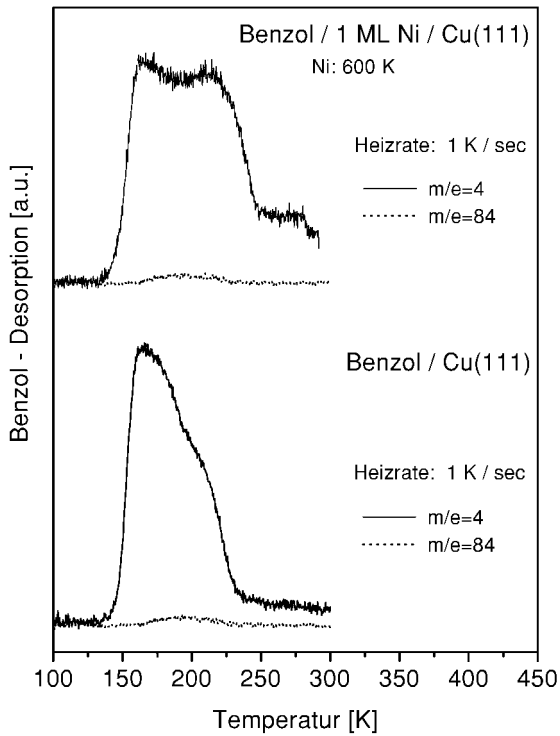


Abbildung 5.4: *Benzol TPD-Spektren: (Oben) ca. 0.10 ML Benzol auf 1.0 ML Ni / Cu(111); die Ni-Schicht wurde bis 600 K getempert. (Unten) 0.08 ML Benzol / Cu(111).*

Schicht findet in einem Temperaturbereich von $\sim$ 150 K bis $\sim$ 260 K statt, der ähnlich dem von Benzol / Cu(111) (Abb. 5.4 unten) ist. Unsere XPS- und CO TPD-Untersuchungen zum

Wachstumsverhalten des Ni / Cu(111)-Systems in Kapitel 4.3.1 zeigen, daß nach Tempern der Nickelschicht bis 600 K eine Monolage Kupfer an die Oberfläche segregiert ist. Dies wird durch Benzol TPD-Ergebnisse bestätigt. Das Desorptionssignal bei Temperaturen oberhalb 260 K ist größer als bei Benzol / Cu(111) oder Benzol / Cu / Ni(111) (Abb. 5.1), enthält aber auch hier nur etwa 10 % der Gesamtintensität. Entsprechend unserer Interpretation in Kapitel 5.1 kann dieser Anteil Benzolmolekülen an Stufenkanten und Defekten zugeordnet werden; der kleine Anteil läßt vermuten, daß auch die an die Oberfläche diffundierte Kupferschicht relativ glatt ist.

Benzol / Cu / Ru(0001)

Abb. 5.5 zeigt TPD-Daten von Benzollagen auf 1.0 ML Cu / Ru(0001) und Ru(0001). Bei der Benzolschicht auf Ru(0001) (Abb. 5.5 unten) wurde die bereits bekannte $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$ LEED-Überstruktur (siehe hierzu [121, 122]) beobachtet. Die Benzolmenge kann somit zu 0.14 ML angegeben werden; sie ist etwas geringer als bei der chemisorbierten Sättigungsbedeckung von 0.17 ML auf Ru(0001). Die chemisorbierte Sättigungsschicht auf der Monolage Kupfer (Abb. 5.5 oben) wurde durch Tempern einer dicken Benzolschicht von ca. 1.0 ML bis 162 K (Heizrate: 2 K / sec) präpariert. Die Bedeckung wird in diesem Fall zu 0.13 ± 0.03 ML bestimmt.

Die TPD-Daten zeigen, daß eine pseudomorphe Monolage Kupfer auch auf Ru(0001) die chemischen Eigenschaften der Einkristalloberfläche stark verändert. Benzol desorbiert von Ru(0001) bei Temperaturen zwischen 320 K und 750 K, wobei der Großteil der Moleküle dabei dissoziiert. Jakob et al. fanden für die chemisorbierte Sättigungsbedeckung (0.17 ML) auf Ru(0001) einen Dissoziationsanteil von 94 % [121]; für die hier gezeigte $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$-Struktur (0.14 ML) ist dieser Anteil noch größer [121]. Auf der Kupfer-Monolage findet dagegen keine Dissoziation statt. Molekulare Desorption erfolgt zwischen 155 K und 340 K. Der Bereich ist gegenüber der reinen Ru(0001)-Oberfläche zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben; im Vergleich zu Cu(111) oder einer Monolage Kupfer auf Ni(111) ist die Benzoldesorption allerdings erst bei einer um ca. 100 K höheren Temperatur abgeschlossen (340 K statt 240 K). Wie man in Abb. 5.6 sieht, ist auch bei der Monolage Kupfer auf Ru(0001) die Desorptionstemperatur der chemisorbierten Schicht (a) (155 K - 340 K) nicht deutlich von der ersten physisorbierten Lage (b) getrennt. Das Desorptionsmaximum des α_1-Zustands liegt für eine Heizrate von 5 K / sec (Abb. 5.6b) bei 165 K, für 2 K / sec bei 161 K (Spektren hier nicht gezeigt). Bei einer Heizrate von 1 K / sec erwartet man deshalb einen Wert bei etwa 155 K, der damit deutlich über dem des α_1-Zustands bei Cu / Ni(111) von 151 K (1 K / sec) liegt (siehe Abb. 5.2). Dies zeigt wiederum den Einfluß der Substratunterlage auf die erste physisorbierte Benzolschicht. Jakob et al. [123] führten TPD-Messungen von Benzol-Multilagen auf Ru(0001) durch. Sie erhalten für das Desorptionsmaximum des α_1-Zustands bei einer Heizrate von 1.2 K / sec einen Wert von

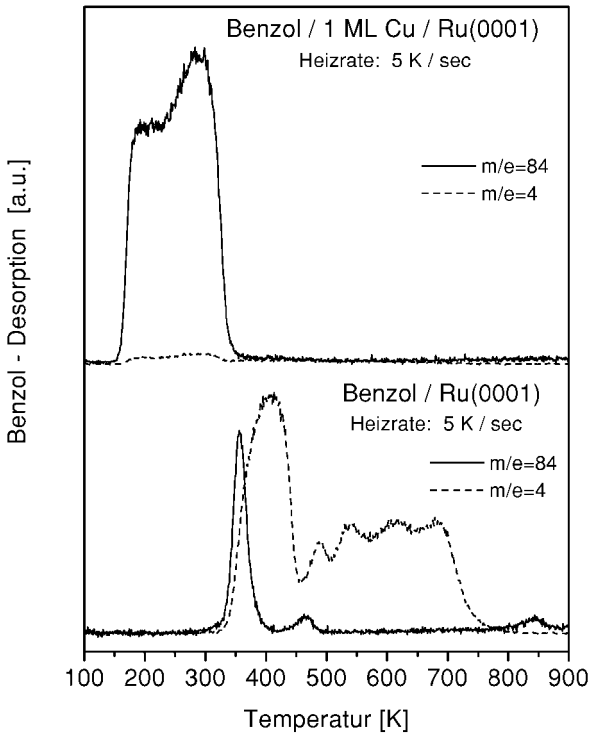


Abbildung 5.5: *(Oben) Benzol TPD-Spektrum von 1.0 ML Cu / Ru(0001). (Unten) Benzol TPD-Spektrum von Ru(0001).*

167 K[4].

Unsere Ergebnisse zeigen, daß Benzol auf 1.0 ML Cu / Ru(0001) viel stärker gebunden ist als auf Cu(111) (Abb. 5.1) oder Cu / Ni(111) (Abb. 5.3), wie man an der um 100 K höheren Desorptionstemperatur erkennt. Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den CO TPD-Daten in Kapitel 4. Die Reaktivität der Cu / Ru(0001)-Oberfläche ist im Vergleich zu Ru(0001) deutlich reduziert; das zeigt das Dissoziationsverhalten von Benzolmolekülen: Auf der Monolage Kupfer / Ru(0001), auf der die Benzolmoleküle stärker gebunden werden als auf Cu(111), findet beim Heizen keine Dissoziation statt – im Gegensatz zu den reinen Übergangsmetallo-

[4]Es ist jedoch zu beachten, daß diese Messungen an einer anderen Apparatur aufgenommen wurden; aufgrund von eventuell unterschiedlichen Temperaturkalibrierungen sollte ein Vergleich mit unseren Daten von Benzol / Cu / Ni(111) und Benzol / Ni(111) mit Vorsicht geschehen.

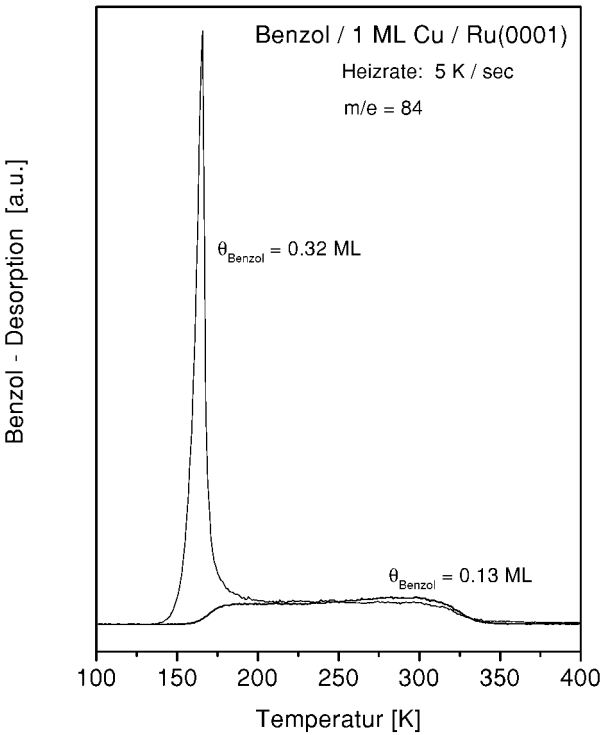


Abbildung 5.6: *Benzol TPD-Spektren von 1.0 ML Cu / Ru(0001): (a) flach liegende chemisorbierte Lage ($\theta_{Benzol} = 0.13$ ML); (b) chemisorbierte und erste physisorbierte (= α_1-Zustand) Lage ($\theta_{Benzol} = 0.31$ ML).*

berflächen Ni(111) und Ru(0001).

Das Cu / Ru(0001)-Metallschichtsystem demonstriert, wie durch geeignete Wahl der Materialien verschiedene Oberflächeneigenschaften (Bindungsstärke zu Molekülen, Reaktivität) getrennt beeinflußt werden können.

Vergleich der Benzol TPD-Spektren

Abschließend sind in Abb. 5.7 Benzol-Desorptionsspektren von allen in dieser Arbeit untersuchten Metalloberflächen dargestellt. In dieser Übersicht sind die unterschiedlichen Tempe-

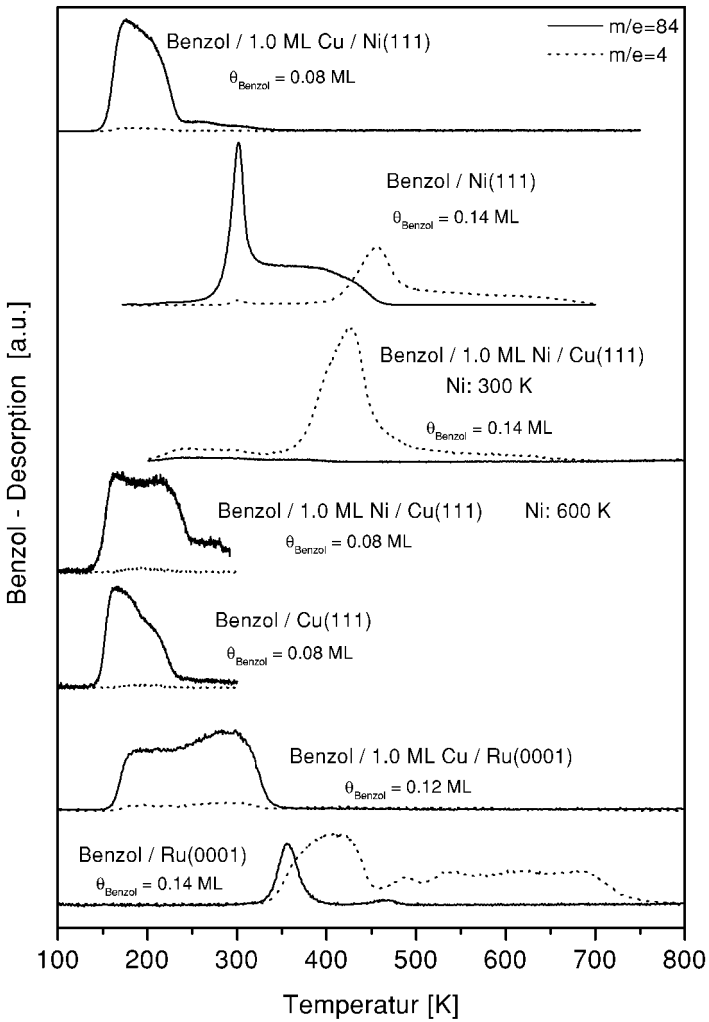


Abbildung 5.7: *Benzol TPD-Spektren von den in dieser Arbeit untersuchten Metallschichtsystemen. Heizraten: 1 K / sec bei Cu(111)-Substraten; 5 K / sec bei Ni(111)- und Ru(0001)-Substraten.*

raturbereiche der Benzoldesorption deutlich erkennbar. Auffallend sind die niedrigen Desorptionstemperaturen von den mit Kupfer terminierten Oberflächen Cu(111), 1 ML Cu / Ni(111) und der bis 600 K getemperten Monolage Ni / Cu(111). Die Desorption von diesen Oberflächen erfolgt bei Temperaturen unter 240 K. Die geringen Intensitäten bei höheren Temperaturen sind der Desorption von Defektplätzen zuzuordnen.

Im Gegensatz zu diesen Systemen ist Benzoldesorption von einer pseudomorphen Monolage Cu / Ru(0001) bei deutlich höheren Temperaturen zu beobachten: Das TPD-Signal verschwindet erst bei Temperaturen oberhalb 340 K. Die Bindung der Benzolmoleküle zum Cu / Ru-Substrat ist somit stärker als bei den anderen Cu-terminierten Systemen; dies zeigt sich auch in den deutlich größeren Bindungsenergieverschiebungen der π-Orbitale (siehe hierzu Kapitel 5.2.3). Zur Erklärung der stärkeren Wechselwirkung können geometrische und elektronische Eigenschaften herangezogen werden: Die chemischen Eigenschaften der Kupfermonolage werden sowohl durch deren große Expansion um 5.9 % auf Ru(0001) als auch durch die starke elektronische Kopplung zwischen Kupfer und Ruthenium beeinflußt (siehe Kapitel 6.3).

Zu den reaktiven Übergangsmetalloberflächen Ni(111) und Ru(0001) zeigt Benzol noch stärkere Wechselwirkung: Die Desorption von Ni(111) ist erst bei ca. 700 K abgeschlossen, die von Ru(0001) bei ca. 750 K. Im Gegensatz zu allen Cu-terminierten Oberflächen findet auf diesen Metallen Dissoziation von Benzolmolekülen statt: 39 % der Benzol-Sättigungsbedeckung auf Ni(111) dissoziieren bei der thermischen Desorption [108], auf Ru(0001) beträgt dieser Anteil sogar 94 % [121]. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang das Benzol-Desorptionsspektrum einer bis 300 K getemperten pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111). Auf dieser Ni-terminierten Oberfläche dissoziiert Benzol vollständig; eine Monolage Ni / Cu(111) zeigt somit ein reaktiveres Verhalten bezüglich Benzol als Ni(111).

Insgesamt zeigen die Temperaturbereiche der Benzoldesorption von den unterschiedlichen Oberflächen die gleichen Tendenzen wie die der CO-Desorptionsspektren (Abb. 4.35).

5.2 ARUPS-Messungen von Benzol-Adsorbatschichten

In diesem Abschnitt werden winkelaufgelöste UPS-Messungen (ARUPS) von Benzol auf den Metallschichtsystemen Cu / Ni(111), Ni / Cu(111) und Cu / Ru(0001) vorgestellt und mit den entsprechenden Messungen auf den Einkristalloberflächen Ni(111), Cu(111) und Ru(0001) verglichen. Die Methode der winkelaufgelösten Photoemission erlaubt uns, *Bindungsverschiebungen* der π-Orbitale und die *Orientierung* der Benzolmoleküle auf den verschiedenen Oberflächen zu bestimmen. Um das Verschwinden von Zuständen aufgrund von Wirkungsquerschnittseffekten (anstelle von Symmetrieverboten) auszuschließen, wurden Messungen bei zwei

verschiedenen Photonenenergien (30 eV und 50 eV) aufgenommen. Da beide Datensätze in allen Fällen die gleichen Ergebnissen liefern, werden in dieser Arbeit nur die Spektren zu 30 eV gezeigt.

Chemische Verschiebungen

Bei unbedeckten Metalloberflächen und bei Metalloberflächen mit chemisorbierten Benzolschichten ist das Ferminiveau des Analysators Referenzniveau für die Messung der Bindungsenergie (E_B). Deshalb werden UPS-Daten von diesen Oberflächen bezüglich der Fermienergie dargestellt, d. h. an der Fermikante (E_{Fermi}) wird $E_B = 0$ gesetzt. Kondensierte Benzolschichten dagegen sind vom metallischen Substrat elektronisch entkoppelt und besitzen das Vakuumniveau als Referenzniveau der Bindungsenergie.

Durch UPS-Messungen werden Bindungsenergien der Valenzelektronen bestimmt, die eine chemische Verschiebung und eine Relaxationsverschiebung enthalten (siehe Gl. 2.5). Da für unsere Untersuchungen nur die chemische Bindungsenergieverschiebung von Interesse ist, muß der Anteil der Relaxationsverschiebung bei allen Messungen separiert werden. Sämtliche σ- und π-artigen Orbitalzustände von (chemisorbierten) Benzolschichten sind bezüglich kondensierter Multilagen näherungsweise um eine identische Relaxationsverschiebung von 1.2 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Dies konnte für verschiedene Metalloberflächen, wie Cu(111), Ni(111), Ru(0001), Cu / Ni(111), Ni / Cu(111) und Cu / Ru(0001), nachgewiesen werden und wird durch Ergebnisse aus früheren Arbeiten bestätigt [24, 30, 126, 127].

Zum Vergleich mit chemisorbierten Benzolschichten werden UPS-Daten von Benzol-Multilagen um den Betrag der Relaxationsverschiebung zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Die Multilagen-Spektren werden dabei so verschoben, daß ihre tief liegenden σ-artigen Orbitale $1e_{2g}$ und $2a_{1g}$ ($E_B \sim 13.5$ bzw. 11.5 eV) mit denen der chemisorbierten Schicht übereinstimmen. Da diese Zustände in der Regel von chemischen Bindungen wenig beeinflußt sind, sollte sich auf diese Weise die Relaxationsverschiebung von der Bindungsverschiebung gut separieren lassen.

Für die in dieser Arbeit untersuchten chemisorbierten Benzolschichten auf Cu(111), Ni(111), Cu / Ni(111), Ni / Cu(111) und Cu / Ru(0001) wurde die Relaxationsverschiebung bezüglich kondensierten Benzols zu 1.2 ± 0.2 eV bestimmt. In der Arbeit von Huber [30] wurde die Relaxationsverschiebung für Ni(111) zu 1.0 eV bestimmt. Eine größere Abweichung von diesem Wert wurde nur für Ru(0001) gefunden (siehe Kapitel 5.2.3). In diesem Fall beträgt die Relaxationsverschiebung bei allen chemisorbierten Benzolschichten 1.6 eV.

Orientierung von Benzol-Molekülen auf geordneten Oberflächen

Auf die Möglichkeit, mit winkelaufgelöster Photoemission unter Anwendung der Gruppentheorie Symmetrien von Oberflächen zu bestimmen, wurde bereits in Kapitel 2.1.2 eingegangen. Detaillierte Symmetrieanalysen von Benzolschichten auf Ni(111) findet man in der Dissertationsarbeit von Huber [30] und dem Übersichtsartikel von Steinrück [9]. Deshalb sollen hier – anstelle einer vollständigen und mathematisch korrekten Beschreibung – nur die im folgenden benötigten Auswahlregeln und Symmetrieverbote anschaulich dargestellt werden.

Die höchstmögliche Symmetrie von Benzol auf einer Oberfläche ist C_{6v} (siehe hierzu auch Kap. 2.1.2). Bei Adsorption eines Benzolmoleküls auf einer hexagonal dicht gepackten Oberfläche, wie fcc(111) oder hcp(0001), ist die maximale Symmetrie des Gesamtsystems C_{3v}. In diesem Fall besitzt das Molekül, ebenso wie alle seine Orbitale, dreifache Rotationssymmetrie. Es kann zwei verschiedene azimutale Orientierungen einnehmen, die in Abb. 5.8 für hcp-Adsorptionsplätze dargestellt sind: Bei der $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie ist die σ_d-Spiegelebene des

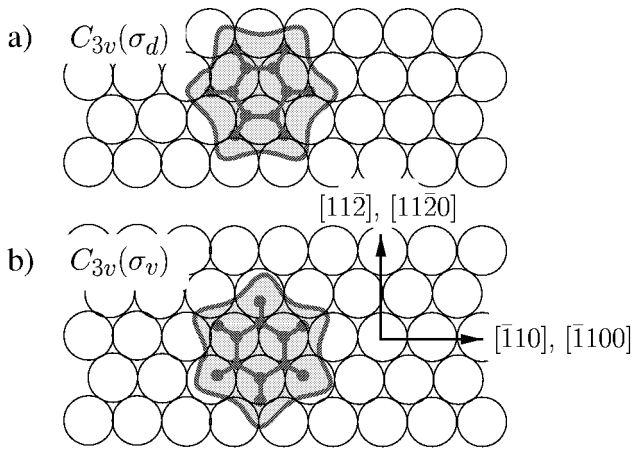


Abbildung 5.8: *Mögliche Orientierungen eines Benzolmoleküls bei C_{3v}-Symmetrie auf einer fcc(111)- bzw. hcp(0001)-Oberfläche: (a) $C_{3v}(\sigma_d)$, (b) $C_{3v}(\sigma_v)$. Die Symmetrieelemente von Benzol sind in Abb. 2.3 zusammengestellt. Es wurden jeweils dreifach koordinierte hcp-Adsorptionsplätze angenommen.*

Benzolmoleküls entlang der $[11\bar{2}]$-Hauptsymmetrierichtung der fcc(111)-Oberfläche bzw. entlang der $[11\bar{2}0]$-Richtung der hcp(0001)-Oberfläche ausgerichtet; bei $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie gilt dies für die σ_v-Spiegelebene. Die beiden Orientierungen sind damit um 30° (oder 90°) gegeneinander verdreht.

Zur Bestimmung der *azimutalen* Adsorptionsgeometrie betrachten wir zwei Orbitale mit unterschiedlichem Symmetrieverhalten in bezug auf die σ_d- und σ_v-Spiegelebene. In Abb. 5.9

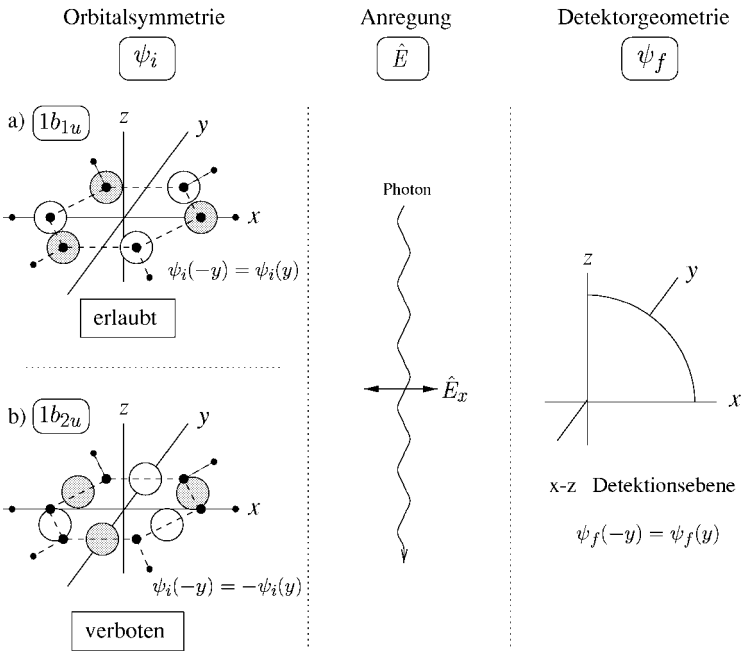


Abbildung 5.9: *Symmetrieauswahlregeln für das $1b_{1u}$- und $1b_{2u}$-Orbital des Benzols bei $\hat{\mathbf{E}}_\mathbf{x}$-Polarisation und Detektion in der xz-Ebene.*

sind das $1b_{1u}$ und $1b_{2u}$-Orbital für C_{6v}-Symmetrie schematisch dargestellt[5]. Bezeichnet man (willkürlich) die Verbindungslinie zwischen gegenüberliegenden C-Atomen als x-Achse, so besitzt das $1b_{1u}$-Orbital (a) die xz-Ebene σ_v als Spiegelebene. Dagegen hat das $1b_{2u}$-Orbital (b) die um 30° bzw. 90° gedrehte yz-Ebene σ_d als Spiegelebene, die senkrecht zur x-Richtung ausgerichtet ist. Somit ist die Anfangszustandswellenfunktion ψ_i des $1b_{1u}$-Orbitals *symmetrisch* bezüglich y ($\psi_i(-y) = \psi_i(y)$), die des $1b_{2u}$-Orbitals *antisymmetrisch* ($\psi_i(-y) = -\psi_i(y)$). Detektiert man in der xz-Ebene, so ist die Endzustandswellenfunktion ψ_f *symmetrisch* bezüglich y, d. h. $\psi_f(-y) = \psi_f(y)$. Verwendet man zur Anregung linear in x-Richtung polarisiertes Licht, so ist auch diese Komponente *symmetrisch* bezüglich y. Unter dieser Anregungs- und Detektionsgeometrie muß das Übergangsmatrixelement $\left|\int \psi_f^*(\mathbf{r}) \cdot x \cdot \psi_i(\mathbf{r}) dxdydz\right|$ (siehe Gl. 2.4) für das $1b_{2u}$-Orbital verschwinden, nicht jedoch für das $1b_{1u}$-Orbital. Deshalb ist

[5] Eine korrekte Darstellung aller Molekülorbitale des Benzols findet man im Lehrbuch von Jørgensen und Salem [135].

das $1b_{1u}$-Orbital (a) bei Anregung mit $\hat{\mathbf{E}}_{\mathbf{x}}$-polarisiertem Licht und Detektion in der xz-Ebene (E_xD_x) *Symmetrie-erlaubt*, während das $1b_{2u}$-Orbital (b) *Symmetrie-verboten* ist. Bei Anregung mit $\hat{\mathbf{E}}_{\mathbf{y}}$-polarisiertem Licht und Detektion in der yz-Ebene (E_yD_y) vertauschen in C_{6v}-Symmetrie die beiden b-Orbitale die Rollen, d. h. das $1b_{1u}$-Orbital ist *Symmetrie-verboten* und das $1b_{2u}$-Orbital ist *Symmetrie-erlaubt*. Dagegen sind für $C_{3v}(\sigma_d)$- und $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie in jeweils einer dieser Geometrien (E_xD_x bzw. E_yD_y) beide b-artigen Orbitale *Symmetrie-erlaubt* (siehe hierzu Tab. 5.1). Streng genommen existieren bei allen in dieser Arbeit beobachteten Strukturen von Benzol auf hexagonalen Oberflächen nur lokale Symmetriebedingungen, d. h. die C_{3v}-Symmetrie ist nur für ein einzelnes Molekül auf der Oberfläche erfüllt (siehe Abb. 5.19a). Da intermolekulare Wechselwirkungen in der Regel keine starken Änderungen der Molekülsymmetrie verursachen, gelten obige Symmetrieaussagen in guter Näherung auch für adsorbierte Benzolschichten (siehe hierzu auch [26]). Zur Bestimmung der azimutalen Orientierung von Benzolschichten wurden jeweils zwei ARUPS-Messungen bei verschiedenen azimutalen Probenorientierungen bezüglich des elektrischen Feldvektors der Lichtpolarisation aufgenommen. Dabei war einmal die $[11\bar{2}]$-Hauptsymmetrierichtung der fcc(111)-Oberfläche entlang des Feldvektors ausgerichtet ($E \parallel [11\bar{2}]$), bei der anderen Messung war dies die $[\bar{1}10]$-Richtung ($E \parallel [\bar{1}10]$). Für hcp(0001) sind dies entsprechend die $[11\bar{2}0]$- und $[\bar{1}100]$-Richtungen. Bei allen Messungen lag der Feldvektor in der Detektionsebene ($D \parallel \vec{E}$).

Die Benzolmoleküle können natürlich nur dann C_{3v}-Symmetrie besitzen, wenn sie flach auf der hexagonalen Oberfläche liegen, d. h. die Molekülebenen müssen parallel zur Oberfläche orientiert sein. Ob dies der Fall ist, kann durch Analyse eines totalsymmetrischen a_1-Orbitals untersucht werden. In Abb. 5.10 ist das $2a_{1g}$-Orbital skizziert. Detektiert man ausschließlich Elektronen in Richtung der Oberflächennormalen z, d. h. $\vartheta = 0$, sind sowohl Anfangs- als auch Endzustand *symmetrisch* bezüglich x und y. Falls der elektrische Feldvektor des Lichts in der Molekülebene (xy-Ebene) liegt, bricht dieser die Symmetrie; das Übergangsmatrixelement $\left| \int \psi_f^*(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{E}}_{\mathbf{x/y}} \cdot \mathbf{r} \cdot \psi_i(\mathbf{r}) dxdydz \right|$ muß daher verschwinden. Senkrechte Emission ($\vartheta = 0$) aus dem totalsymmetrischen $2a_{1g}$-Orbital ist bei Anregung mit $\hat{\mathbf{E}}_{\mathbf{x/y}}$-polarisiertem Licht *Symmetrie-verboten* (a), bei $\hat{\mathbf{E}}_{\mathbf{z}}$-Polarisation dagegen *Symmetrie-erlaubt* (b). Um zu entscheiden, ob die Moleküle einer Benzolschicht flach auf der Oberfläche liegen, wurden jeweils Messungen bei $\alpha = 0°$ ($\hat{\mathbf{E}}_{\mathbf{z}} = 0$) und $\alpha = 45°$ ($\hat{\mathbf{E}}_{\mathbf{z}} \neq 0$) aufgenommen und die UPS-Signale in normaler Emissionsrichtung ($\vartheta = 0$) verglichen. Bei flach liegenden Molekülen darf das $2a_{1g}$-Niveau in dieser Geometrie ($\alpha = 0°$, $\vartheta = 0$) keine Emission zeigen. Da das Symmetrieverbot für Lichtpolarisation in der gesamten xy-Ebene gilt, ist die azimutale Orientierung der Probe bei diesen Messungen nicht von Bedeutung.

Zuletzt seien noch die Korrelationstabellen (Tab. 5.1) für $C_{3v}(\sigma_v)$- und $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie für die in unseren Experimenten spektroskopierten Benzolorbitale angegeben. Zum Vergleich ist auch die Korrelationstabelle für C_{6v}-Symmetrie dargestellt; dies entspricht der maximal möglichen Symmetrie eines Benzolmoleküls bei Adsorption auf Oberflächen. In den Korre-

D_{6h}	C_{6v}				
		E_xD_x	E_yD_y	E_zD_x	E_zD_y
$1e_{1g}$	e_1	N.E.	N.E.	+	+
$2e_{2g}$	e_2	N.E.	N.E.	+	+
$1a_{2u}$	a_1	+	+	N.E.	N.E.
$2e_{1u}$	e_1	N.E.	N.E.	+	+
$1b_{2u}$	b_2	–	+	–	–
$1b_{1u}$	b_1	+	–	–	–
$2a_{1g}$	a_1	+	+	N.E.	N.E.
$1e_{2g}$	e_2	N.E.	N.E.	+	+

D_{6h}	$C_{3v}(\sigma_v)$					$C_{3v}(\sigma_d)$				
		E_xD_x	E_yD_y	E_zD_x	E_zD_y		E_xD_x	E_yD_y	E_zD_x	E_zD_y
$1e_{1g}$	e	N.E.	N.E.	+	+	e	N.E.	N.E.	+	+
$2e_{2g}$	e	N.E.	N.E.	+	+	e	N.E.	N.E.	+	+
$1a_{2u}$	a_1	+	+	N.E.	N.E.	a_1	+	+	N.E.	N.E.
$2e_{1u}$	e	N.E.	N.E.	+	+	e	N.E.	N.E.	+	+
$1b_{2u}$	a_2	–	+	–	–	a_1	+	+	–	–
$1b_{1u}$	a_1	+	+	–	–	a_2	+	–	–	–
$2a_{1g}$	a_1	+	+	N.E.	N.E.	a_1	+	+	N.E.	N.E.
$1e_{2g}$	e	N.E.	N.E.	+	+	e	N.E.	N.E.	+	+

Tabelle 5.1: *Symmetrieauswahlregeln für C_{6v}- und C_{3v}-Anfangszustände und die in dieser Arbeit verwendeten Anregungs- und Detektionsgeometrien. E_x bedeutet dabei Polarisation des auf die Probe treffenden Lichts in x-Richtung (siehe Abb. 5.9), D_x Detektion entlang der xz-Ebene (analog E_y, E_z, D_y). + / - geben an, daß das entsprechende Orbital erlaubt / verboten ist; N.E. bedeutet, daß es zusätzlich in normaler Emissionsrichtung ($\vartheta = 0°$) beobachtet werden kann. In der linken Spalte sind die Orbitale des freien Benzolmoleküls (D_{6h}-Symmetrie) angegeben.*

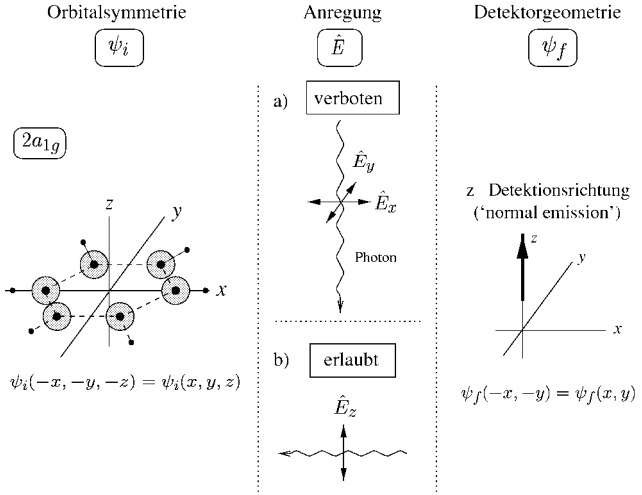


Abbildung 5.10: *Symmetrieauswahlregeln für das $2a_{1g}$-Orbital des Benzols bei Detektion in normaler Emissionsrichtung.*

lationstabellen kann nachgesehen werden, ob ein bestimmtes Orbital bei gegebener Anregungs- und Detektionsgeometrie aus Symmetriegründen verboten (–), erlaubt (+), oder zusätzlich auch in normaler Emissionsrichtung beobachtbar (N.E.) ist. Es sind nur die in unseren Experimenten verwendeten Meßgeometrien angeführt, bei denen der Polarisationsvektor des Lichts stets in der Detektionsebene lag. In der Spalte ganz links sind die Orbitale des freien Benzolmoleküls in D_{6h}-Symmetrie angegeben. Diese sind bei C_{6v}-Symmetrie den sechs Gruppenelementen a_1, a_2, b_1, b_2, e_1 und e_2 zuzuordnen, bei C_{3v}-Symmetrie den drei Gruppenelementen a_1, a_2 und e. Man erkennt sofort die azimutalen Unterschiede ($E_xD_x \leftrightarrow E_yD_y$) in den b-artigen Orbitalen: Für $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie ist dies beim $1b_{2u}$-Orbital zu beobachten, für $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie beim $1b_{1u}$-Orbital, und für C_{6v}-Symmetrie bei beiden b-Orbitalen. Außerdem sieht man, daß die total symmetrischen a_1-Zustände nur bei Anregung mit $\hat{\mathbf{E}}_\mathbf{z}$-polarisiertem Licht ($E_zD_x$ und E_zD_y) in normaler Emissionsrichtung (N.E.) beobachtbar sind.

5.2.1 Benzol auf Cu / Ni(111)

Abb. 5.11 zeigt das winkelintegrierte UPS-Spektrum einer chemisorbierten Benzolschicht auf 1.0 ML Cu / Ni(111). Alle Messungen auf Cu / Ni(111) wurden bei einer Probentemperatur von 80 K aufgenommen. Das Photoemissionssignal des Ni 3d-Bandes ist für Bindungsenergi-

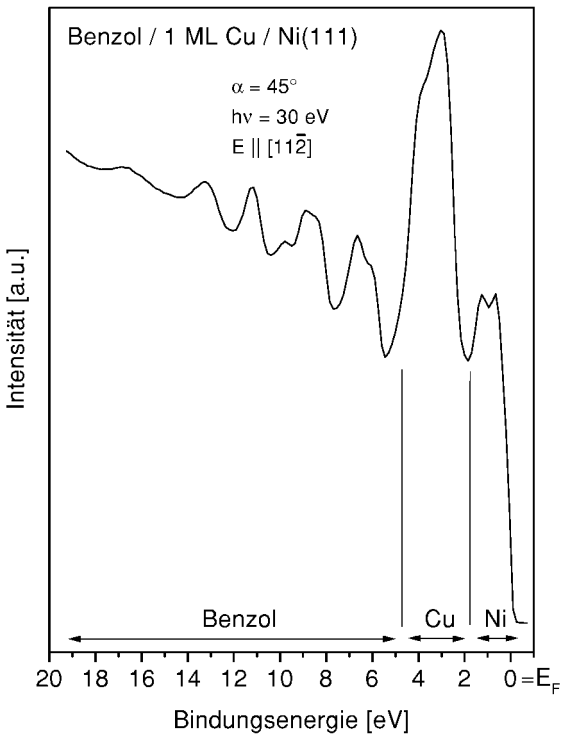


Abbildung 5.11: *Winkelintegriertes UPS-Spektrum von 0.08 ML Benzol auf einer pseudomorphen Cu-Monolage / Ni(111); unten sind die ungefähren Bereiche des Photoemissionssignals von Benzol und den Metallen eingezeichnet.*

en von 0.0 eV ($= E_{Fermi}$) bis $\sim$ 2.0 eV dominant, das Cu 3d-Band zeigt starke Emission im Bereich zwischen $\sim$ 2.0 eV und $\sim$ 4.5 eV. Molekülzustände von Benzol werden bei Bindungsenergien oberhalb $\sim$ 4.0 eV beobachtet. Da in diesem Kapitel nur die Zustände des Benzols von Bedeutung sind, werden die Bereiche von Kupfer und Nickel nicht mehr dargestellt.

Die Abbildungen 5.12, 5.13 und 5.14 zeigen winkelaufgelöste UPS-Daten von verschiedenen

Benzolschichten. Dargestellt werden jeweils Serien für Polarwinkel der emittierten Photoelektronen zwischen $\vartheta = 0°$ und $\vartheta = 80°$ bei zwei verschiedenen Azimutorientierungen der Probe (außer bei den Spektren der Benzol-Multilagen). Der elektrische Feldvektor $\hat{\mathbf{E}}$ wurde dazu entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen der Ni(111)-Oberfläche ausgerichtet ($\vec{E} \parallel [11\bar{2}]$ und $[\vec{E} \parallel [\bar{1}10]$). Die σ-Orbitale ($1e_{2g}$, $2a_{1g}$, etc.) der kondensierten Benzolschicht (Abb. 5.12) sind

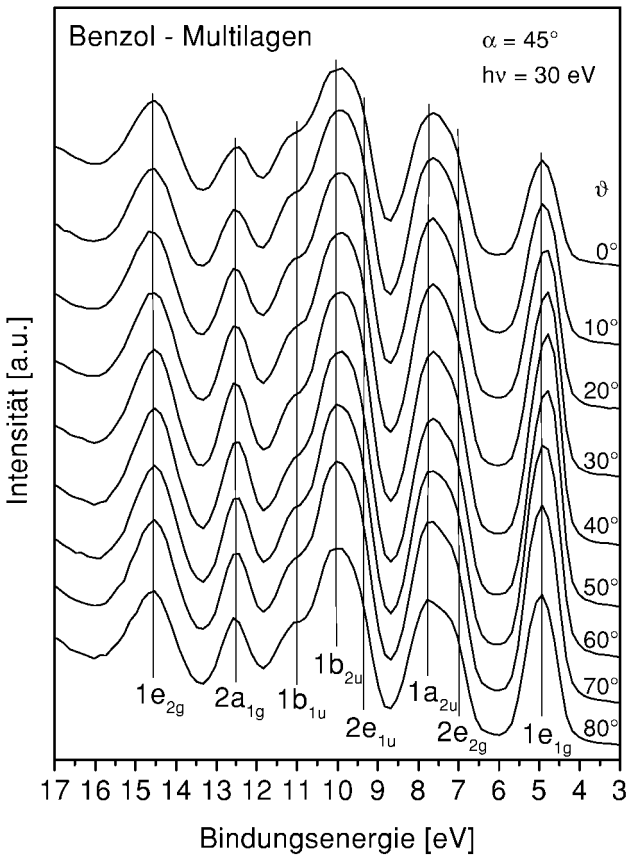


Abbildung 5.12: *Serie winkelaufgelöster UPS-Spektren von Benzol-Multilagen (2.5 ML); für Polarwinkel ϑ zwischen 0° und 80°; $E \parallel [11\bar{2}]$. Die senkrechten Linien geben die Bindungsenergien der Orbitale (relativ zu E_F) an.*

im Vergleich zu den chemisorbierten Benzolschichten auf Ni(111) und 1.0 ML Cu / Ni(111) um

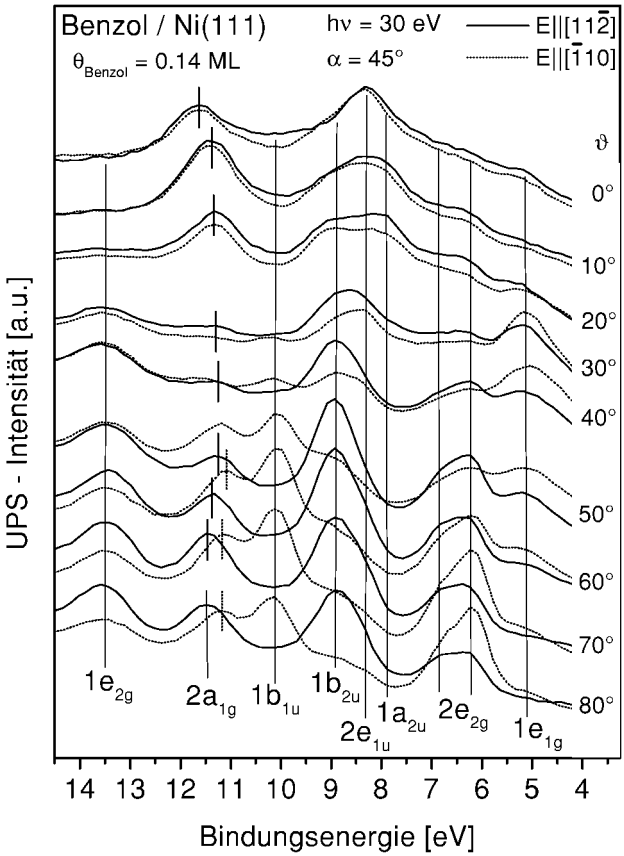


Abbildung 5.13: *Serie winkelaufgelöster UPS-Spektren von 0.14 ML Benzol auf Ni(111) ($(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur); für Polarwinkel ϑ zwischen 0° und 80°. Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors $\hat{\mathbf{E}}$ entlang der $[11\bar{2}]$- und $[\bar{1}10]$-Richtung. Die senkrechten Linien geben die Bindungsenergien der Orbitale (relativ zu E_F) an; eingezeichnet ist auch die Dispersion des $2a_{1g}$-Orbitals und die Jahn-Teller-Aufspaltung des $2e_{2g}$-Orbitals (Erklärung im Text).*

ca. 1.2 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben. Der Grund hierfür ist die unterschiedliche Relaxationsverschiebung (siehe Kapitel 5.2). Die ARUPS-Spektren der kondensierten Multilagen zeigen keinerlei Winkelabhängigkeiten bezüglich des Polarwinkels ϑ. Außerdem

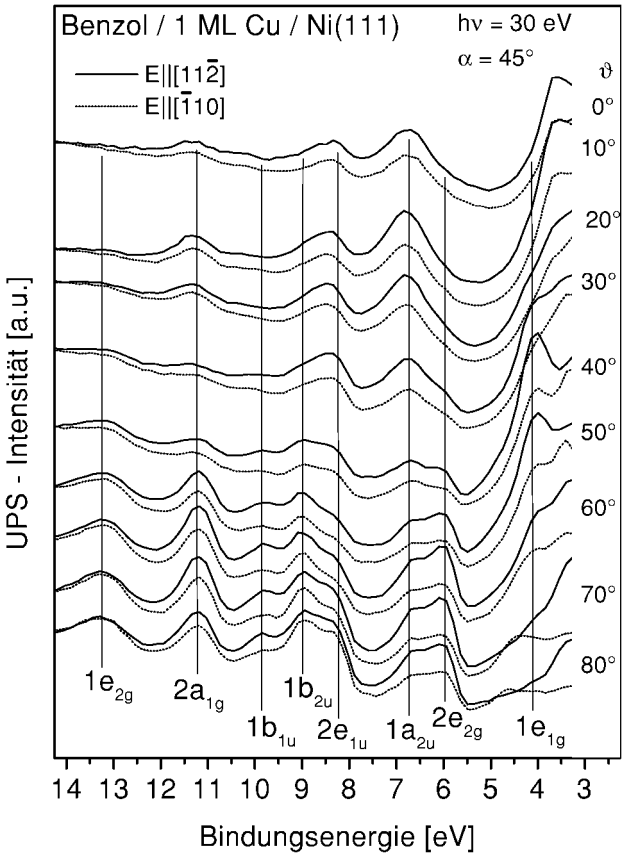


Abbildung 5.14: *Serie winkelaufgelöster UPS-Spektren von 0.08 ML Benzol auf einer pseudomorphen Cu-Monolage / Ni(111); für Polarwinkel ϑ zwischen 0° und 80°. Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors $\hat{\mathbf{E}}$ entlang der $[11\bar{2}]$- und $[\bar{1}10]$-Richtung. Die senkrechten Linien geben die Bindungsenergien der Orbitale (relativ zu E_F) an.*

sieht man keine Unterschiede in den winkelintegrierten Spektren bei verschiedenen Azimutwinkeln (hier nicht gezeigt). Dies deutet auf das Fehlen jeglicher Vorzugsorientierung in Benzol-Multilagenschichten (bei 80 K) hin.

Im Gegensatz dazu erkennt man bei der chemisorbierten Benzolschicht auf Ni(111) (Abb. 5.13)

deutliche Abhängigkeiten der Spektren vom polaren Emissionswinkel ϑ *und* der azimutalen Probenorientierung; dies läßt auf eine wohlgeordnete Adsorbatschicht schließen. Die Schicht entspricht der Sättigungsbedeckung ($\theta = 0.14$ ML) bei einer Adsorptionstemperatur von 200 K.

Dieses Adsorptionssystem wurde bereits eingehend von W. Huber et al. [30, 107, 109] durch ARUPS-Messungen, von G. Held et al. [114] durch LEED-Experimente, sowie von Schaff et al. [106] durch Photoelektronenbeugung (PhD) untersucht. Es handelt sich dabei um die komprimierte Benzollage, die eine $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$ LEED-Überstruktur bei einheitlicher Orientierung der Moleküle (s. u.) zeigt. Wegen der starken intermolekularen Wechselwirkung kommt es zur Dispersion des $2a_{1g}$-Orbitals: durch den Überlapp dieser Molekülwellenfunktionen bildet sich ein zweidimensionales Band aus [30, 109]. Des weiteren beobachtet man eine Aufspaltung des $2e_{2g}$-Niveaus um ca. 0.6 eV, die das Orbital als Doppelpeak (6.2 eV und 6.8 eV) erscheinen läßt. Huber et al. konnten diesen Effekt mit einer *Jahn-Teller-Aufspaltung* erklären [30, 109]: Da das $1a_{2u}$-Orbital aufgrund der Wechselwirkung mit der Ni(111)-Oberfläche im Vergleich zu Benzol-Multilagen zu größeren Bindungsenergien verschoben ist (s. u.), kann das $2e_{2g}$-Orbital als isolierter Zustand betrachtet werden. Durch Ionisation des $2e_{2g}$-Orbitals werden verschiedene Schwingungsmoden angeregt, wodurch dieser Zustand als Doppelpeak erscheint. Diese Interpretation erfolgt in Übereinstimmung mit Rechnungen von Eiding et al. [136] und Untersuchungen von Neumann et al. auf Rh(111) [137]. Die Dispersion des $2a_{1g}$-Orbitals und die Jahn-Teller-Aufspaltung des $2e_{2g}$-Niveaus werden ausführlich behandelt in der Dissertationsarbeit von Huber [9, 30, 109].

Betrachtet man die ensprechende Serie für eine Benzolbedeckung von 0.08 ML auf einer pseudomorphen Monolage Kupfer (Abb. 5.14), erkennt man ebenfalls signifikante Polarwinkelabhängigkeiten. Dagegen sehen die Spektren bei verschiedenen azimutalen Orientierungen nahezu gleich aus. Dies läßt bereits vermuten, daß die Benzolmoleküle auf 1.0 ML Cu / Ni(111) keine einheitliche azimutale Orientierung besitzen, aber – im Gegensatz zu Kondensatschichten – bezüglich des Polarwinkels definiert ausgerichtet sind (zur genaueren Analyse s. u.). Eine Dispersion des $2a_{1g}$-Orbitals ist im Gegensatz zu Benzol / Ni(111) nicht zu beobachten; dies gilt sowohl für die 0.08 ML Benzolschicht in Abb. 5.14 als auch für größere Bedeckungen von 0.13 und 0.15 ML Benzol (nicht dargestellt). Das Fehlen der Dispersion geht einher mit dem Verlust der komprimierten Adsorbatstruktur auf der Kupfer-Monolage: Die Sättigungsbedeckung von 0.14 ML Benzol / Ni(111) zeigt die charakteristische $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$ LEED-Struktur; dagegen wird für Benzol / Cu / Ni(111) keine LEED-Überstruktur beobachtet. Auch die Jahn-Teller-Aufspaltung ist für Benzol / Cu / Ni(111) nicht mehr vorhanden. Ursache dafür ist die nur geringe Bindungsenergieverschiebung (0.3 eV) des $1a_{2u}$-Orbitals (s. u.). Dadurch liegen das $2e_{2g}$- und das $1a_{2u}$-Niveau energetisch nahe beisammen, und es kommt zu einer vibronischen Kopplung der beiden Zustände ('Pseudo Jahn-Teller-Effekt'). Köppel et al. konnten diesen Effekt für Benzol in der Gasphase nachweisen [138]. Bei stark chemisorbiertem Benzol (beispielsweise Benzol / Ni) spielt diese Kopplung keine Rolle, da das $1a_{2u}$-Orbital aufgrund

der Bindungsenergieverschiebung bei deutlich tieferen Bindungsenergien liegt (s. o.).

Bindungsenergieverschiebung der π-Orbitale

Aus den ARUPS-Meßdaten können die Bindungsenergien der einzelnen Orbitale, und damit Energieverschiebungen relativ zu den Niveaus von Benzol-Multilagen, bestimmt werden. Bei der Identifizierung von energetisch eng benachbarten Zuständen kommt uns dabei die Winkelauflösung des Analysators zugute. Bei (teilweise) geordneten Adsorbat-Schichten können diese Peaks bei bestimmten Emissionswinkeln ϑ separat beobachtet werden, da – beispielsweise aufgrund von Symmetrieauswahlregeln – die benachbarten Zustände keine Emission zeigen. Die drei Zustände $1b_{1u}$, $1b_{2u}$ und $2e_{1u}$ sind bei den UPS-Spektren von Benzol-Multilagen (Abb. 5.12) oder dem winkelintegrierten UPS-Spektrum von Benzol / Cu / Ni(111) (Abb. 5.11) nur schwer voneinander zu trennen; sie erscheinen eher als ein breiter Peak mit zwei Schultern. In den winkelaufgelösten Serien zu Benzol / Ni(111) (Abb. 5.13) und Benzol / Cu / Ni(111) (Abb. 5.14) dagegen sind die einzelnen Orbitale bei bestimmten Emissionswinkeln sehr deutlich zu erkennen. Ähnliches gilt für den Doppelpeak der $1a_{2u}$- und $2e_{2g}$-Orbitale.

Zum Vergleich der Bindungsenergien der einzelnen Orbitale sind in Abb. 5.15 aus Gründen der Übersichtlichkeit ARUPS-Daten von zwei ausgewählten Emissionswinkeln ($\vartheta = 20°$ und $\vartheta = 50°$) dargestellt. Es werden Spektren von zwei verschiedenen Benzolbedeckungen (0.08 ML und 0.13 ML)[6] auf Cu / Ni(111), der chemisorbierten Sättigungsbedeckung (0.14 ML) auf Ni(111), sowie Benzol-Multilagen gezeigt. Die Spektren der Benzol-Multilagen wurden um den Betrag der Relaxationsverschiebung von 1.2 eV (siehe Kapitel 5.2) zu kleineren Bindungsenergien verschoben, um Übereinstimmung der tief liegenden σ-Orbitale ($1e_{2g}$, $2a_{1g}$) mit denen der anderen (chemisorbierten) Benzolschichten zu erreichen. Eine genaue Bestimmung der Peakpositionen ergibt, daß die σ-artigen Molekülzustände für alle Schichten bei identischen Bindungsenergien im Rahmen der Meßgenauigkeit von 0.2 eV zu finden sind. Die π-artigen Orbitale ($1a_{2u}$, $1e_{1g}$) der Benzollagen auf Cu / Ni(111) und Ni(111) erfahren dagegen eine differentielle Bindungsenergieverschiebung zu größeren Energiewerten: bei der chemisorbierten Benzolschicht auf Ni(111) beträgt diese Verschiebung bezüglich Benzol-Mulilagen 1.4 eV; für Benzolbedeckungen von 0.08 ML und 0.13 ML auf 1.0 ML Cu / Ni(111) findet man 0.3 eV bzw. 0.2 eV. In allen Fällen werden (im Rahmen der Meßgenauigkeit) identische Energieverschiebungen für die beiden π-Orbitale festgestellt.

Die differentiellen Verschiebungen der π-Orbitale sind charakteristisch für die Wechselwirkung von Benzolmolekülen mit Metalloberflächen. Diese führt zu einer Ladungsumverteilung im delokalisierten π-Ringsystem und damit zu veränderten Energieniveaus; die Größe der Bindungsenergieverschiebung ist dabei ein Maß für die chemische Wechselwirkung mit dem Sub-

[6] Die Benzolbedeckungen auf Cu / Ni(111) wurden durch Benzol TPD-Messungen bestimmt (Kapitel 5.1).

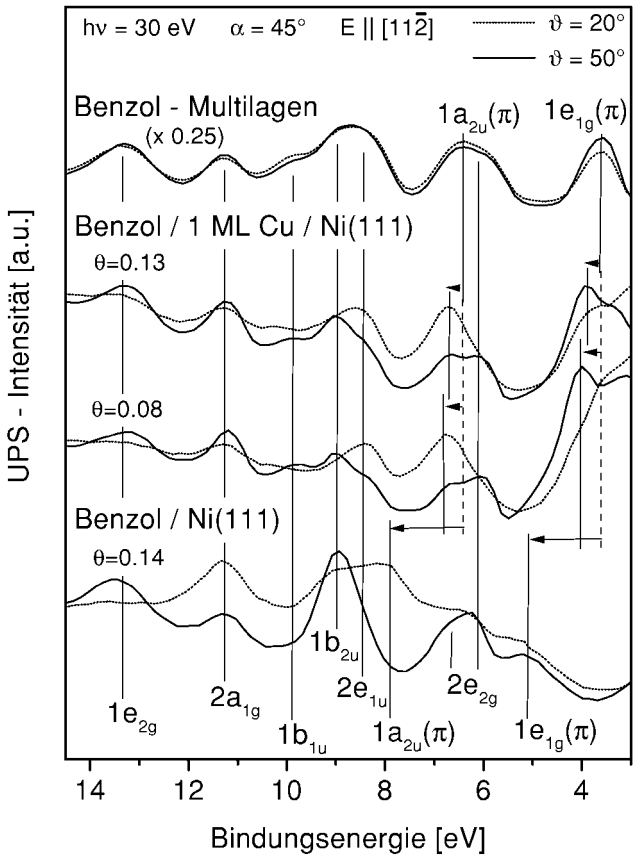


Abbildung 5.15: *Vergleich ausgewählter ARUPS-Spektren ($\vartheta = 20°$ und $50°$) zur Bestimmung von Bindungsenergieverschiebungen: (Oben) Benzol-Multilagen (2.5 ML); (Mitte) 0.08 ML und 0.13 ML Benzol / 1.0 ML Cu / Ni(111). (Unten) 0.14 ML Benzol / Ni(111) ($(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur). Vertikale Linien deuten die Bindungsenergien der Orbitale an; die Pfeile geben die Bindungsenergieverschiebung der π-Zustände an. Man beachte die Verschiebung der Benzol-Multilagenspektren um 1.2 eV zu kleineren Bindungsenergien (siehe Text).*

strat. Die chemische Bindung zur reinen Ni(111)-Oberfläche ist somit deutlich stärker als zu Cu / Ni(111). Eine pseudomorphe Monolage Kupfer bewirkt eine starke Veränderung der chemischen Eigenschaften des Ni(111)-Substrats. Die Größe der Bindungsenergieverschiebung (0.2 – 0.3 eV) ist vergleichbar mit jener auf Cu(111) (siehe Abb. 5.24); eine Kupfer-Monolage ist demnach hinsichtlich ihrer chemischen Bindungseigenschaften zu Benzol der reinen Cu(111)-Oberfläche sehr ähnlich. Dies ist in guter Übereinstimmung mit unseren TPD-Messungen: für beide Oberflächen wurden – sowohl bei CO (Kapitel 4.2.2) als auch Benzol (Kapitel 5.1) TPD-Messungen – annähernd gleiche Desorptionstemperaturen gefunden. Des weiteren zeigen unsere ARUPS-Messungen an einer Monolage Kupfer auf Ni(111) in Verbindung mit DF-Rechnungen, daß die elektronische Struktur einer Kupfer-Monolage nur sehr wenig vom Ni(111)-Substrat beeinflußt ist (siehe Kapitel 6.1).

Die geringfügig verschiedene differentielle Verschiebung der beiden Benzolschichten auf der Cu / Ni(111) Oberfläche deutet an, daß die Benzolmoleküle einer Bedeckung von 0.13 ML (0.3 eV) etwas schwächer gebunden sind als die der Bedeckung von 0.08 ML (0.2 eV). Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit TPD-Messungen (Abb. 5.2): Die Benzolschicht von 0.08 ML desorbiert zwischen 160 K und 230 K; dagegen tritt bei der höheren Bedeckung (0.13 ML) zusätzlich zum Desorptionssignal der 0.08 ML Schicht ein Zustand bei niedrigeren Temperaturen (155 K) auf, der durch schwächer gebundene Moleküle zustande kommt. Weder aus den ARUPS- noch aus den TPD-Messungen kann allerdings geschlossen werden, ob dabei alle Molküle gleich stark gebunden sind oder zwei Spezies mit unterschiedlicher Bindungsstärke existieren. Außerdem sollte erwähnt werden, daß ein Bindungsenergieunterschied von 0.1 eV im Bereich der experimentellen Auflöung der ARUPS-Messungen liegt; die daraus gezogenen Schlußfolgerungen müssen mit Vorsicht behandelt werden.

Orientierung der Benzolmoleküle

Die *Orientierung der Molekülebene* bezüglich der Probenoberfläche wurde durch Betrachtung der Normalemission ($\vartheta = 0°$) des total symmetrischen $2a_{1g}$-Orbitals unter verschiedenen geometrischen Bedingungen ($\alpha = 45°$, $\alpha = 0°$) bestimmt. Die Vorgehensweise unter Anwendung von Symmetrieauswahlregeln ist im vorherigen Abschnitt beschrieben (siehe Abb. 5.10).

Abb. 5.16 zeigt ARUPS-Spektren in normaler Emissionsrichtung für die chemisorbierte Sättigungsbedeckung von 0.14 ML Benzol auf Ni(111), sowie zwei verschiedene Bedeckungen auf einer pseudomorphen Monolage Kupfer auf Ni(111). Die Daten wurden jeweils mit linear polarisiertem Synchrotronlicht bei zwei unterschiedlichen Photoneneinfallswinkeln aufgenommen: Bei senkrechtem Lichteinfall ($\alpha = 0°$, durchgezogene Linien) liegt der elektrische Feldvektor in der Ebene der Probenoberfläche ($\hat{\mathrm{E}}_{x/y}$); bei schrägem Lichteinfall ($\alpha = 45°$, gestrichelte Linien) besitzt der Feldvektor zusätzlich eine Komponente in Richtung der Oberflächennormalen

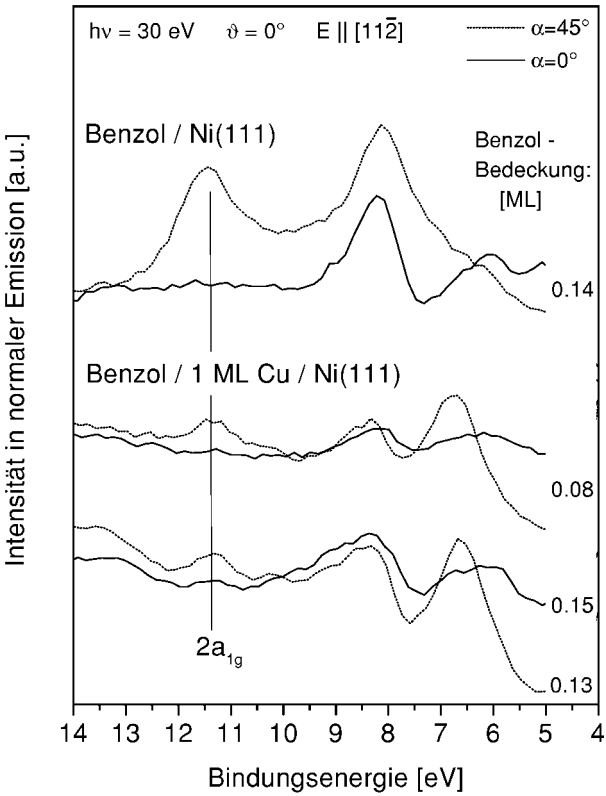


Abbildung 5.16: *ARUPS-Spektren in normaler Emissionsrichtung ($\vartheta = 0°$) für Photoneneinfallswinkel von $\alpha = 45°$ und $\alpha = 0°$: (Oben) chemisorbierte $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Sättigungsschicht (0.14 ML) von Benzol / Ni(111). (Unten) 0.08 ML und 0.13 (0.15) ML Benzol /1.0 ML Cu / Ni(111).*

($\hat{\mathbf{E}}_z$). Die Bedeckungen der Benzolschichten auf Cu / Ni(111) wurden durch TPD-Messungen bestimmt (siehe Abb. 5.1). Die kleinere Bedeckung von 0.08 ML entspricht dabei dem breiten Desorptionszustand zwischen 160 K und 230 K, die Spektren von 0.15 (0.13) ML[7] enthalten zusätzlich den scharfen Peak bei 155 K.

[7]Die Benzolbedeckung der bei $\alpha = 0°$ aufgenommenen ARUPS-Daten war mit 0.13 ML etwas geringer als bei $\alpha = 45°$ (0.15 ML).

Die Benzolschicht mit der kleineren Bedeckung (0.08 ML) auf Cu / Ni(111) und die chemisorbierte Sättigungsbedeckung auf Ni(111) zeigen intensive Normalemission des $2a_{1g}$-Orbitals bei Anregung unter $\alpha = 45°$, während diese bei senkrechtem Lichteinfall ($\alpha = 0°$) vollständig verschwindet. Das $2a_{1g}$-Orbital ist somit ausschließlich bei Vorhandensein einer z-Komponente des elektrischen Feldvektors ($\hat{\mathbf{E}}_z \neq 0$) beobachtbar. Daraus läßt sich ableiten, daß die Molekülebene von Benzol parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet ist.

Bei den Normalemissionsspektren der größeren Benzolbedeckung (0.13 ML bzw. 0.15 ML) auf Cu / Ni(111) erkennt man ein kleines Signal des $2a_{1g}$-Orbitals auch bei Anregung unter $\alpha = 0°$. Dies deutet auf eine Verkippung der Moleküle bezüglich der Oberfläche hin. Der mittlere Kippwinkel der Benzolmoleküle läßt sich nicht aus den ARUPS-Messungen bestimmen. Er sollte jedoch aus folgenden Gründen nicht allzu groß sein: zum einen ist das Signal bei $\alpha = 0°$ deutlich kleiner als das bei $\alpha = 45°$; andererseits sind die Spektren im gesamten Energiebereich der Benzolemission denen der flach liegenden, kleineren Bedeckung (0.08 ML) sehr ähnlich. Die Verkippung der Moleküle bei Bedeckungen nahe Sättigung der ersten (chemisorbierten) Benzolschicht (0.15 ML) geht einher mit dem Auftreten des Desorptionspeaks bei 155 K (Abb. 5.2), sowie einem kleinen Unterschied (0.1 eV) der π-Orbitalverschiebung im Vergleich zur flach liegenden 0.08 ML Benzolschicht (s. o.). Die repulsive Wechselwirkung zwischen Benzolmolekülen dürfte für deren Verkippung im Bereich zwischen 0.08 ML und 0.15 ML verantwortlich sein. Dadurch können bei hohen Bedeckungen zusätzliche Moleküle in der ersten Lage mit direktem Kontakt zur Metalloberfläche chemisorbieren. Dies scheint für das Gesamtsystem energetisch günstiger zu sein als die Adsorption von Molekülen oben auf der flach liegenden Schicht. Die ARUPS-Messungen erlauben keine Aussage darüber, ob alle Moleküle um den gleichen Polarwinkel ϑ verkippt sind. Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, daß der Großteil der Benzolmoleküle flach adsorbiert ist und ein kleiner Anteil starke Abweichungen davon zeigt.

Die Ergebnisse sollen mit denen von Xi et al. [75] auf der bezüglich Benzoladsorption sehr ähnlichen Cu(111)-Oberfläche verglichen werden. Diese bestimmten durch NEXAFS- und HREELS-Messungen den mittleren Kippwinkel der ersten (chemisorbierten) Benzollage zu $\sim 20°$. Xi et al. deuten diese Beobachtung durch einen kleinen Anteil von an Defektplätzen schräg adsorbierten Benzolmolekülen, während diejenigen auf Cu(111)-Terrassen flach liegen. Unsere Meßdaten können ein solches Verhalten auf Cu / Ni(111) nicht bestätigen: Sollte die Verkippung der Moleküle auf Defekte der Kupfer-Monolage zurückzuführen sein, müßte der Effekt bei der kleineren Benzolbedeckung (0.08 ML) mindestens[8] genauso groß sein wie bei Sättigung der ersten Lage (0.15 ML). Darüber hinaus ist für die Kupfermonolage eine höhere Defektdichte als für eine perfekte Cu(111)-Oberfläche zu erwarten.

[8] Es ist sogar anzunehmen, daß Benzolmoleküle bei kleinen Bedeckungen auf Cu / Ni(111) bevorzugt an Defektplätzen adsorbieren. Die höheren Desorptionstemperaturen im Vergleich zu Kupferterrassen sprechen stark für ein solches Verhalten (siehe Abb. 5.1 und zugehörige Erklärung im Text).

Das Verhalten von Benzol auf Cu / Ni(111) ist damit anders als auf Ni(111): Wegen der starken Wechselwirkung zum Substrat richten sich die Benzolmoleküle auf Ni(111) nicht auf, sondern ordnen sich bei der chemisorbierten Sättigungsbedeckung in der komprimierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur an |107|. Die Moleküle reagieren auf die intermolekulare Abstoßung durch azimutale Umorientierung im Vergleich zur energetisch bevorzugten Adsorptionsgeometrie bei kleinen Bedeckungen |109| (siehe auch Abb. 5.19). Die unterschiedliche Reaktion der chemisorbierten Molekülschicht auf lateral abstoßende Kräfte bei hohen Bedeckungen hängt somit entscheidend von den chemischen Eigenschaften der Metalloberfläche (Bindungsstärke zu Benzol) ab.

Schließlich wurde auch die *azimutale Orientierung* von Benzol auf Cu / Ni(111) für flach liegende Molekülschichten ($\theta \leq 0.08$ ML) untersucht. Dazu wurden ARUPS-Messungen bei zwei verschiedenen azimutalen Probenorientierungen aufgenommen. Der elektrische Feldvektor war dabei entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen der fcc(111)-Oberfläche ausgerichtet, d. h. $\vec{\mathbf{E}} \parallel [11\bar{2}]$ und $\vec{\mathbf{E}} \parallel [\bar{1}10]$. Die Detektionsebene D war stets koplanar zu der durch die Oberflächennormale und $\vec{\mathbf{E}}$ aufgespannten Ebene ($D \parallel \vec{\mathbf{E}}$). In Abb. 5.17 sind ARUPS-Daten für zwei verschiedene Benzolschichten (0.06 ML und 0.08 ML) auf Cu / Ni(111) dargestellt; zum Vergleich werden auch die chemisorbierten Sättigungsbedeckungen auf Ni(111) (0.14 ML) und Cu(111) (0.08 ML) gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in Abb. 5.17 nur ARUPS-Daten zu dem Polarwinkel $\vartheta = 60°$ gezeigt. Bei diesem Emissionswinkel sind eventuell vorhandene azimutale Unterschiede ($1b_{1u}$- und $1b_{2u}$-Orbital) besonders stark ausgeprägt. Es soll jedoch betont werden, daß auch die Betrachtung der anderen Polarwinkel bei allen Systemen zu identischen Ergebnissen führt (siehe beispielsweise Abb. 5.13 und Abb. 5.14).

Zur Analyse der azimutalen Adsorptionsgeometrie von Benzol werden im folgenden das $1b_{1u}$- und das $1b_{2u}$-Orbital betrachtet (siehe dazu auch Abb. 5.9 und Erklärung im Text). Die Spektren zu Benzol / Ni(111) lassen deutliche Anisotropien dieser Orbitale für verschiedene Azimutorientierungen erkennen: Das $1b_{2u}$-Orbital zeigt starke Emission für $E \parallel [11\bar{2}]$, das $1b_{1u}$-Orbital ist in dieser Geometrie nicht sichtbar. Diese Beobachtungen können einer definierten azimutalen Orientierung der Benzolmoleküle mit $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie in der komprimierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur zugeordnet werden (siehe Tab. 5.1): Die C-H Bindungen der Moleküle sind entlang $[\bar{1}10]$ und äquivalenten Richtungen orientiert (Abb. 5.19a). Diese azimutale Orientierung wurde durch Untersuchungen mit Photoelektronenbeugung (PhD) |106| und LEED |114| bestätigt; dabei konnte zusätzlich der dreifach koordinierte hcp-Adsorptionsplatz bestimmt werden. Für $E \parallel [\bar{1}10]$ (E_x) sind in $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie sowohl das $1b_{1u}$- als auch das $1b_{2u}$-Orbital Symmetrie-erlaubt. Abb. 5.17 zeigt starke Emission des $1b_{1u}$-Orbitals, aber sehr schwache Emission des $1b_{2u}$-Orbitals. Da Photoemissionssignale auch aus anderen Gründen als Symmetrieverboten verschwinden können (siehe Kap. 2.1.2), stellt die geringe Intensität des $1b_{2u}$-Signals in $[\bar{1}10]$-Richtung keinen Widerspruch zur $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie dar. Unter Annahme der in Abb. 5.19a dargestellten Adsorptionsgeometrie sind die Emissionsspektren von

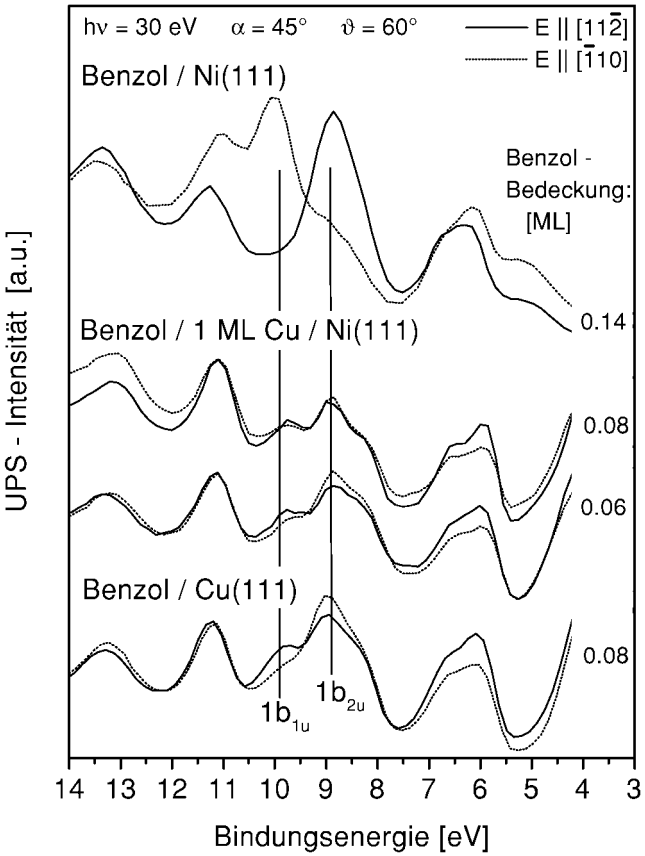


Abbildung 5.17: *ARUPS-Spektren bei zwei verschiedenen azimutalen Probenorientierungen: (Oben) chemisorbierte* $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$*-Sättigungsschicht (0.14 ML) von Benzol / Ni(111). (Mitte) 0.08 ML und 0.06 ML Benzol / 1.0 ML Cu / Ni(111). (Unten) 0.08 ML Benzol Cu(111). Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors entlang der* $[11\bar{2}]$ *und* $[\bar{1}10]$*-Hauptsymmetrierichtung. Alle Messungen wurden bei einer Probentemperatur von 80 K aufgenommen.*

Benzol / Ni(111) in sehr guter Übereinstimmung mit C_{6v}-Symmetrie der Benzolorbitale. Bezeichnet man entsprechend der üblichen Konvention (s. u.) die Verbindungslinie zwischen gegenüberliegenden C-Atomen als x-Achse, so entspricht die $[\bar{1}10]$-Richtung der Metalloberfläche

der x-Achse von Benzol, die $[11\overline{2}]$-Richtung der y-Achse. Die Spektren der b-artigen Orbitale in Abb. 5.17 spiegeln in diesem Fall die in Tab. 5.1 zusammengestellten Symmetrieauswahlregeln für C_{6v}-Symmetrie wider: Das $1b_{1u}$-Orbital ist in x-Richtung erlaubt und in y-Richtung verboten, das $1b_{2u}$-Orbital ist in y-Richtung erlaubt und in x-Richtung verboten. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Symmetrie der b-Orbitale des Benzols bei Adsorption auf Ni(111) nur geringfügig von der dreizähligen Symmetrie der Kristalloberfläche beeinflußt wird; im wesentlichen sollte die sechszählige Symmetrie dieser Orbitale erhalten bleiben. Es muß aber betont werden, daß das Adsorptionssystem Benzol / Ni(111) aufgrund der dreizähligen Symmetrie des Substrats als maximale Symmetrie C_{3v} besitzt. Deshalb werden die Benzolorbitale der gruppentheoretisch korrekten (lokalen) C_{3v}-Symmetrie zugeordnet – auch wenn die Photoemissionsspektren der b-Orbitale sehr gute Übereinstimmung mit C_{6v}-Symmetrie zeigen.

Auf Cu(111) zeigt die Sättigungsbedeckung der flach liegenden chemisorbierten Benzolschicht (0.08 ML) eine gewisse Vorzugs-Orientierung der Moleküle. Die Anisotropien des $1b_{1u}$- und $1b_{2u}$-Orbitals sind signifikant, aber deutlich weniger stark ausgeprägt als bei Benzol / Ni(111). Auffallend ist, daß im Vergleich zur $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur auf Ni(111) die beiden b-Orbitale bezüglich ihres Anisotropieverhaltens die Rollen vertauschen: Das $1b_{1u}$-Orbital zeigt auf Cu(111) stärkere Emission für $E \parallel [11\overline{2}]$ und schwächere Emission für $E \parallel [\overline{1}10]$; das $1b_{2u}$-Orbital verhält sich umgekehrt. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Moleküle eine bezüglich der Sättigungsbedeckung von 0.14 ML Benzol auf Ni(111) um 30° rotierte Orientierung mit $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie besitzen (siehe Abb. 5.19c). In diesem Fall sind die C-H Bindungen und damit die σ_v-Spiegelebenen des Moleküls entlang $[11\overline{2}]$ ausgerichtet. Es soll bemerkt werden, daß diese Orientierung auch auf Ni(111) bei Benzolbedeckungen kleiner 0.11 ML beobachtet wird [30, 109]. Die im Vergleich zu Benzol / Ni(111) deutlich schwächere Anisotropie der b-Orbitale läßt auf eine nicht vollkommen einheitliche Orientierung der Moleküle schließen. Im Gegensatz zu Ni(111) konnte für Benzolschichten auf Cu(111) auch nie eine LEED-Überstruktur beobachtet werden; dies ist ein Indiz für fehlende (Fern-)Ordnung des Systems. Um zu klären, ob die unvollständige Ordnung von Benzol / Cu(111) eher statischer oder dynamischer Natur ist, wurden zusätzlich zu den ARUPS-Messungen bei 80 K (Abb. 5.17) auch Daten bei einer Probentemperatur von 30 K aufgenommen. Wie man in Abb. 5.18 sieht, nimmt die Anisotropie der b-Orbitale bei tiefen Temperaturen deutlich zu. Diese temperaturabhängigen Unterschiede können durch *dynamische Effekte* erklärt werden: Wahrscheinlich besitzen Benzolmoleküle auch auf Cu(111) bei sehr tiefen Temperaturen einheitliche Orientierung ($C_{3v}(\sigma_v)$). Mit steigender Temperatur wird auch die Mobilität der Moleküle größer, so daß diese zunehmend leichter Translationsbewegungen und / oder (frustrierte) Rotationen auf der Oberfläche ausführen können. Wegen der im Vergleich zu Ni(111) viel schwächeren Bindung ist verständlich, daß die Mobilität der Moleküle auf Cu(111) bei vergleichbaren Temperaturen deutlich höher ist. Diese Interpretation ist in guter Übereinstimmung mit einer STM-Studie: Stranick et al. [77] berichten von frei beweglichen Benzolmolekülen auf Cu(111) bei Probentemperaturen von $\sim$ 80 K.

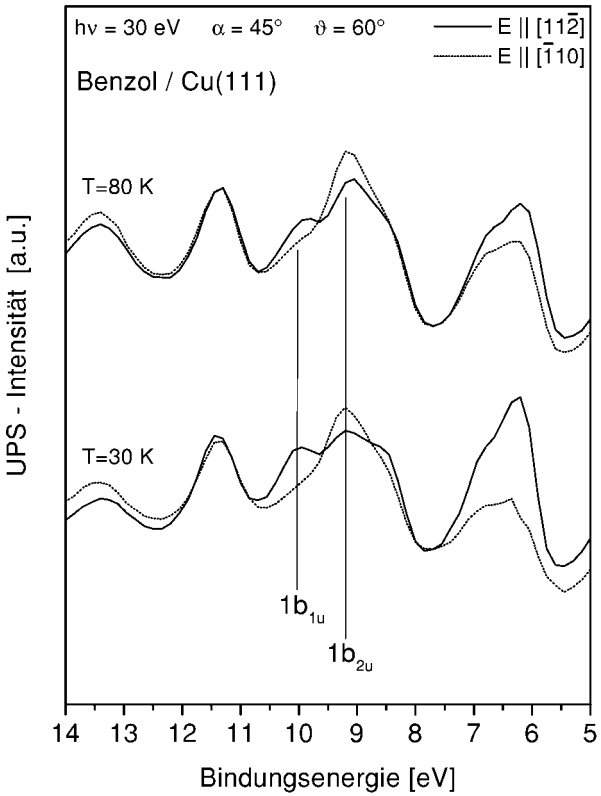


Abbildung 5.18: *ARUPS-Messungen für 0.08 ML Benzol / Cu(111) bei zwei verschiedenen azimutalen Probenorientierungen und unterschiedlichen Probentemperaturen (80 K, 30 K). Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors entlang der* $[11\bar{2}]$ *und* $[\bar{1}10]$*-Hauptsymmetrierichtung.*

Im Gegensatz zu den Ergebnissen auf Ni(111) und Cu(111) zeigen die ARUPS-Spektren von 0.06 und 0.08 ML Benzol / Cu / Ni(111) (Abb. 5.17 Mitte) keine signifikanten Anisotropien der b-artigen Orbitale. Die Spektren lassen lediglich eine minimale Anisotropie erkennen, die der für Benzol / Cu(111) gefundenen Orientierung ($C_{3v}(\sigma_v)$) entspricht. Somit kann aus den Daten keine eindeutige Vorzugsorientierung abgeleitet werden. Des weiteren wurde auch bei diesen Benzolschichten keine LEED-Überstruktur beobachtet. Für das Fehlen einer einheitlichen azimutalen Orientierung kommen prinzipiell drei Erklärungen in Frage: (1) Die Benzolschicht

besteht aus zwei Domänen, die für sich jeweils einheitliche azimutale Orientierung besitzen, aber um 30° gegeneinander verdreht sind (Abb. 5.19b(I)). Die Superposition der UPS-Signale dieser beiden Domänen würde einen Verlust der azimutalen Abhängigkeit der b-artigen Orbitale bedeuten. Bei hinreichend kleinen Domänen wäre auch keine LEED-Struktur beobachtbar. Dieses Verhalten ließe auf sehr kleine Energiedifferenzen verschieden orientierter Benzolmoleküle auf Cu / Ni(111) schließen. (2) Die Benzolschicht besteht aus azimutal zufällig orientierten Molekülen (statischer Fall, Abb. 5.19b(II)). Dies würde ebenfalls kleine Energiedifferenzen verschiedener Orientierungen bedeuten. (3) Die temperaturabhängige Mobilität der Moleküle verursacht den Verlust der Anisotropie (dynamischer Fall): Die Moleküle können sich annähernd frei auf der Oberfläche bewegen und / oder (frustrierte) Rotationen ausführen. Wahrscheinlich sind, in Analogie zu Benzol / Cu(111), *dynamische Effekte* die Ursache für das Fehlen einer Vorzugsorientierung von Benzol auf einer pseudomorphen Kupfer-Monolage auf Ni(111). Um eine eindeutige Aussage treffen zu können, wären allerdings auch bei diesem System ARUPS-Messungen bei tieferen Temperaturen (30 K) nötig.

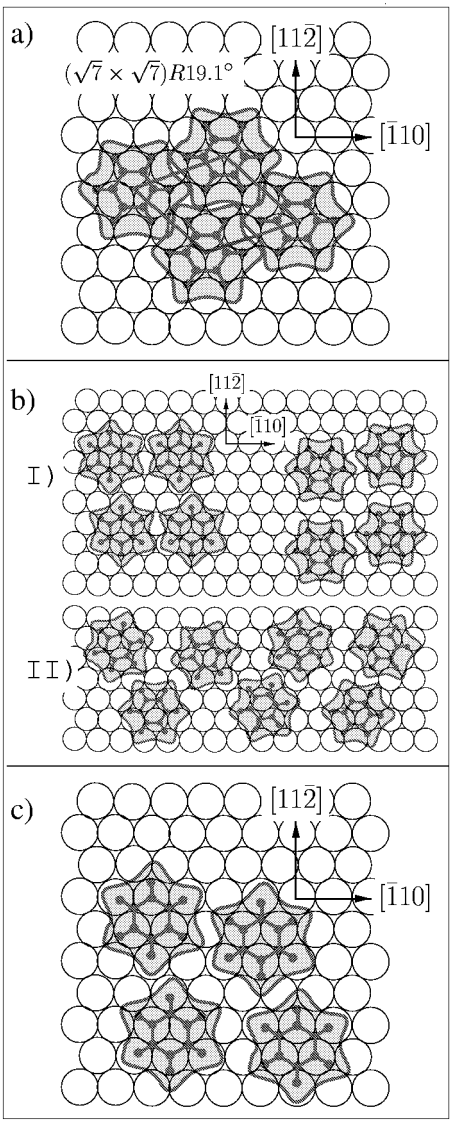


Abbildung 5.19: *Schematische Zeichnung der Adsorptionsgeometrien von Benzol: (a) chemisorbierte Sättigungsbedeckung (0.14 ML) auf Ni(111); (b) mögliche laterale Anordnungen von Benzol / 1.0 ML Cu / Ni(111) bei kleinen Bedeckungen ($\leq$ 0.08 ML): (I) zwei um* 30° *verdrehte Domänen; (II) zufällig orientierte Moleküle; (c) Strukturvorschlag für 0.08 ML Benzol / Cu(111) bei tiefen Temperaturen.*

5.2.2 Benzol auf Ni / Cu(111)

In diesem Abschnitt sollen ARUPS-Daten von Benzol auf Ni / Cu(111) vorgestellt werden. Die Messungen wurden für Benzoladsorption auf einer Monolage Nickel aufgenommen, die jeweils bis 300 K und 600 K getempert wurde. Wie unsere CO TPD- und XPS-Untersuchungen in Kapitel 4.3.1 zeigen, führt Tempern bis 300 K zu einer pseudomorphen Nickellage auf Cu(111) (Ni-terminiert); wird diese Schicht weiter bis 600 K geheizt, diffundiert etwa eine Monolage Kupfer an die Oberfläche und bedeckt diese vollständig (Cu-terminiert). Die untersuchten Benzolschichten waren dabei vorrangig die flach liegenden, chemisorbierten Sättigungsbedeckungen. Auf der pseudomorphen Nickel-Monolage läßt sich diese einfach durch Dosieren einer hinreichend großen Benzolmenge bei einer Probentemperatur von 200 K präparieren. Bei einer Temperatur von 200 K findet weder Adsorption von Benzol-Multilagen noch Desorption aus der chemisorbierten Lage auf Ni(111) statt. In unserem Fall wurde das Äquivalent von ca. 1.0 ML Benzol auf die Oberfläche dosiert. Die absolute Bedeckung konnte nicht bestimmt werden, sie sollte aber ähnlich der auf Ni(111), d. h. ~ 0.14 ML sein (siehe Kapitel 5.1). Eine Benzolschicht von 0.08 ± 0.02 ML auf der bis 600 K getemperten Nickelschicht (Cu-terminiert) wurde durch Tempern einer höheren Bedeckung (~ 0.32 ML) bis 152 K (Heizrate: 1 K / sec) hergestellt. Auch diese Bedeckung konnte nur näherungsweise durch Vergleich mit den sehr ähnlichen Benzol TPD-Messungen auf Cu / Ni(111) (Kapitel 5.1) bestimmt werden.

In Abb. 5.20 sind winkelintegrierte Benzol UPS-Spektren dieser Benzolschichten auf einer Monolage Ni / Cu(111) zu sehen. Man erkennt deutliche Unterschiede in den metallischen d-Bändern: Im Vergleich zur pseudomorphen Monolage (300 K) zeigt die bis 600 K getemperte Nickellage geringere Intensität im Energiebereich des Ni 3d-Bandes (0 – 2 eV) und höhere Intensität des Cu 3d-Bandes (2 – 5 eV). Das Photoemissionssignal der vergrabenen Nickelschicht wird durch die darüber liegende Kupferlage gedämpft. Deutliche Unterschiede sind auch bei den Benzolzuständen ($E_B > 4$ eV) zu erkennen, beispielsweise im Bereich um 10 eV. Um dies genauer zu untersuchen, werden im folgenden winkelaufgelöste UPS-Daten betrachtet.

Abb. 5.21 zeigt eine Serie winkelaufgelöster UPS-Spektren der chemisorbierten Sättigungsbedeckung Benzol auf der pseudomorphen Ni-Monolage / Cu(111) (Ni-terminiert). In Abb. 5.22 sind die entsprechenden Daten für die 0.08 ML Bedeckung auf der bis 600 K getemperten Nickel-Monolage (Cu-terminiert) dargestellt. Die Messungen bei den beiden unterschiedlichen azimutalen Ausrichtungen des elektrischen Feldvektors bezüglich der Hauptsymmetrierichtungen der fcc(111)-Oberfläche sind als gestrichelte beziehungsweise durchgezogene Plots eingezeichnet.

Die Benzolspektren von der pseudomorphen Ni-Monolage (300 K) zeigen – ähnlich zu Benzol / Ni(111) (Abb. 5.13) – eine Jahn-Teller-Aufspaltung des $2e_{2g}$-Orbitals, sowie eine Dispersion des $2a_{1g}$-Orbitals. Die Breite der Dispersion ist mit 0.3 eV geringer als auf Ni(111) (0.5 eV).

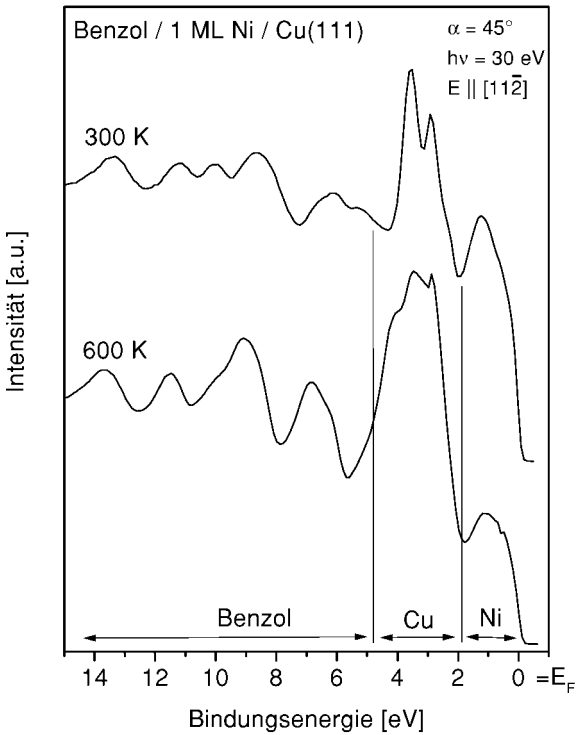


Abbildung 5.20: *Winkelintegrierte UPS-Spektren von Benzol / 1.0 ML Ni / Cu(111): (Oben) chemisorbierte Sättigungsbedeckung von Benzol auf der pseudomorphen Ni-Monolage / Cu(111), nach Tempern der Ni-Schicht bis 300 K. (Unten) chemisorbierte Sättigungsbedeckung von Benzol auf einer bis 600 K getemperten Monolage Nickel / Cu(111). Unten sind die ungefähren Bereiche des Photoemissionssignals von Benzol und den Metallen eingezeichnet.*

Dies deutet auf eine leicht komprimierte Benzolschicht auf der pseudomorphen Ni-Monolage hin. Die für Benzol / Ni(111) charakteristische $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Überstruktur konnte allerdings nicht beobachtet werden.

Die Benzolschicht auf der bis 600 K getemperten Nickel-Monolage in Abb. 5.22 läßt keine Dispersion des $2a_{1g}$-Niveaus erkennen; dies ist wegen der kleinen Bedeckung von 0.08 ML auch nicht zu erwarten. Auch der Jahn-Teller-Effekt ist nicht beobachtbar, da das $1a_{2u}$-Orbital in unmittelbarer Nähe des $2e_{2g}$-Orbitals liegt (Pseudo-Jahn-Teller-Effekt, siehe auch Kapitel

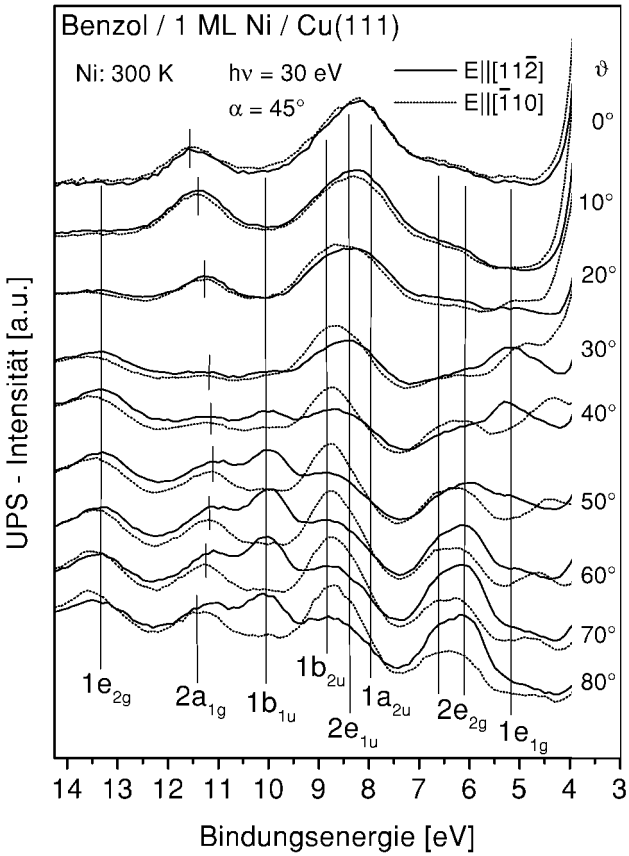


Abbildung 5.21: *Serie winkelaufgelöster UPS-Spektren der chemisorbierten Sättigungsbedeckung Benzol auf einer pseudomorphen Ni-Monolage / Cu(111). Die Nickellage wurde bis 300 K getempert. Dargestellt sind Polarwinkel ϑ zwischen 0° und 80°. Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors* $\hat{\mathbf{E}}$ *entlang der* $[11\bar{2}]$- *und* $[\bar{1}10]$-*Richtung. Die senkrechten Linien geben die Bindungsenergien der Orbitale (relativ zu* E_F*) an.*

5.2.1).

Die Abbildungen 5.23 und 5.24 zeigen ausgewählte ARUPS-Spektren zur Analyse der Bindungsverschiebung der bis 300 K und 600 K getemperten Ni-Monolage / Cu(111). Die Ver-

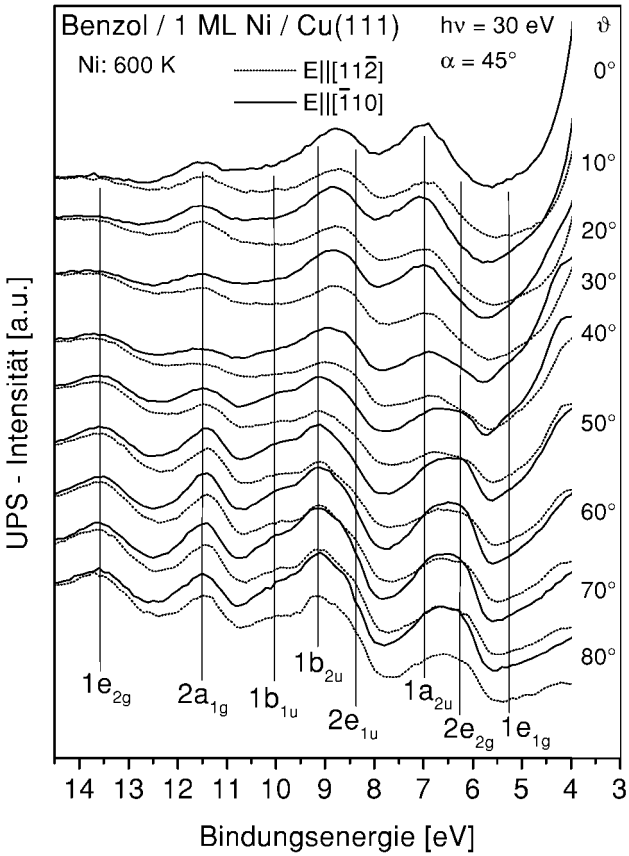


Abbildung 5.22: *Serie winkelaufgelöster UPS-Spektren der chemisorbierten Sättigungsbedeckung (∼ 0.08 ML) Benzol auf einer bis 600 K getemperten Ni-Monolage / Cu(111). Dargestellt sind Polarwinkel ϑ zwischen 0° und 80°. Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors* $\hat{\mathbf{E}}$ *entlang der* $[11\bar{2}]$*- und* $[\bar{1}10]$*-Richtung. Die senkrechten Linien geben die Bindungsenergien der Orbitale (relativ zu* E_F*) an.*

schiebungen für die pseudomorphe Monolage (300 K) sind identisch denen bei Benzol / Ni(111): Die beiden π-Orbitale ($1a_{2u}$, $1e_{1g}$) sind bezüglich Benzol-Multilagen um 1.4 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben, die σ-Orbitale lassen keine Bindungsverschiebung erkennen. Für 0.08 ML Benzol auf der bis 600 K getemperten Monolage Nickel findet man dagegen klei-

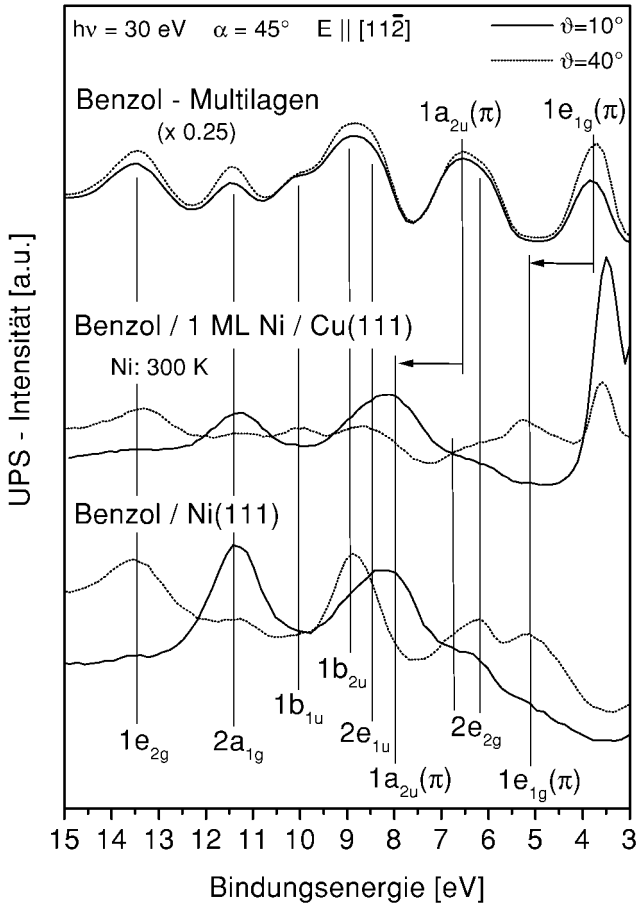


Abbildung 5.23: *Vergleich ausgewählter ARUPS-Spektren ($\vartheta = 10°$ und $40°$) zur Bestimmung von Bindungsenergieverschiebungen: (Oben) Benzol-Multilagen (2.5 ML). (Mitte) chemisorbierte Sättigungsbedeckung auf einer pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111). (Unten) chemisorbierte Sättigungsbedeckung auf Ni(111) ($(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur). Vertikale Linien deuten die Bindungsenergien der Orbitale an; die Pfeile geben die chemische Verschiebung der π-Zustände an. Man beachte die Verschiebung der Benzol-Multilagenspektren um 1.2 eV zu kleineren Bindungsenergien (siehe Text).*

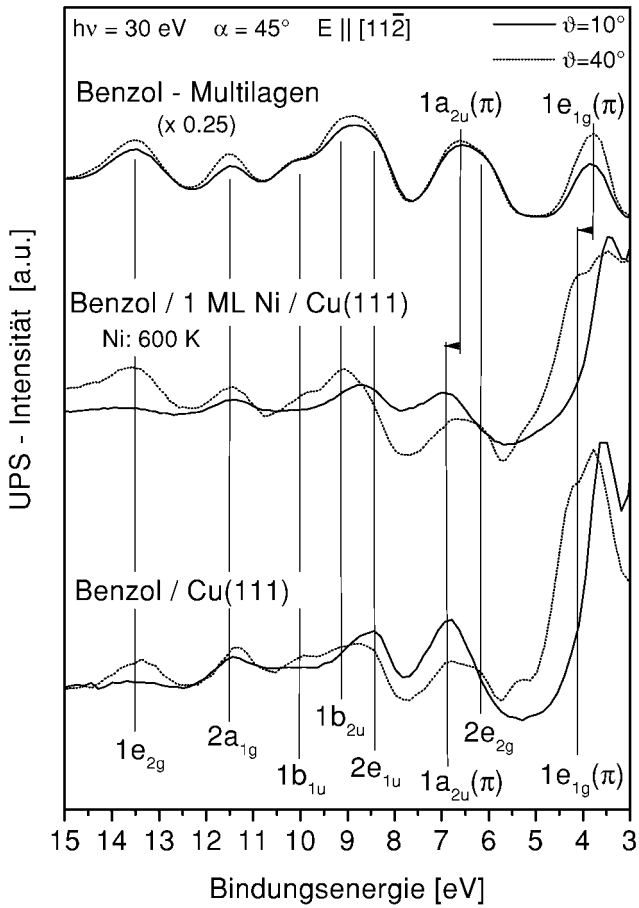


Abbildung 5.24: *Vergleich ausgewählter ARUPS-Spektren (ϑ = 10° und 40°) zur Bestimmung von Bindungsenergieverschiebungen: (Oben) Benzol-Multilagen (2.5 ML). (Mitte) ∼ 0.08 ML Benzol auf einer bis 600 K getemperten Ni-Monolage / Cu(111). (Unten) 0.08 ML Benzol / Cu(111). Vertikale Linien deuten die Bindungsenergien der Orbitale an; die Pfeile geben die chemische Verschiebung der π-Zustände an. Man beachte die Verschiebung der Benzol-Multilagenspektren um 1.2 eV zu kleineren Bindungsenergien (siehe Text).*

ne π-Bindungsenergieverschiebungen von 0.3 eV, die mit denen auf Cu(111) und Cu / Ni(111) übereinstimmen. Die pseudomorphe Monolage Nickel (300 K) besitzt also ähnliche chemische Eigenschaften wie die Ni(111)-Oberfläche; die an die Oberfläche segregierte Kupferlage (600 K) dagegen ist in dieser Hinsicht der Cu(111)-Oberfläche und der Cu / Ni(111)-Schicht sehr ähnlich.

Beide winkelaufgelösten Serien der Abbildungen 5.21 und 5.22 zeigen Anisotropien bezüglich des Polarwinkels; die pseudomorphe Monolage (300 K) weist zusätzlich Unterschiede in den beiden Azimutwinkeln auf. Dies läßt auf eine (Vorzugs-)Orientierung beider Benzolschichten schließen, die im folgenden genauer untersucht werden soll.

ARUPS-Messungen bei senkrecht einfallendem UV-Licht ($\alpha = 0°$, d. h. $E_z = 0$), die eine direkte Aussage über die Orientierung der Molekülebene bezüglich der Oberfläche zulassen (siehe Kapitel 5.2), wurden beim Ni / Cu(111)-System nicht aufgenommen. Dennoch sprechen zwei Argumente für *flach liegende Benzolmoleküle* auf beiden Oberflächen, d. h. eine koplanar zur Oberfläche ausgerichtete Molekülebene: (1) Benzol adsorbiert auf *allen* bisher untersuchten hexagonalen (Einkristall-)Oberflächen flach liegend; dies konnte auch für Benzoladsorption auf Ni(111) [111], Cu(111) [75] und 1.0 ML Cu / Ni(111) (siehe Kapitel 5.2.1) nachgewiesen werden. Unsere bisherigen Untersuchungen (CO- und Benzol-TPD) deuten bereits an, daß beide Nickel-Monolagen (300 K, 600 K) glatte, geordnete Oberflächen bilden. (2) Auch bei schrägem Lichteinfall (in unserem Fall $\alpha = 45°$) weist das $2a_{1g}$-Orbital charakteristische Polarwinkelabhängigkeiten auf: Bei allen flach liegenden Benzolschichten erreicht das Photoemissionssignal bei einem Polarwinkel von $\vartheta \sim 30° - 40°$ ein Minimum. Ein solches Verhalten zeigen beispielsweise Benzol / Ni(111) (Abb. 5.13), Benzol / Ru(0001) (Abb. 5.27), und Benzol / 1.0 ML Cu / Ni(111) (Abb. 5.14). Bei diesen Systemen wurde eine flache Adsorptionsgeometrie von Benzol durch Messungen unter $\alpha = 0°$ nachgewiesen. ARUPS-Messungen bei verschiedenen Photonenenergien (30 eV und 50 eV, letztere werden in dieser Arbeit nicht gezeigt) bestätigen die Vermutung, daß das Minimum bei $\vartheta \sim 30° - 40°$ aus Symmetriegründen auftritt. Wären Wirkungsquerschnittseffekte für das Minimum des $2a_{1g}$-Orbitals verantwortlich, sollte der Effekt von der Photonenenergie abhängig sein; dies ist jedoch nicht der Fall. Auch in den ARUPS-Serien zu Benzol / Ni / Cu(111) (Abbildungen 5.21 und 5.22) ist bei $\vartheta \sim 30° - 40°$ ein Minimum des $2a_{1g}$-Orbitals zu erkennen. Dies kann als Indiz für flach liegende Benzolmoleküle angesehen werden. Bei einer Verkippung der Moleküle sollte das Minimum nicht mehr bei dem gleichen Emissionswinkel auftreten. Es muß bemerkt werden, daß es sich hier um eine Plausibilitätsbegründung und keine korrekte Symmetrieanalyse handelt.

Zur Analyse der *azimutalen Orientierung* von Benzol betrachtet man wieder die Emission der $1b_{1u}$- und $1b_{2u}$-Orbitale bei Ausrichtung des elektrischen Feldvektors entlang der beiden fcc(111)-Hauptsymmetrierichtungen, d. h. $E \parallel [11\bar{2}]$ und $E \parallel [\bar{1}10]$. Abb. 5.25 zeigt ausgewählte ARUPS-Daten ($\vartheta = 60°$) von Benzol auf den beiden unterschiedlich getemperten

Ni / Cu(111)-Schichten (300 K; 600 K). Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten für Benzol / Ni(111) und Benzol / Cu(111) mit eingezeichnet.

Benzol auf der pseudomorphen Ni-Monolage (300 K) besitzt eine eindeutige Vorzugsorientierung. Dies erkennt man an der Anisotropie der b-artigen Zustände: Das $1b_{1u}$-Orbital zeigt starke Emission bei Anregung in $[11\overline{2}]$-Richtung, verschwindet dagegen nahezu bei Anregung in $[\overline{1}10]$-Richtung. Das Verhalten des $1b_{2u}$-Orbitals ist dazu invers. Die azimutalen Anisotropien sind ähnlich stark ausgeprägt wie bei Benzol / Ni(111) und deutlich stärker als bei Benzol / Cu(111). Sie lassen auf eine Ausrichtung der σ_v-Spiegelebene der Benzolmoleküle entlang $[11\overline{2}]$ schließen ($C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie; siehe Abb. 5.8). Diese Orientierung ist die gleiche wie bei Benzol / Cu(111) und Benzol / Ru(0001) (siehe Kapitel 5.2.3); sie entspricht auch der Orientierung 'verdünnter' Benzolschichten mit Bedeckungen kleiner 0.08 ML auf Ni(111). Gegenüber der komprimierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur von 0.14 ML Benzol / Ni(111) (Abb. 5.19) sind die Moleküle jedoch auf der pseudomorphen Ni-Monolage um 30° verdreht. Die Benzolmoleküle auf der Ni-Monolage nehmen somit die bevorzugte Orientierung für den Fall schwach repulsiver intermolekularer Wechselwirkungen an. Daß intermolekulare Kräfte vorhanden sind, erkennt man an der Dispersion des $2a_{1g}$-Niveaus (s. o.). Deshalb sollte die Benzolbedeckung auf der Monolage Nickel nicht viel kleiner sein als bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur auf Ni(111). Es wäre denkbar, daß allein geometrische Eigenschaften des Substrats für die unterschiedlichen Orientierungen verantwortlich sind: Die pseudomorphe Nickel-Monolage auf Cu(111) ist im Vergleich zur Ni(111)-Oberfläche um 2.5 % expandiert. Deshalb steht Benzolmolekülen auf der pseudomorphen Monolage bei nominell gleicher Bedeckung von 0.14 ML ca. 5 % mehr Platz zur Verfügung[9]. Dadurch könnte eine Ausrichtung der Moleküle entsprechend der bei kleinen Bedeckungen energetisch günstigeren $C_{3v}(\sigma_v)$-Orientierung erfolgen. Eine solche Vermutung kann nur durch eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$ LEED-Überstruktur der Benzolschicht auf der pseudomorphen Nickel-Monolage bestätigt werden; diese wurde nie beobachtet. Somit kann auch eine etwas kleinere Sättigungsbedeckung von Benzol auf der Nickel-Monolage für die Orientierungsänderung im Vergleich zu Ni(111) verantwortlich sein. Auch geringe Unterschiede der Benzolbindung auf der Nickel-Monolage im Vergleich zu Ni(111) sind trotz identischer chemischer Verschiebungen nicht auszuschließen. Auffallend ist, daß das $1b_{2u}$-Orbital auch bei Anregung und Detektion entlang der bei $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie 'verbotenen' $[11\overline{2}]$-Richtung noch deutlich sichtbar ist. Eine mögliche Ursache könnte die unvollständige Ordnung der Benzolschicht auf der pseudomorphen Nickellage sein, eventuell als Folge einer nicht perfekten Nickelmonolage.

Für Benzol auf der bis 600 K getemperten Monolage Nickel sind bei einer Probentemperatur von 80 K keine azimutalen Anisotropien in den b-artigen Orbitalen beobachtbar. Auf der aufgeschwommenen Kupferlage verhält sich Benzol somit ähnlich wie auf der pseudomorphen Kupfer-Monolage auf Ni(111) (siehe hierzu die Diskussion in Kapitel 5.2.1).

[9] Man beachte, daß die Bedeckung pro Oberflächenatom des Substrats angegeben wird.

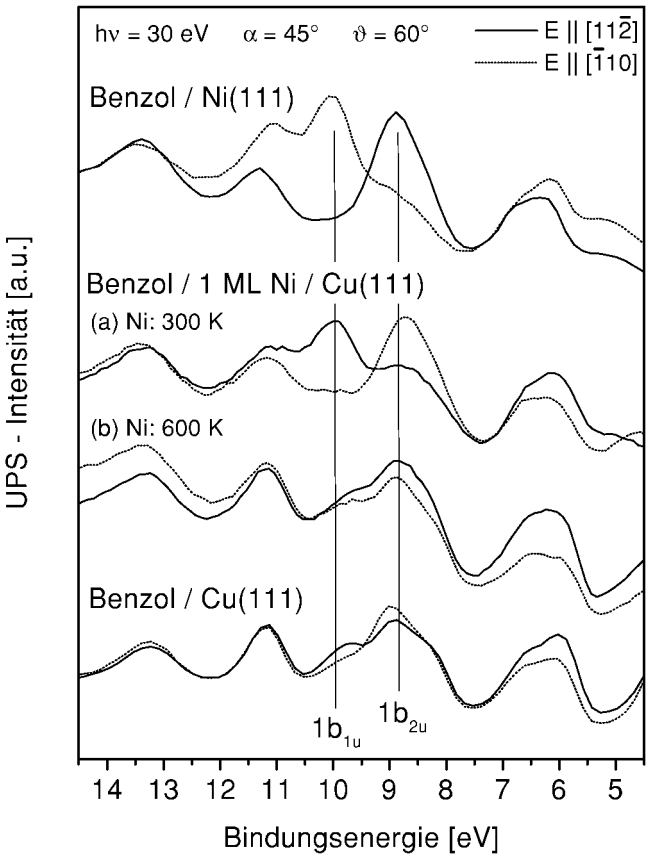


Abbildung 5.25: *ARUPS-Spektren bei zwei verschiedenen azimutalen Probenorientierungen: (Oben) chemisorbierte* $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$*-Sättigungsschicht von 0.14 ML Benzol / Ni(111). (Mitte) Benzol / 1.0 ML Ni / Cu(111): (a) chemisorbierte Sättigungsschicht von* $\sim$ *0.14 ML Benzol auf einer pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111); (b) chemisorbierte Sättigungsschicht von* $\sim$ *0.08 ML Benzol auf einer bis 600 K getemperten Ni-Monolage / Cu(111). (Unten) 0.08 ML Benzol Cu(111). Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors entlang der* $[11\bar{2}]$ *und* $[\bar{1}10]$*-Richtung. Alle Messungen wurden bei einer Probentemperatur von 80 K aufgenommen.*

Die Adsorption von Benzol auf 1.0 ML Ni / Cu(111) zeigt, wie durch Tempern des Metallschichtsystems zu verschiedenen Temperaturen (300 K, 600 K) zwei völlig unterschiedliche Oberflächen enstehen. Deren chemische Eigenschaften bezüglich der Bindung von Benzolmolekülen sind denen der reinen Einkristalloberflächen Ni(111) (Ni / Cu $\rightarrow$ 300 K) und Cu(111) (Ni / Cu $\rightarrow$ 600 K) sehr ähnlich.

5.2.3 Benzol auf Cu / Ru(0001)

Abb. 5.26 zeigt winkelintegrierte UPS-Daten von Benzol auf einer pseudomorphen Monolage Kupfer auf Ru(0001). Die Benzolschicht entspricht ungefähr der Maximalbedeckung einer flach liegenden, chemisorbierten Lage (siehe Kapitel 5.1). Das Benzolsignal ($E_B > 4.5$ eV) des bei 50 eV Photonenanregungsenergie aufgenommenen UPS-Spektrums zeigt die gleichen Strukturen wie das bei 30 eV, ist aber etwas weniger intensiv. Deshalb werden bei den folgenden winkelaufgelösten UPS-Studien wieder nur die bei 30 eV aufgenommenen Daten präsentiert. Die Spektren zu $h\nu = 50$ eV liefern stets identische Schlußfolgerungen.

In den Abbildungen 5.27, 5.28 und 5.29 sind Serien winkelaufgelöster UPS-Daten von Benzol / Ru(0001) und Benzol / 1.0 ML Cu / Ru(0001) dargestellt. Die Benzolschicht auf Ru(0001) (Abb. 5.27) entspricht der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$ LEED-Überstruktur. Sie zeigt eine Jahn-Teller-Aufspaltung des $2e_{2g}$-Zustands, aber im Gegensatz zur komprimierten $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$-Struktur auf Ni(111) keine Dispersion des $2a_{1g}$-Orbitals. Als wichtiger Grund dafür kann die um 5.9 % größere Gitterkonstante der Ru(0001)-Oberfläche angesehen werden (geometrischer Faktor). Bei gleicher Bedeckung (0.14 ML) steht den Benzolmolekülen auf Ru(0001) ca. 12 % mehr Platz als auf Ni(111) zur Verfügung. Wegen der schwächeren intermolekularen Wechselwirkung ist die Dispersion des $2a_{1g}$-Zustands nicht beobachtbar.

Abb. 5.28 zeigt Spektren der chemisorbierten Benzolschicht von ~ 0.12 ML auf einer pseudomorphen Monolage Kupfer / Ru(0001). Die winkelaufgelösten Meßdaten lassen – ebenso wie die von Benzol / Ru(0001) – starke Anisotropien bei verschiedenen Azimut- und Polarwinkeln erkennen. Auch bei dieser Serie nimmt die Intensität des $2a_{1g}$-Orbitals bei Lichteinfall unter $\alpha = 45°$ ein Minimum für Emissionswinkel $\vartheta \sim 30° - 40°$ an. Dies kann, der Argumentation in Kapitel 5.2.2 folgend, als Indiz für flach auf der Oberfläche adsorbierte Benzolmoleküle angesehen werden. Im Unterschied zu Benzol / Cu / Ni(111) zeigt Benzol auf Cu / Ru(0001) eine deutliche Jahn-Teller-Aufspaltung des $2e_{2g}$-Zustands, dessen Komponenten Bindungsenergien von 6.6 eV und 7.2 eV besitzen. Ursache dafür ist die starke chemische Verschiebung des $1a_{2u}$-Orbitals (s. u.), welches bei einer Bindungsenergie von 8.1 eV zu finden ist. Der große Energieabstand verhindert eine Kopplung mit dem $2e_{2g}$-Niveau.

Die höhere Benzolbedeckung von ~ 0.32 ML auf Cu / Ru(0001) zeigt dagegen (fast) keine Winkelabhängigkeit im Photoemissionssignal (siehe Abb. 5.29). Nach unseren Untersuchungen zur

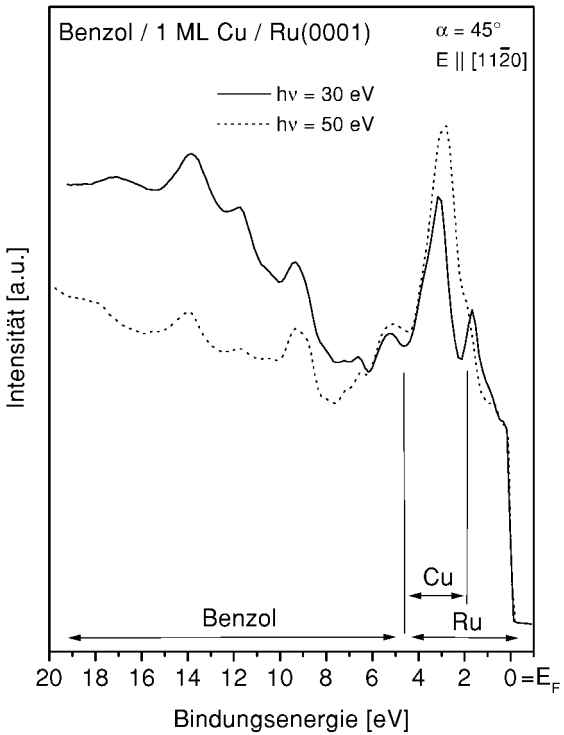


Abbildung 5.26: *Winkelintegrierte UPS-Spektren von $\sim$ 0.12 ML Benzol auf einer pseudomorphen Monolage Cu / Ru(0001), aufgenommen bei zwei verschiedenen Photonenanregungsenergien (30 eV, 50 eV). Die Cu-Schicht wurde bis 1150 K getempert (Heizrate: 1 K / sec). Unten sind die ungefähren Bereiche des Photoemissionssignals von Benzol und den Metallen eingezeichnet.*

thermischen Desorption von Benzol-Multilagen in Kapitel 5.1[10] sollte diese Schicht zusätzlich zur chemisorbierten die erste physisorbierte Lage (α_1, siehe Abb. 5.2) enthalten. Benzol in dieser physisorbierten Schicht ist nicht mehr mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Entsprechend ist auch kein Minimum des $2a_{1g}$-Signals bei $\vartheta \sim 30° - 40°$ zu beobachten.

[10]Die TPD-Messungen zu Benzol-Multilagen in Kapitel 5.1 wurden auf Cu / Ni(111) aufgenommen. Die Ergebnisse sind auf anderen Substraten sehr ähnlich; dies zeigen auch Vergleichsmessungen auf Cu / Ru(0001).

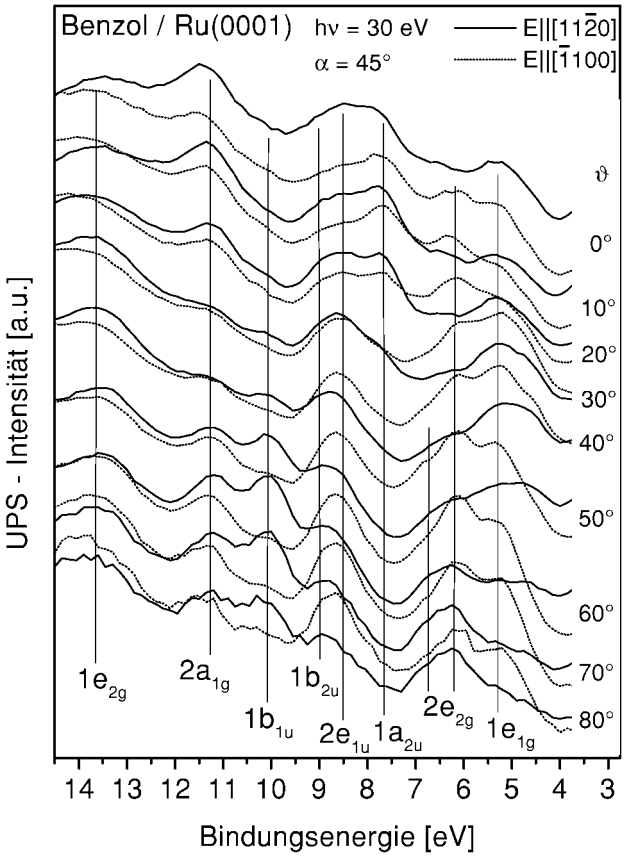


Abbildung 5.27: *Serie winkelaufgelöster UPS-Spektren von 0.14 ML Benzol auf Ru(0001) ($(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur); für Polarwinkel ϑ zwischen 0° und 80°. Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors $\hat{\mathbf{E}}$ entlang der $[11\bar{2}0]$- und $[\bar{1}100]$-Richtung. Die senkrechten Linien geben die Bindungsenergien der Orbitale (relativ zu E_F) an.*

Auffallend ist bei beiden Benzolschichten (0.12 ML und 0.32 ML) die Energieverschiebung des gesamten Benzolspektrums im Vergleich zu den chemisorbierten Benzolschichten auf allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen, d. h. Ni(111), Cu(111), Ru(0001), Cu / Ni(111) und Ni / Cu(111): Insbesondere sind alle σ-artigen Zustände um 0.5 eV zu

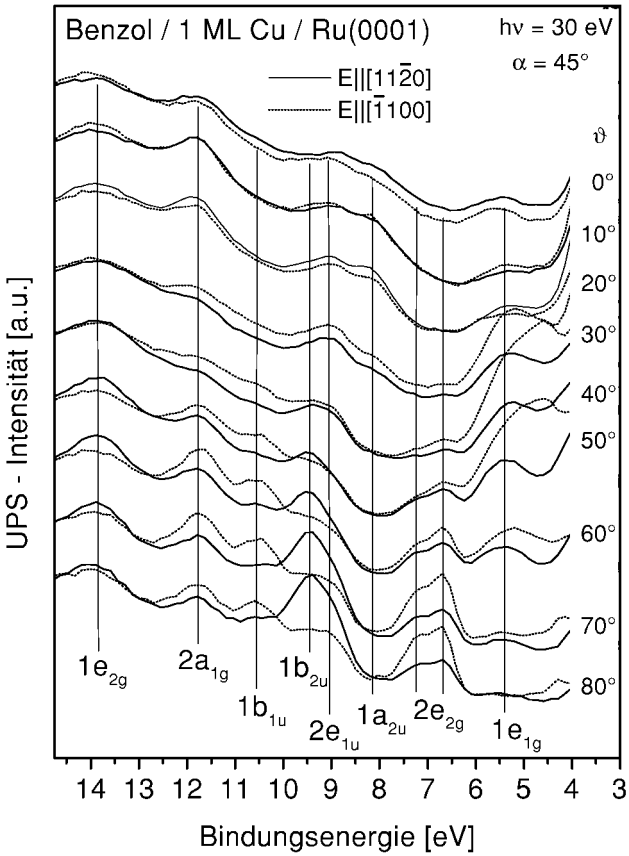


Abbildung 5.28: *Serie winkelaufgelöster UPS-Spektren von ~ 0.12 ML Benzol auf einer pseudomorphen Cu-Monolage / Ru(0001); für Polarwinkel ϑ zwischen 0° und 80°. Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors $\hat{\mathbf{E}}$ entlang der [11$\bar{2}$0]- und [$\bar{1}$100]-Richtung. Die senkrechten Linien geben die Bindungsenergien der Orbitale (relativ zu E_F) an.*

höheren Bindungsenergien verschoben. So liegen beispielsweise das $1e_{2g}$- und das $2a_{1g}$-Orbital für Benzol / Cu / Ru(0001) bei 13.9 eV und 11.8 eV; bei allen anderen Systemen sind diese Zustände bei 13.4 eV und 11. 3 eV zu finden. Diese Differenzen bestätigen sich auch bei den mit 50 eV Anregungsenergie aufgenommenen ARUPS-Daten (hier nicht gezeigt). Die Ursache

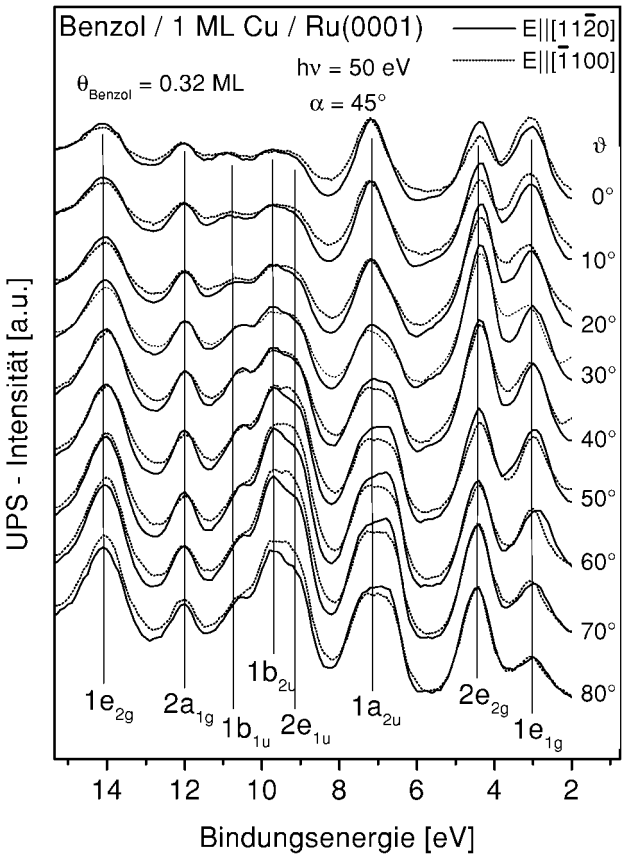


Abbildung 5.29: *Serie winkelaufgelöster UPS-Spektren von 0.32 ML Benzol auf einer pseudomorphen Cu-Monolage / Ru(0001); für Polarwinkel ϑ zwischen 0° und 80°. Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors $\hat{\mathbf{E}}$ entlang der* [11$\bar{2}$0]- *und* [$\bar{1}$100]*-Richtung. Die senkrechten Linien geben die Bindungsenergien der Orbitale (relativ zu E_F) an.*

für die gleichförmige Verschiebung aller Benzolniveaus sind unterschiedliche Relaxationsverschiebungen: das beim Photoemissionsprozeß entstandene Loch im Benzolorbital wird durch das metallische Substrat Cu / Ru(0001) weniger effektiv abgeschirmt. Der genauen Ursache soll hier nicht weiter nachgegangen werden. Beim Vergleich von Bindungsenergien muß diese

Verschiebung allerdings berücksichtigt werden.

Zur Analyse der Bindungsverschiebungen der π-Orbitale sind in Abb. 5.30 ausgewählte ARUPS-Spektren zu 0.12 ML Benzol / 1.0 ML Cu / Ru(0001) (oben) und der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$-Struktur von 0.14 ML Benzol / Ru(0001) (unten) dargestellt. Wegen der um 0.5 eV differierenden Relaxationsverschiebung beider Systeme (s. o.) müssen auch die Referenzspektren von Benzol-Multilagen entsprechend unterschiedlich verschoben werden, um Übereinstimmung der tief liegenden σ-Orbitale ($1e_{2g}$, $2a_{1g}$) mit dem jeweiligen System zu erreichen. Alle σ-artigen Benzolzustände auf Ru(0001) und Cu / Ru(0001) zeigen erwartungsgemäß keine chemische Verschiebung im Rahmen der Meßgenauigkeit von 0.2 eV. Dagegen sind die π-artigen Zustände bei beiden Systemen beträchtlich gegenüber kondensierten Benzolschichten verschoben: Für Benzol / Ru(0001) ist das $1a_{2u}$-Orbital um 1.2 eV und das $1e_{1g}$-Orbital um 1.4 eV verschoben[11]. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen von Steinrück et al. [111], die für beide π-Orbitale eine Verschiebung von 1.3 eV angeben. Die ensprechenden chemischen Verschiebungen für Benzol auf Cu / Ru(0001) sind mit 1.0 eV und 1.2 eV nur unwesentlich, d. h. um 0.2 eV, kleiner als auf Ru(0001). Benzol ist somit auf der pseudomorphen Kupfer-Monolage / Ru(0001) ähnlich stark chemisorbiert wie auf den reinen Übergangsmetalloberflächen Ru(0001) und Ni(111), auf denen Bindungsenergieverschiebungen von 1.4 eV gemessen wurden. Im Gegensatz dazu wurde für Benzol auf einer pseudomorphen Monolage Cu / Ni(111) nur eine sehr schwache Wechselwirkung mit einer Verschiebung von 0.3 eV festgestellt (Abb. 5.15).

Ursachen für den erheblichen Einfluß der Ru(0001)-Substratunterlage auf die chemischen Eigenschaften der Kupfer-Monolage können sowohl *(a) elektronischer* als auch *(b) geometrischer* Natur sein: (a) ARUPS-Messungen in Verbindung mit Dichtefunktional-Rechnungen zeigen beispielsweise, daß die elektronische Kopplung zwischen Kupfer und Ruthenium viel stärker ist als die zwischen Kupfer und Nickel (siehe Kapitel 6). Es ist daher verständlich, daß die elektronischen Eigenschaften einer Kupferlage auf Ru(0001) stärker vom Substrat beeinflußt werden als auf Ni(111). (b) Während eine pseudomorphe Kupfer-Monolage auf Ni(111) geringfügig um 2.5 % kontrahiert wird, findet auf Ru(0001) eine starke Expansion um 5.9 % statt. Diese geometrische Änderung bewirkt wiederum Veränderungen in der elektronischen Struktur des Metallschichtsystems. Die Bandbreite der (zweidimensionalen) Kupferbänder hängt beispielsweise empfindlich vom Atomabstand ab (Kapitel 6).

Schließlich soll auch für Benzol / Ru(0001) und Benzol / Cu / Ru(0001) die *azimutale Orientierung* der Moleküle durch Vergleich des Emissionsverhaltens der $1b_{1u}$- und $1b_{2u}$-Orbitale bei unterschiedlicher Orientierung der Probenoberfläche ($E \parallel [11\bar{2}0]$ und $E \parallel [\bar{1}100]$) bestimmt werden. Abb. 5.31 zeigt ausgewählte ARUPS-Daten ($\vartheta = 70°$) der Bedeckung von

[11] Eine signifikant unterschiedliche Verschiebung der beiden π-Orbitale wurde nur für Benzol / Ru(0001) (1.2 / 1.4 eV) und Benzol / Cu / Ru(0001) (1.0 / 1.2 eV) gefunden; auf allen anderen Metalloberflächen waren die Verschiebungen jeweils identisch.

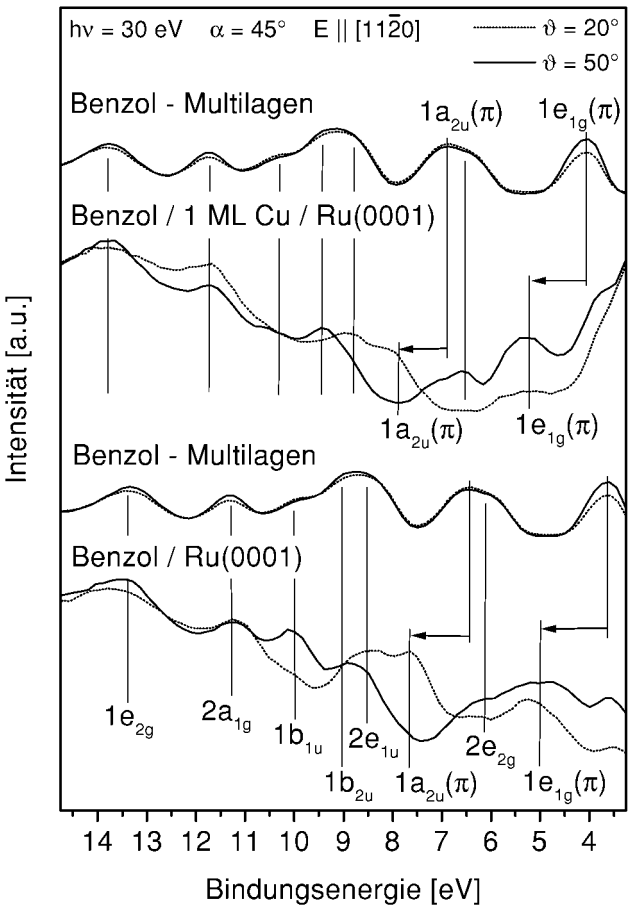


Abbildung 5.30: *Vergleich ausgewählter ARUPS-Spektren (ϑ = 20° und 50°) zur Bestimmung von Bindungsenergieverschiebungen: (Oben) 0.12 ML Benzol auf einer pseudomorphen Cu-Monolage / Ru(0001) im Vergleich zu Benzol-Multilagen (2.5 ML); Benzol-Multilagenspektren sind um 1.2 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben (siehe Text). (Unten) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°-Struktur (0.14 ML) von Benzol / Ru(0001) im Vergleich zu Benzol-Multilagen (2.5 ML); Benzol-Multilagenspektren sind um 1.6 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben (siehe Text). Vertikale Linien deuten die Bindungsenergien der Orbitale an; die Pfeile geben die chemische Verschiebung der π-Zustände an.*

$\sim$ 0.12 ML Benzol / Cu / Ru(0001) und entsprechende Messungen von drei geordneten Strukturen auf Ru(0001).

Bei den Benzolschichten auf Ru(0001) wurden scharfe LEED-Überstrukturen beobachtet, die bereits C. Stellwag |130| im Detail untersucht hat: Die chemisorbierte Sättigungsbedeckung (0.17 ML) zeigt eine inkommensurate Überstruktur; bei kleineren Bedeckungen sieht man eine $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$-Überstruktur (0.14 ML) und eine $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$-Überstruktur (0.08 ML). Trotz der sehr unterschiedlichen Benzolbedeckungen von 0.17 ML, 0.14 ML und 0.08 ML weisen die ARUPS-Spektren stets die gleichen Anisotropien in den beiden b-Orbitalen auf; diese lassen auf eine $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie bei allen Benzolschichten auf Ru(0001) schließen. Die genaue Analyse erfolgt analog zu den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2. Die $[11\overline{2}0]$- und $[\overline{1}100]$-Richtung auf Ru(0001) entspricht dabei der $[11\overline{2}]$- und $[\overline{1}10]$-Richtung auf Ni(111). LEED-I(V)-Studien von Stellwag et al. |122| und Braun et al. |139| bestätigen die $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie für Benzol / Ru(0001). Die Adsorptionsgeometrie der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$-Struktur ist in Abb. 5.32a skizziert. Im Gegensatz zu Benzol / Ni(111) findet auf Ru(0001) auch bei Sättigungsbedeckung keine azimutale Umorientierung der Moleküle statt. Die repulsiven Kräfte zwischen Benzolmolekülen sind auf Ru(0001) nicht groß genug, um die stark an das Substrat gebundenen Moleküle zu verdrehen.

Die chemisorbierte Schicht von $\sim$ 0.12 ML Benzol / Cu / Ru(0001) zeigt eine ebenso deutliche Anisotropie der beiden b-artigen Orbitale wie die Strukturen auf Ru(0001). Die Spektren in Abb. 5.31 (oben) zeigen nahezu verschwindende Emission des $1b_{1u}$-Orbitals in $[11\overline{2}0]$-Richtung (E_yD_y) und lassen auf eine $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie schließen; die Benzolmoleküle sind im Vergleich zu Benzol / Ru(0001) um 30° verdreht. Diese Adsorptionsgeometrie ist in Abb. 5.32b skizziert. Die Orientierung der Moleküle enspricht der einer komprimierten $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$-Struktur auf Ni(111) (siehe Abb. 5.19). Eine LEED-Überstruktur von Benzol auf der Kupfer-Monolage konnte nicht beobachtet werden. Die Vermutung liegt nahe, daß intermolekulare Kräfte auch auf Cu / Ru(0001) bei hohen Bedeckungen eine Verdrehung der Moleküle bewirken. Da die Wechselwirkung zur Kupfer-Monolage schwächer ist als zur reinen Rutheniumoberfläche[12], sollte diese Orientierungsänderung auf der Monolage Kupfer leichter möglich sein. Die bevorzugte Adsorptionssymmetrie bei kleinen Bedeckungen wäre dann $C_{3v}(\sigma_v)$. Dies ist die (Vorzugs-)Orientierung von (verdünnten) Benzolschichten auf allen anderen in dieser Arbeit untersuchten hexagonalen Oberflächen, d. h. Ni(111), Cu(111), Ru(0001) und Ni / Cu(111). Wie bereits erwähnt, sollte die untersuchte Benzolschicht etwa der chemisorbierten Sättigungsbedeckung auf Cu / Ru(0001) entsprechen. Allerdings konnte die Benzolmenge in diesem Fall nicht exakt bestimmt werden; sie ist mit einer großen Unsicherheit behaftet (0.12 $\pm$0.3 ML). Zur endgültigen Analyse der Orientierung von Benzol auf Cu / Ru(0001) sind bedeckungsabhängige ARUPS-Messungen erforderlich.

[12] Dies zeigen die π-Orbitalverschiebungen und die Desorptionstemperaturen von Benzol und CO.

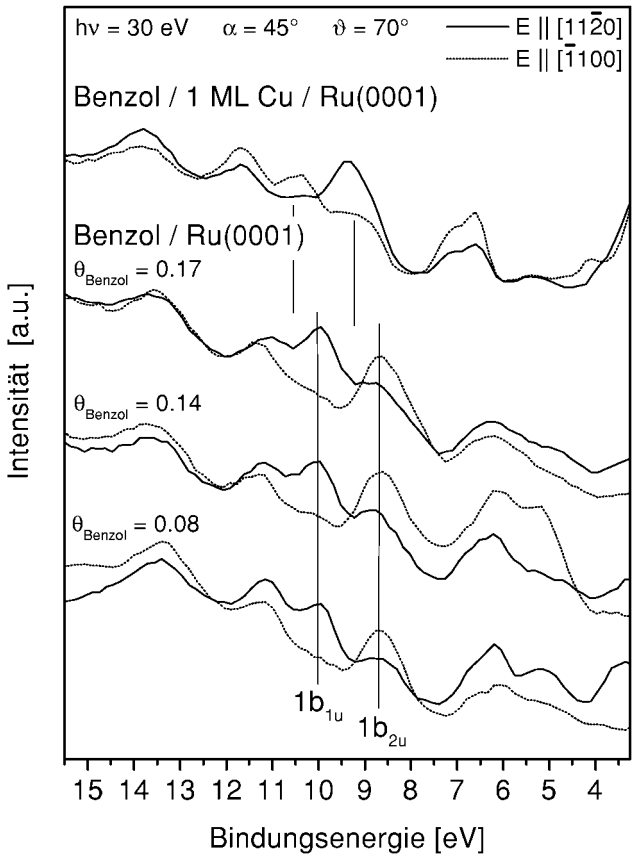


Abbildung 5.31: *ARUPS-Spektren bei zwei verschiedenen azimutalen Probenorientierungen: (Oben) 0.12 ML Benzol / 1.0 ML Cu / Ru(0001). (Unten) Benzol / Ru(0001): chemisorbierte Sättigungsbedeckung (0.17 ML),* $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$*-Struktur (0.14 ML) und* $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$*-Struktur (0.08 ML). Durchgezogene und gestrichelte Spektren entsprechen der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors entlang der* $[11\bar{2}0]$ *und* $[\bar{1}100]$*-Hauptsymmetrierichtung. Die b-Orbitale sind, wie das gesamte Spektrum, infolge der unterschiedlichen Relaxationsverschiebung auf Ru(0001) und Cu / Ru(0001) verschoben.*

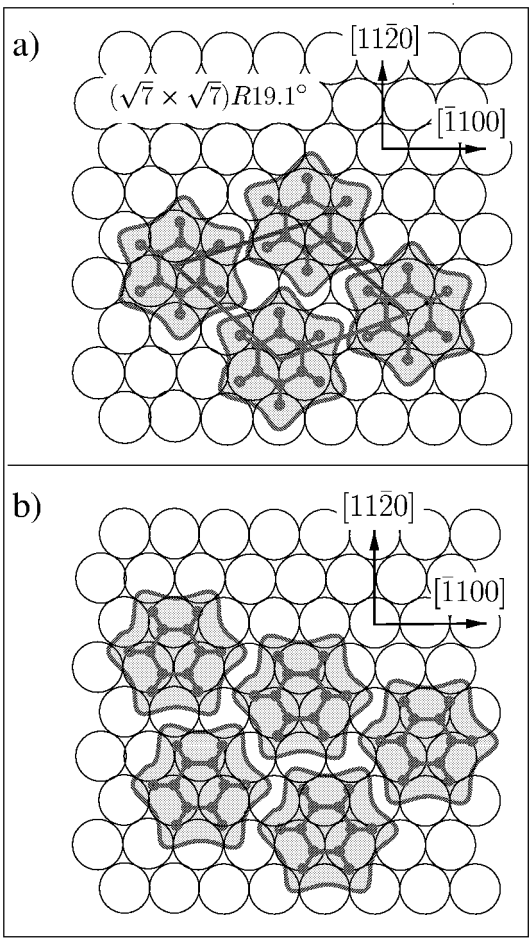


Abbildung 5.32: *Schematische Zeichnung der Adsorptionsgeometrien von Benzol: (a) Benzol / Ru(0001): $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur (0.14 ML); Der hcp-Adsorptionsplatz wurde LEED-I(V)-Studien von Stellwag et al. [122] entnommen. (b) Benzol / Cu / Ru(0001): Strukturvorschlag für hohe Bedeckungen (Erklärung im Text).*

5.2.4 Vergleich der Adsorptionsgeometrien von Benzol

Zuletzt sollen die Adsorptionsgeometrien von Benzol auf allen in dieser Arbeit untersuchten Metallschichtsystemen und Einkristalloberflächen verglichen werden. Dazu sind in Abb. 5.33 ARUPS-Spektren bei zwei verschiedenen azimutalen Probenorientierungen für flach liegende chemisorbierte Benzolschichten dargestellt. Die $[11\bar{2}]$- und $[\bar{1}10]$-Richtungen der Ni(111)- und Cu(111)-Oberflächen entsprechen den $[11\bar{2}0]$- und $[\bar{1}100]$-Richtungen der Ru(0001)-Oberfläche.

Benzol / Ru(0001) besitzt bei allen Bedeckungen $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie, d. h. die σ_v-Spiegelebene der Moleküle zeigt entlang der $[11\bar{2}0]$-Kristallrichtung. In Abb. 5.33 sind beispielhaft die ARUPS-Spektren der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur dargestellt. Benzol / Cu(111) zeigt sehr schwach ausgeprägte Anisotropien der $1b_{1u}$- und $1b_{2u}$-Orbitale, die ebenfalls eine $C_{3v}(\sigma_v)$-Vorzugsorientierung vermuten lassen. Benzol / Ni(111) zeigt dagegen in der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$-Struktur (0.14 ML Benzol) eine $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie; in diesem Fall ist die σ_d-Spiegelebene der Moleküle entlang $[11\bar{2}]$ ausgerichtet. Andererseits konnten Huber et. al [109] bei Benzolbedeckungen unter 0.11 ML die für Benzol / Cu(111) und Benzol / Ru(0001) charakteristische $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie nachweisen. Der Grund für die Verdrehung der Benzolmoleküle in der komprimierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Sättigungsschicht auf Ni(111) um 30° gegenüber kleinen Bedeckungen ist in der *lateralen Abstoßung* der Moleküle zu sehen: Die einzelnen Benzolmoleküle minimieren in der in Abb. 5.19 dargestellten Adsorptionsgeometrie die repulsiven Kräfte; in der $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie würden die Benzolmoleküle zu stark mit ihren Nachbarmolekülen überlappen. Die Benzolbedeckung auf Cu(111) ist mit 0.08 ML um mehr als 40 % kleiner als auf Ni(111), so daß die intermolekularen Wechselwirkungen deutlich schwächer sind. Bei höheren Benzolbedeckungen bildet sich im Gegensatz zu Ni(111) keine komprimierte Benzolstruktur aus. Aufgrund der *sehr schwachen Benzol-Substrat-Wechselwirkung* richtet sich Benzol auf Cu(111) bei Bedeckungen oberhalb 0.08 ML teilweise auf; die Moleküle reagieren damit auf repulsive intermolekulare Kräfte. Auf Ru(0001) steht den Benzolmolekülen in der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur aufgrund der um 5.9 % größeren Gitterkonstante ca. 12 % mehr Platz als auf Ni(111) zur Verfügung, so daß auch hier die repulsiven Kräfte der Benzolmoleküle schwächer sind als bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur auf Ni(111). Auch bei der Sättigungsbedeckung von 0.17 ML Benzol / Ru(0001) besitzen die Moleküle die gleiche Orientierung wie bei kleineren Bedeckungen (siehe Abb. 5.31). In diesem Fall steht den Benzolmolekülen ca. 4 % weniger Platz zur Verfügung als bei der Sättigungsbedeckung auf Ni(111); die Benzolmoleküle sind somit noch stärker komprimiert als bei der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1°$-Struktur auf Ni(111). Trotzdem erfolgt auf Ru(0001) keine Verdrehung der Moleküle. Die Ursache hierfür ist im Wechselspiel von *Adsorbat-Metall-* und *intermolekularen Kräften* zu finden: Benzol ist auf Ru(0001) stärker gebunden als auf Ni(111); dies zeigen sowohl die höheren Desorptionstemperaturen (Abb. 5.7) als auch die größeren Bindungsenergieverschiebungen der π-Orbitale

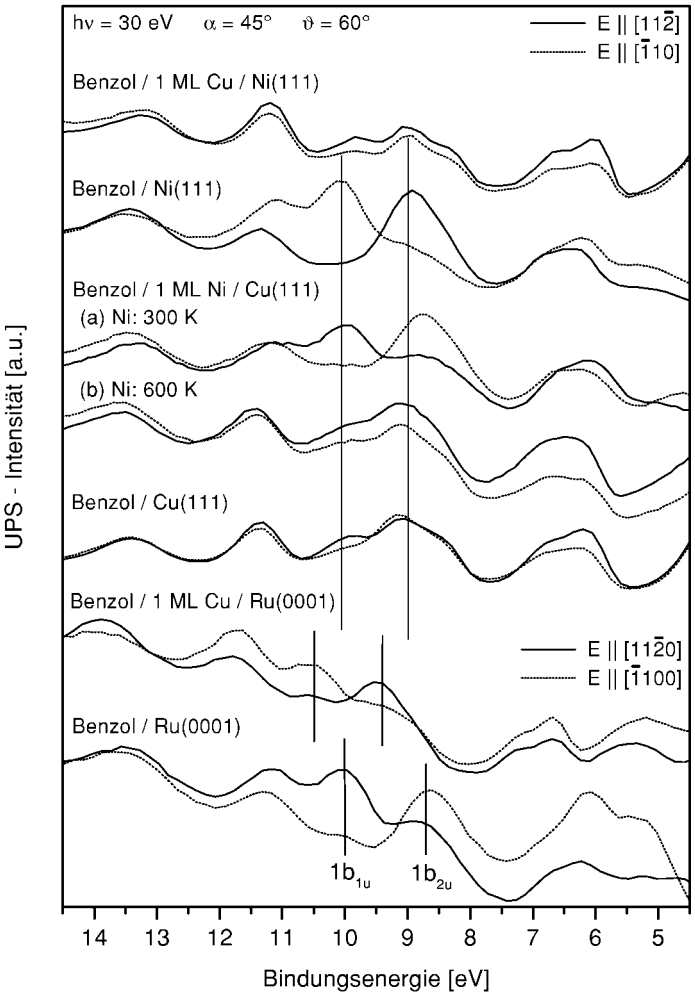


Abbildung 5.33: *ARUPS-Spektren bei zwei verschiedenen azimutalen Probenorientierungen für flach liegende chemisorbierte Benzolschichten auf den in dieser Arbeit untersuchten Metallschichtsystemen. Alle Messungen wurden bei einer Probentemperatur von 80 K aufgenommen.*

(Abb. 5.30). Die starke attraktive Benzol-Ruthenium-Wechselwirkung ist dafür verantwortlich, daß sich die Moleküle auch bei großen intermolekularen Repulsivkräften nicht verdrehen. Die Benzolmoleküle bleiben auch bei hohen Bedeckungen in der für die Molekül-Substrat-Wechselwirkung günstigsten $C_{3v}(\sigma_v)$-Orientierung. Im Gegensatz zu Benzol / Ni(111) ist auf Ru(0001) der *Energiegewinn* durch Verringerung der intermolekularen Repulsion kleiner als der *Energieaufwand* infolge der Verdrehung der Moleküle um 30° aus ihrer Gleichgewichtsposition. Die *bevorzugte Orientierung* von Benzol auf den hexagonal dicht gepackten Oberflächen Cu(111), Ni(111) und Ru(0001) bei dominanter Molekül-Substrat-Wechselwirkung ist somit $C_{3v}(\sigma_v)$. Abweichungen davon sind eine Folge von starker Abstoßung der Benzolmoleküle bei hohen Bedeckungen.

Das Wechselspiel von Adsorbat-Metall- und intermolekularen Kräften ist auch für die Orientierung von Benzol auf den in dieser Arbeit untersuchten Metallschichtsystemen maßgebend. Zur Orientierung von 0.08 ML Benzol auf einer pseudomorphen Monolage Cu / Ni(111) kann aufgrund der bei 80 K aufgenommenen ARUPS-Messungen keine Aussage getroffen werden. Die $1b_{1u}$- und $1b_{2u}$-Orbitale zeigen *keine signifikanten Anisotropien* in Abhängigkeit von der azimutalen Polarisation des anregenden Lichts. *Dynamische Effekte*[13] sind die wahrscheinlichste Ursache für das Fehlen einer Vorzugsorientierung: Die *schwache Adsorbat-Metall-Wechselwirkung*, die sich in der niedrigen Benzol-Desorptionsenergie (Abb. 5.1) und den sehr kleinen π-Orbital-Bindungsenergieverschiebungen (Abb. 5.15) zeigt, kann die thermischen Translations- oder Rotationsbewegungen der Benzolmoleküle bei einer Probentemperatur von 80 K nicht verhindern. Diese Bewegungen sollten bei tiefen Temperaturen (<30 K) weitgehend 'einfrieren'. Aufgrund der geringen Bedeckung von 0.08 ML und der großen Ähnlichkeit der TPD- und ARUPS-Messungen zum System Benzol / Cu(111) ist daher zu vermuten, daß Benzol / 1 ML Cu / Ni(111) bei tieferen Probentemperaturen ebenfalls $C_{3v}(\sigma_v)$-Orientierung besitzt. Ähnliche Schlußfolgerungen können für 0.08 ML Benzol auf der bis 600 K getemperten Monolage Ni / Cu(111) getroffen werden. Dieses Metallschichtsystem besitzt eine auf die Nickelmonolage aufgeschwommenen Kupfermonolage, und zeigt ebenfalls große Ähnlichkeit zu Cu(111).

Die chemisorbierte Benzol-Sättigungsbedeckung auf der bis 300 K getemperten pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111) zeigt eine *deutliche $C_{3v}(\sigma_v)$-Vorzugsorientierung*. Im Gegensatz zu Benzol / Ni(111) findet hier *keine azimutale Verdrehung* der Moleküle aus Platzgründen statt. Für dieses Verhalten können mehrere Ursachen verantwortlich sein: (1) Auf der pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111) steht den Benzolmolekülen bei nominell gleicher Bedeckung von 0.14 ML ca. 5 % mehr Platz zur Verfügung als auf Ni(111)[14]. (2) Da für Benzol auf der pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111) keine LEED-Überstruktur beobachtet wurde, kann die Bedeckung nicht so exakt angegeben werden wie bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Struktur auf

[13] Siehe hierzu die Ausführungen am Ende von Kapitel 5.2.1.

[14] Die Gitterkonstante von Cu(111) ist um 2.9 % größer als die von Ni(111).

Ni(111). Sie könnte um bis zu 0.02 ML unter dem angegebene Wert von 0.14 ML liegen. (3) Die TPD-Messungen zeigen Unterschiede zum System Benzol / Ni(111): Die Monolage Nickel besitzt beispielsweise bezüglich Benzol-Dissoziation eine im Vergleich zu Ni(111) deutlich erhöhte Reaktivität (Abb. 5.3). Dies läßt vermuten, daß auch die Benzolbindung auf beiden Oberflächen unterschiedlich ist. Möglicherweise ist eine Verdrehung der Benzolmoleküle auf Ni / Cu(111) aus diesem Grund auch bei hohen Bedeckungen nicht möglich.

Für die flach liegende chemisorbierte Benzol-Sättigungsbedeckung auf einer pseudomorphen Monolage Cu / Ru(0001) findet man eine *deutliche* $C_{3v}(\sigma_d)$*-Vorzugsorientierung*. Es ist naheliegend, daß Benzol bei kleinen Bedeckungen auch auf dieser Oberfläche $C_{3v}(\sigma_v)$-Orientierung besitzt. Eine *Verdrehung* der Moleküle um 30° bei hohen Bedeckungen könnte in Analogie zu Benzol / Ni(111) aus Platzgründen erfolgen. Zur Bestätigung dieser Vermutung sind geplante ARUPS-Messungen bei kleineren Bedeckungen nötig. Es soll nochmals erwähnt werden, daß die in Abb. 5.33 angegebene Bedeckung von 0.12 ML mit einer großen Ungenauigkeit von $\pm$ 0.3 ML behaftet ist.

Die in Abb. 5.33 zusammengefaßten ARUPS-Ergebnisse zur azimutalen Orientierung von Benzol sprechen dafür, daß Benzol auf allen in dieser Arbeit untersuchten Metalloberflächen bei kleinen Bedeckungen (< 0.08 ML) bevorzugt flach liegend in der $C_{3v}(\sigma_v)$-Orientierung adsorbiert. Bei den mit einer Kupferlage terminierten Oberflächen Cu(111), 1 ML Cu / Ni(111) und der bis 600 K getemperten Monolage Ni / Cu(111) ist die chemische Bindung zu Benzol so schwach, daß bei Probentemperaturen von 80 K die thermische Mobilität von Benzol eine einheitliche azimutale Ausrichtung der Moleküle verhindert. Bei höheren Bedeckungen (> 0.08 ML) spielen neben den attraktiven Benzol-Metall-Wechselwirkungen auch repulsive intermolekulare Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Die resultierende Adsorptionsgeometrie ist eine Folge des Zusammenspiels dieser beiden Beiträge, wobei das Gesamtystem aus Adsorbat und Substrat letztendlich seine Energie minimiert. Bei den *schwach bindenden* Cu-terminierten Oberflächen (s. o.) führt die Erhöhung der Benzolbedeckung zu einer teilweisen Aufrichtung der Moleküle. In diesem Fall sind die *intermolekular abstoßenden Kräfte dominant*. Auf Oberflächen mit *starker chemisorptiver Wechselwirkung* können zusätzliche Moleküle flach liegend in die Benzolschicht eingebaut werden. In diesen Fällen ist die *Benzol-Metall-Wechselwirkung dominant* und verhindert ein Aufrichten der Moleküle. Stattdessen findet eine mit der Bedeckung zunehmende Kompression der Benzolschicht statt: Die Benzolmoleküle kommen sich dabei so nahe, daß ihre Elektronenhüllen teilweise überlappen. Beim System Benzol / Ni(111) und (wahrscheinlich) auch bei Benzol / Cu / Ru(0001) reagiert die Benzolschicht auf diese Verspannung durch azimutale Drehung der Moleküle um 30°. Die Benzolmoleküle besitzen dann $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie. Durch die Verdrehung wird eine geringere repulsive Kraft der Benzolmoleküle (Energiegewinn) auf Kosten einer schwächeren Benzol-Metall-Bindung (Energieverlust) erreicht. Ein solcher Orientierungswechsel ist möglich, falls der Energiegewinn den Energieverlust überwiegt. Beim System Benzol / Ru(0001) findet er selbst bei

der Sättigungsbedeckung von 0.17 ML nicht statt. Der Grund hierfür liegt in der im Vergleich zu Benzol / Ni(111) und Benzol / Cu / Ru(0001) noch stärkeren Benzol-Metall-Wechselwirkung, die einen Orientierungswechsel auch bei sehr starken intermolekularen Kräften verhindert.

6

Bandstrukturen

In diesem Kapitel sollen Bandstrukturen von jeweils einer Monolage Cu / Ni(111), Ni / Cu(111) und Cu / Ru(0001) diskutiert werden. Zweidimensionale Bandstrukturen wurden experimentell durch winkelaufgelöste UV-Photoemissionsmessungen (ARUPS) bestimmt. Die Messungen wurden mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung bei einem Polarisationsgrad von 80 - 85 % aufgenommen. Der elektrische Feldvektor des Lichts war dabei jeweils entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen der hexagonalen Oberflächen ausgerichtet: Dies sind die $[11\bar{2}0]$- und die $[\bar{1}100]$-Richtung auf der hcp(0001)-Oberfläche (Ruthenium), sowie $[11\bar{2}]$ und $[\bar{1}10]$ auf der fcc(111)-Oberfläche (Kupfer, Nickel). Der elektrische Feldvektor liegt auch bei diesen Messungen in der Detektionsebene ($E \parallel D$). Zur Unterscheidung zweidimensionaler Oberflächenbänder von dreidimensionalen Volumenstrukturen wurden alle Messungen jeweils bei drei verschiedenen Photonenanregungsenergien durchgeführt (siehe hierzu 2.1.5).

Die experimentell bestimmten Bandstrukturen von Cu / Ni(111) und Cu / Ru(0001) werden zusätzlich mit Gradienten-korrigierten Dichtefunktional (DF)-Rechnungen verglichen (siehe hierzu auch Kapitel 2.5). Die Rechnungen führte U. Birkenheuer (Theoretische Chemie, TU München) mit dem WIEN95-Programm [140,141] und dem darin implementierten 'Full-Potential Linear-Augmented Plane Wave'-Verfahren durch. Die Substrate der Metallschichtsysteme werden durch eine 7 Lagen dicke Ni(111)- beziehungsweise Ru(0001)-Schicht modelliert, die auf beiden Seiten durch eine pseudomorphe Monolage Kupfer an den Positionen der jeweils folgenden Atomlage abgeschlossen ist. Um die für Rechnungen vorteilhaften periodischen Randbedingungen zu erhalten, wird das Cu / Ni(111) / Cu-System nach einem Abstand von jeweils 4 Atomlagen periodisch fortgesetzt ('repeated slab'). Diese 'Vakuumschicht' von 4 Lagen ist dabei ausreichend dick, so daß ein elektronischer Einfluß 'benachbarter' Kupferschichten – als Artefakt der DF-Rechnungen – vernachlässigt werden kann. Da DF-Rechnungen generell den Wert von Valenzband-Ionisierungsenergien unterschätzen (siehe Kapitel 2.5), wurden die berechneten Bandstrukturen bezüglich der experimentell bestimmten verschoben. Dadurch

können die aus Messung und Rechnung erhaltenen Ergebnisse besser verglichen werden.

Die elektronischen Strukturen der Einkristalloberflächen Ni(111) [142–153], Cu(111) [142,145, 154–166] und Ru(0001) [167, 168] wurden bereits in der Vergangenheit mit Hilfe von theoretischen und experimentellen Methoden untersucht: Dabei kamen insbesondere die winkelaufgelöste UV-Photoemissionsspektroskopie (ARUPS), die inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES), die Beugung langsamer Elektronen (LEED), sowie Dichtefunktionalrechnungen (DF) zur Anwendung. Einen guten Überblick hinsichtlich der Möglichkeiten zur Untersuchung elektronischer Metalleigenschaften mittels ARUPS verschafft das Lehrbuch von S. Hüfner [7]. Zur elektronischen Struktur von ultradünnen Metallschichten, insbesondere den in dieser Arbeit vorgestellten Systemen Cu / Ni(111), Ni / Cu(111) und Cu / Ru(0001), gibt es bislang nur sehr wenige Untersuchungen. Uns sind beispielsweise keine winkelaufgelösten UPS-Messungen zu einer Kupfer-Monolage auf Ni(111) bekannt. Die elektronischen Eigenschaften des inversen Systems Ni / Cu(111) wurden von Frank et al. in einer kombinierten ARUPS- und IPES-Studie [47] untersucht (s. u.). Houston et al. konnten durch ARUPS-Messungen und DF-Rechnungen [169] einen Cu-artigen Grenzflächenzustand beim Cu / Ru(0001)-System nachweisen. Eine Aufzeichnung und Analyse der zweidimensionalen Bandstruktur über den gesamten Energiebereich der metallischen d-Bänder existiert bislang noch zu keinem der drei bimetallischen Systeme.

6.1 Kupfer auf Ni(111)

In diesem Abschnitt sollen ARUPS-Messungen und DF-Rechnungen zur Bestimmung der zweidimensionalen Bandstruktur einer Kupfer-Monolage auf Ni(111) vorgestellt werden. Die pseudomorphe Monolage wurde durch Aufdampfen der entsprechenden Kupfermenge auf das Nickelsubstrat bei 80 K und nachfolgendes Tempern bis 700 K präpariert (siehe Kapitel 4.2). Ein Indiz für den pseudomorphen Charakter der Kupferschicht ist die scharfe (1×1) LEED-Struktur. Würde Kupfer nicht pseudomorph, sondern mit seiner um 2.5 % größeren Gitterkonstante aufwachsen, sollte in den LEED-Aufnahmen zusätzlich zu den Ni(111)-Substratreflexen die Superposition einer um 2.5 % aufgeweiteten Struktur zu beobachten sein. Bei nicht pseudomorphem Wachstum würden die LEED-Reflexe von Cu / Ni(111) breiter erscheinen als die von Ni(111). Bei beiden Systemen wurden stets identische, sehr scharfe LEED-Strukturen beobachtet. Abb. 6.1 zeigt ein winkelintegriertes UPS-Spektrum einer pseudomorphen Kupfer-Monolage auf Ni(111); zum Vergleich sind auch entsprechende Spektren einer sauberen Ni(111)- und Cu(111)-Oberfläche dargestellt. Es fällt auf, daß die (dominanten) Photoemissionssignale von Kupfer- und Nickelzuständen relativ gut separiert sind: Das Ni 3d-Signal ist bei Bindungsenergien zwischen 0.0 eV ($= E_{Fermi}$) und $\sim$ 2.5 eV dominant; das Cu 3d-Band zeigt starke Emission im Bereich zwischen $\sim$ 2.0 eV und $\sim$ 5.5 eV. In diesen Daten spiegeln sich die

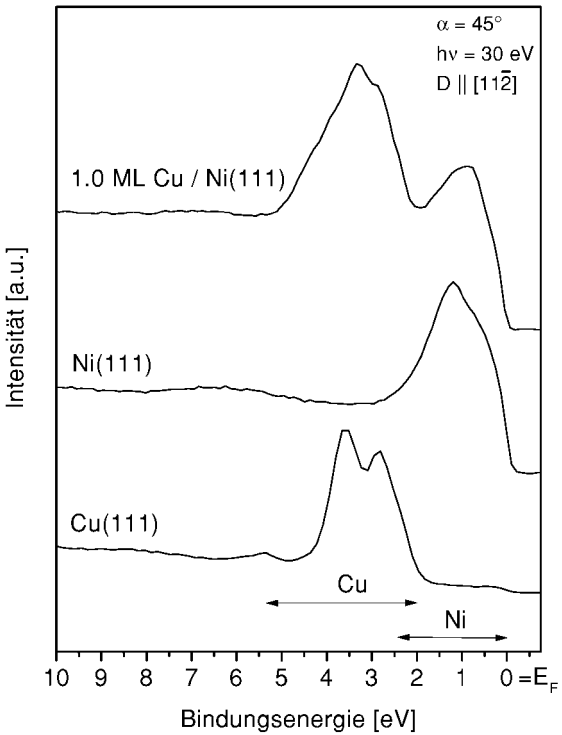


Abbildung 6.1: *Winkelintegrierte UPS-Daten von 1.0 ML Cu / Ni(111) im Vergleich zu Ni(111) und Cu(111). Photonenenergie: 30 eV; Paßenergie: 30 eV. Detektionsebene D* $\parallel [11\bar{2}]$*; Integrationsbereich von* $\vartheta = 0°$ *bis* $\vartheta = 90°$.

unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von Kupfer und Nickel wider: Nickel besitzt als Übergangsmetall eine hohe elektronische Zustandsdichte der 3d-Bänder am Ferminiveau ($E_B = 0.0$ eV). Dagegen zeigt Kupfer in der Nähe des Ferminiveaus nur schwache Emission aus den stark delokalisierten *sp*-Bändern; die vollständig besetzten Cu 3d-Bänder liegen deutlich unterhalb des Ferminiveaus. Die s- und p-artigen Zustände beider Metalle sind über einen sehr breiten Energiebereich von 0.0 eV bis etwa 10 eV verteilt; sie lassen sich daher bei UPS-Messungen nicht vom Untergrundsignal separieren. Die Tatsache, daß diese Zustände nicht zu beobachten sind, bedeutet jedoch *nicht*, daß ihre elektronischen Eigenschaften unbedeutend sind; sie können beispielsweise mit Cu 3d-Bändern entsprechender Symmetrie koppeln (s. u.).

In Abb. 6.2 sind winkelaufgelöste UPS-Daten einer pseudomorphen Monolage Kupfer auf

Ni(111) dargestellt. Die beiden Serien wurden bei einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 30$ eV aufgenommen; zur Bestimmung der zweidimensionalen Bandstruktur wurden zusätzlich Messungen bei 39 eV und 50 eV durchgeführt (hier nicht dargestellt). Alle Messungen sind bei schräg auf die Probe auftreffendem Licht ($\alpha = 45°$, d. h. $E_z \neq 0$) aufgenommen. Diese Geometrie wurde gewählt, um möglichst viele Bänder beobachten zu können[1]. Um die zweidimensionale Bandstruktur entlang beider Hauptsymmetrierichtungen der fcc(111)-Oberfläche zu bestimmen, wurde die Detektionsebene sowohl entlang $[11\overline{2}]$ (Abb. 6.2a) als auch entlang $[\overline{1}10]$ (Abb. 6.2b) ausgerichtet. Die in Abb. 6.2 dargestellten Spektren wurden über Polarwinkelbereiche von $\Delta\vartheta = \pm 1.5°$ integriert. Man erkennt eine deutliche Dispersion im Energiebereich der Cu 3d-Bänder, d. h. bei Bindungsenergien größer ~ 1.8 eV. Es sollte erwähnt werden, daß bei einer Cu(111)-Oberfläche mehrere Oberflächenzustände bei Bindungsenergien zwischen ~ 0.0 eV ($\equiv E_F$) und 2.0 eV existieren [47, 154, 161, 166]. Unsere ARUPS-Messungen erlauben jedoch keine Aussage darüber, ob Oberflächen- oder Grenzflächenzustände auch bei einer Kupfer-Monolage auf Ni(111) auftreten. Die zu erwartende Intensität eines solchen Zustands ist zu gering, und kann nicht von dem hohen Photoemissionssignal des Ni 3d-Bandes separiert werden. Frank et al. konnten durch kombinierte ARUPS- und IPES-Messungen am inversen System 1.0 ML Ni / Cu(111) zeigen, daß der intrinsische Cu(111)-Oberflächenzustand auch nach Adsorption einer Nickel-Monolage als Cu-Ni-Grenzflächenzustand mit nahezu unveränderter Dispersion fortbesteht [47]. Da deren Nickelschichten bei einer Probentemperatur von 450 K aufgedampft und die Experimente (wahrscheinlich) bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, ist – nach unseren Ergebnissen zum Wachstum von Ni / Cu(111) (Kap. 4.3) – die Segregation von Kupferatomen an die Oberfläche nicht ausgeschlossen.

Aus den bei unterschiedlichen Photonenenergien (30 eV, 39 eV und 50 eV) aufgenommenen ARUPS-Daten läßt sich die $k_{\|}$-Dispersion der Kupfer-Monolage auf Ni(111) ableiten. Dazu wurden zu allen winkelaufgelösten Spektren in Abb. 6.2 von $\vartheta = 0°$ bis $\vartheta = 90°$ die Energiepositionen (Schwerpunkte) der einzelnen Photoemissionspeaks manuell bestimmt. Unter Annahme der freien Elektronennäherung für den elektronischen Endzustand ergibt sich der einfache Ausdruck $k_{\|} = \sqrt{(2m/\hbar^2)E_{kin}} \cdot sin\vartheta$ (siehe 2.1.5). Abb. 6.3 zeigt die resultierende zweidimensionale Bandstruktur $E_B(k_{\|})$ entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen im k-Raum, d. h. $[11\overline{2}]$ ($\equiv x$) und $[\overline{1}10]$ ($\equiv y$). Die von Kupfer dominierten Bandstrukturen sind bei Bindungsenergien größer ~ 1.8 eV zu finden. Die bei drei verschiedenen Photonenenergien aufgenommene Datensätze sind durch verschiedene Symbole dargestellt. Weniger intensive Strukturen oder Schultern im UPS-Signal erscheinen als kleine Symbole. Zur Orientierung ist auch die erste Brillouin-Zone der fcc(111)-Oberfläche mit den zugehörigen Symmetriepunkten eingezeichnet. Der maximale Fehler bei der Bestimmung der Energiewerte (Monochromator, Analysator, Peak-Bestimmung) kann zu 0.25 eV angegeben werden. Die von Kupferzuständen

[1] Bei Anregung unter $\alpha = 0°$ sind beispielsweise total symmetrische Zustände in senkrechter Emissionsrichtung ($\vartheta = 0°$) aufgrund von Symmetrieauswahlregeln verboten (Kapitel 5.2).

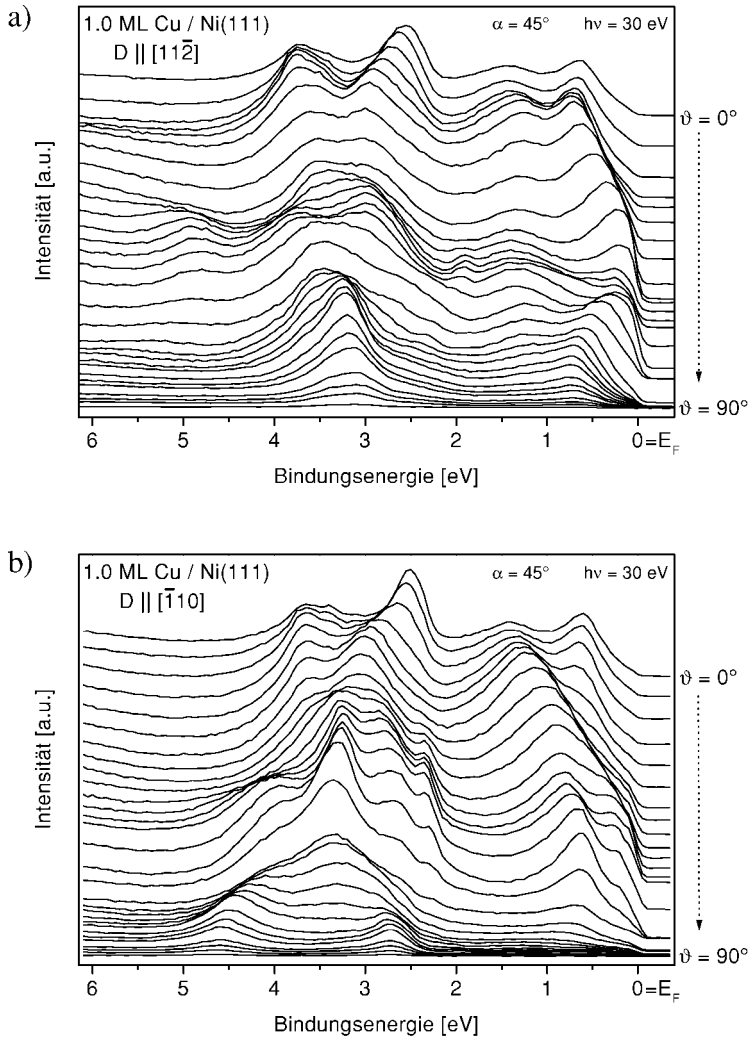


Abbildung 6.2: *Serie von winkelaufgelösten UPS-Spektren einer pseudomorphen Kupfer-Monolage auf Ni(111); für Polarwinkel der emittierten Photoelektronen zwischen $\vartheta = 0°$ und $\vartheta = 90°$. Photonenenergie: $\hbar\omega = 30$ eV; Paßenergie: 30 eV. Elektrischer Feldvektor in der Detektionsebene ($E \parallel D$). Die Serien wurden bei unterschiedlicher Ausrichtung der Detektionsebene (D) aufgenommen: (a) $D \parallel [11\bar{2}]$ und (b) $D \parallel [\bar{1}10]$. Integrationsbereich: $\Delta\vartheta = \pm 1.5°$.*

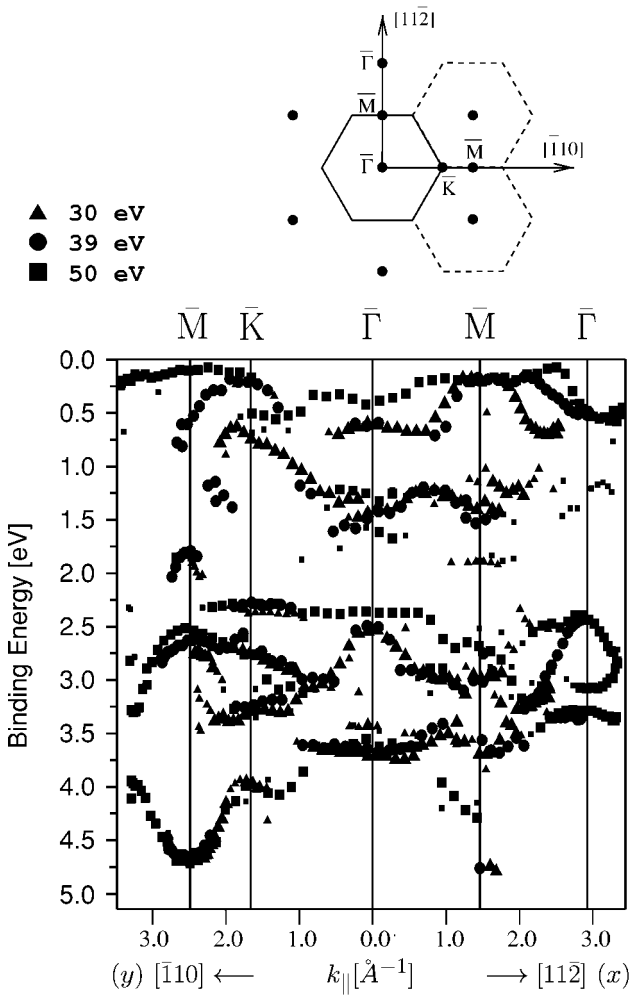


Abbildung 6.3: *$E_B(k_{\|})$-Dispersion einer pseudomorphen Kupfer-Monolage auf Ni(111); gemessen bei $\hbar\omega = 30$ eV, 39 eV und 50 eV. Darstellung entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen im k-Raum, $[11\bar{2}]$ ($\equiv x$) und $[\bar{1}10]$ ($\equiv y$). Die senkrechten Linien geben die Positionen der Symmetriepunkte der Ni(111) Brillouin-Zone an. Oben ist die 1. Brillouin-Zone der fcc(111)-Oberfläche dargestellt.*

dominierten Bänder ($E_B > 1.8$ eV) zeigen eindeutig eine *zweidimensionale Bandstruktur*. Dies erkennt man daran, daß die Bänder im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Photonenanregungsenergie aufweisen (2.1.5). Die Periodizität der Kupferbänder ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Brillouin-Zone der Ni(111)-Oberfläche: das läßt sich beispielsweise am Minimum des Bandes bei $k_{\|} = 2.52\text{Å}^{-1}$ ($\overline{M}$) und $E_B = 4.75$ eV (entlang $[\bar{1}10]$), sowie am Maximum des Bandes bei $k_{\|} = 2.92\text{Å}^{-1}$ ($\overline{\Gamma}$) und $E_B = 2.5$ eV (entlang $[11\bar{2}]$) erkennen. Dies ist ein weiteres Indiz für den *pseudomorphen Charakter* der Kupfer-Monolage. Die Genauigkeit, mit der sich $k_{\|}$ angeben läßt, reicht jedoch nicht aus, um eine Kontraktion der Kupfer-Monolage auf Nickel um nur 2.5 % eindeutig zu bestimmen. Die Auflösung $\Delta k_{\|}$ ergibt sich aus der Energie- und Winkelauflösung des Analysators, der kinetischen Energie des Elektrons und der Genauigkeit bei der manuellen Auswertung; $\Delta k_{\|}$ ist somit bei diesen Experimenten nicht konstant, sondern ändert sich mit der Photonenenergie und der Position im k-Raum ($k_{\|}$). Eine Kontraktion um 2.5 % entspricht beispielsweise bei $k_{\|} = 2.92\text{Å}^{-1}$ ($\overline{\Gamma}$-Punkt in $[11\bar{2}]$-Richtung) einem Unterschied im $k_{\|}$-Wert von 0.07Å^{-1}. Die experimentelle Auflösung ergibt sich an diesem Punkt bei einer Photonenenergie von 39 eV zu $\Delta k_{\|} = 0.10\text{Å}^{-1}$.

Zum besseren Verständnis der experimentell ermittelten Bandstruktur wurden von U. Birkenheuer *Dichtefunktional (DF)-Rechnungen* zum Cu / Ni(111)-System durchgeführt. Die Resultate sind in Abb. 6.4 dargestellt. Um Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Bandstrukturen zu erhalten, wurden die DF-Ergebnisse der frei tragenden Kupferschicht um 0.8 eV, die der Modellschicht-Rechnung um 0.4 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben (zur Erklärung siehe Kapitel 2.5). Zunächst wurden in einer separaten Rechnung die Energieniveaus einer zweidimensionalen, hexagonal dicht gepackten Kupferlage ohne Substrat bestimmt (Abb. 6.4a). Bei den Rechnungen zu dieser frei tragenden Kupferschicht wurde der Gitterabstand einer Ni(111)-Oberfläche ($a_{NN} = 2.49$ Å) eingesetzt. Der Abstand der Kupferatome ist somit um 2.5 % kleiner als auf einer Cu(111)-Oberfläche. Birkenheuer et al. [160] konnten in früheren Bandstruktur-Rechnungen zeigen, daß der Gleichgewichts-Gitterabstand einer frei tragenden hexagonalen Kupferschicht gegenüber dem Cu(111)-Kristall um ca. 8 % kontrahiert ist. Es wurde dabei festgestellt, daß die Kontraktion der Kupferschicht hauptsächlich eine Vergrößerung der Bandbreite bewirkt; der qualitative Verlauf der Bänder, die Positionen von Maxima, Minima und Kreuzungspunkten, sowie deren Symmetrien, bleiben dagegen weitgehend unverändert.

Eine pseudomorphe Kupfer-Monolage auf Ni(111) wurde in den Rechnungen durch eine Modellschicht, bestehend aus 7 Lagen Ni(111) mit je einer pseudomorphen Monolage Kupfer auf beiden Seiten (s. o.), simuliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.4b dargestellt. Bei den Rechnungen wurde angenommen, daß sich die Kupferatome an den Positionen der jeweils folgenden Nickel-Substratschicht befinden; dies entspricht fcc-Plätzen. Während sich Adsorptionsplätze durch ARUPS-Experimente nicht bestimmen lassen, konnten DF-Rechnungen von U. Birkenheuer zeigen, daß der hcp-Platz um 0.03 eV pro Kupferatom energetisch günstiger ist als der

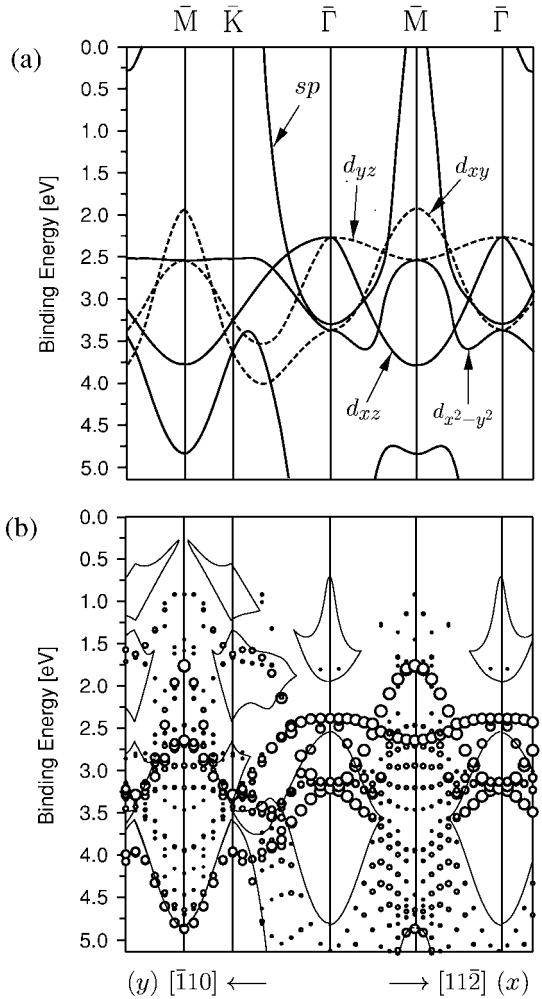


Abbildung 6.4: *DF-Rechnungen (U. Birkenheuer; Full Potential Linear-Augmented Plane Wave Technology): (a) frei tragende Kupfer-Monolage (kein Substrat) mit der Ni(111)-Gitterkonstante: angegeben ist der Hauptcharakter der Cu 3d-Bänder; Bänder mit ungerader Symmetrie bezüglich x sind gestrichelt dargestellt; die gesamte Bandstruktur wurde um 0.8 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben. (b) Modellschicht-Rechnung (1 Lage Cu / 7 Lagen Ni(111) / 1 Lage Cu) mit Kreisradien als Maß für die Kupferpopulation; zusätzlich sind die Bandlücken der projizierten Ni(111)-Volumenbandstruktur eingezeichnet. Die gesamte Bandstruktur wurde um 0.4 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben.*

fcc-Platz. Dieser Unterschied deutet eine Präferenz für den hcp-Platz an. Andere Adsorptionsplätze, wie beispielsweise 'on top'-Plätze, können aufgrund der DF-Rechnungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden [170].

Anhand der DF-Ergebnisse läßt sich das Zustandekommen von zweidimensionalen Bandstrukturen und deren Kopplung mit Substratzuständen veranschaulichen. Ein freies Kupferatom besitzt fünf entartete 3d-Elektronenzustände: d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}. Bei einer Kupfermonolage ohne Substrat, d. h. einem zweidimensionalen 'Kupferkristall', bilden diese fünf Orbitale d-artige Bänder aus. Abb. 6.4a zeigt, daß an den Symmetriepunkten im k-Raum jeweils zwei dieser Bänder energetisch entartet sind: An den $\overline{\Gamma}$- und $\overline{K}$-Punkten sind das d_{xz} und d_{yz} Band, sowie das d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ Band entartet, an den $\overline{M}$-Punkten gilt dies für das d_{yz} und $d_{x^2-y^2}$ Band. An allen anderen Punkten im k-Raum ist diese Entartung aufgrund des Symmetriebruchs aufgehoben. Das d_{xy} und d_{yz} Band besitzen *ungerade* Symmetrie bezüglich der durch die Oberflächennormale und die $[11\overline{2}]$-Richtung ($\equiv x$) aufgespannten Spiegelebene; diese Bänder sind in Abb. 6.4a gestrichelt eingezeichnet. Alle anderen d-Bänder besitzen *gerade* Symmetrie in Bezug auf die $[11\overline{2}]$-Richtung; sie sind als durchgezogenen Kurven dargestellt. Zwischen den 3d-Bändern äquivalenter Symmetrie findet elektronische Kopplung statt. Die geraden Zustände können zusätzlich mit den ebenfalls geraden s- und den geraden p-artigen Wellenfunktionen wechselwirken; die ungeraden Zustände können mit den ungeraden p-artigen Wellenfunktionen wechselwirken. Dies hat zur Folge, daß keiner der elektronischen 3d-Zustände reinen Charakter besitzt. Die Bezeichnungen in Abb. 6.4a sollen deshalb lediglich den *Hauptcharakter* der Bänder wiedergeben. Ein d_{z^2} artiges Band kann nicht eingezeichnet werden, da dieses Band im gesamten k-Raum sehr stark mit dem ebenfalls geraden $d_{x^2-y^2}$ Band und den s-artigen und den geraden p-artigen Zuständen mischt. Die DF-Rechnungen zu einer pseudomorphen Kupfer-Monolage auf Ni(111) zeigen große Ähnlichkeit zu denen der frei tragenden Kupferschicht. In Abb. 6.4b wird die Größe der *Kupferpopulation* im Volumenelement des k-Raums durch den Radius der Kreise wiedergegeben. Die Kupferpopulation entspricht dem Anteil der Elektronendichte, der sich innerhalb einer fiktiven Kugel mit dem Radius $r = 2.49$ Å um das Zentrum eines Cu-Oberflächenatoms befindet. Zustände mit geringer Kupferpopulation sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 6.4b nicht dargestellt. An zahlreichen Stellen ist der Verlauf der Cu 3d-Bänder nahezu unverändert gegenüber dem der frei tragenden Monolage. In manchen Bereichen zeigen sich jedoch deutliche Abweichungen, die auf die Kopplung der Cu 3d-Bänder mit dreidimensionalen Nickel-Volumenzuständen zurückzuführen sind. Deshalb sind zusätzlich die auf die Oberfläche *projizierten Bandlücken* der Nickel-Volumenbandstruktur eingezeichnet.

Im folgenden soll die durch ARUPS-Messungen bestimmte zweidimensionale Bandstruktur mit den DF-Rechnungen verglichen werden. Dabei zeigt sich bereits für das stark vereinfachte System eines zweidimensionalen Kupferkristalls eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 6.5). Bei diesen Rechnungen wurde für die frei tragende Kupferschicht die

Gitterkonstante der Ni(111)-Oberfläche eingesetzt. Die Kupferlage ist somit gegenüber der Cu(111)-Oberfläche um 2.5 % kontrahiert. Die Rechnungen ohne Nickelsubstrat geben den Verlauf und die Dispersionsaufspaltung der experimentell bestimmten Bandstrukturen an vielen Stellen im k-Raum sehr gut wieder. In der Nähe des $\overline{M}$-Punkts in $[\bar{1}10]$-Richtung ($\equiv y$) zeigt sich eine solche Übereinstimmung beispielsweise für die d_{xy} und d_{yz} Bänder (gestrichelt), sowie für das tief liegende Band mit gemischtem $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} und s-Charakter. Die Aufspaltung zwischen dessen Minimum bei 4.7 eV und dem Maximum des d_{xy} Bandes bei 1.8 eV beträgt hier 2.9 eV. Diesen Wert erhält man sowohl aus den experimentellen Daten als auch aus den DF-Rechnungen. Eine gute Übereinstimmung ist auch in der Umgebung des $\overline{\Gamma}$-Punkts in $[11\bar{2}]$-Richtung ($\equiv x$) zu sehen: hier ist die berechnete Dispersion der d-Bänder deutlich auch in den experimentell bestimmten Bandstrukturen wiederzuerkennen. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der stark vereinfachten DF-Rechnung zu einer frei tragenden Kupfer-Monolage deutet bereits einen geringen Einfluß des Ni(111)-Substrats auf die elektronische Struktur der von Kupfer dominierten d-Bänder ($E_B > 1.8$ eV) an.

Um die *elektronische Kopplung* der pseudomorphen Kupfer-Monolage an das Ni(111)-Substrat einer genaueren Analyse zu unterziehen, soll nun die experimentell bestimmte Bandstruktur mit der DF-Rechnung des Cu / Ni(111)-Metallschichtsystems verglichen werden. Zusätzlich sind in Abb. 6.6 die Bandlücken der auf die Oberfläche projizierten Nickel-Volumenbandstruktur eingezeichnet. Die Bezeichnungen der Cu 3d-Bänder wurden von der frei tragenden Kupferlage übernommen (siehe Abb. 6.5). Die Wechselwirkung der Cu 3d-Zustände mit dem Substrat hängt entscheidend von der Position im k-Raum ab. Abb. 6.6b zeigt, daß an den $\overline{\Gamma}$- und $\overline{K}$-Punkten die Cu 3d-Bänder in den energetisch breiten Bandlücken der projizierten Nickel-Volumenbandstruktur oder an deren Rand liegen. Dies führt zu einer geringen Kopplung zwischen Kupfer- und Nickelzuständen an diesen Hauptsymmetriepunkten im k-Raum. Unsere experimentellen Daten bestätigen dies. Die einzige Ausnahme ist ein nicht dispergierender Zustand bei $E_B = 3.75$ eV in der Nähe des $\overline{\Gamma}$-Punkts. Der gleiche isotrope Emissionspeak wird bei isolierten Kupferatomen beobachtet, die in dicke Benzol- oder Wasser-Kondensatschichten eingebettet sind. Deshalb weisen wir diesen Zustand isolierten Kupferatomen auf einer pseudomorphen Monolage zu[2].

In der Nähe der $\overline{M}$-Punkte existieren keine Bandlücken der projizierten Nickelbandstruktur im Energiebereich zwischen 0.0 eV und 5.0 eV. Hier ist starke Kopplung zwischen Kupfer und Nickel möglich, vorausgesetzt die beteiligten Bänder besitzen die gleiche Symmetrie. Das trifft für das Cu $3d_{x^2-y^2}$ und das Cu $3d_{xz}$ Band zu: diese Bänder sind *gerade* bezüglich der Spiegelebene, die durch die $[11\bar{2}]$-Richtung ($\equiv x$) und die Oberflächennormale aufgespannt wird. Sie zeigen starke Wechselwirkung mit *geraden* Ni 3d Substratbändern von $d_{x^2-y^2}$ und d_{xz} Charakter, sowie mit s-artigen und geraden p-artigen Nickelbändern, falls solche Zustände im gleichen Energiebereich liegen. Aus diesem Grund haben die *geraden* Cu-artigen Zustände am

[2] Möglicherweise war die Kupferbedeckung in diesem Fall etwas größer als 1.0 ML.

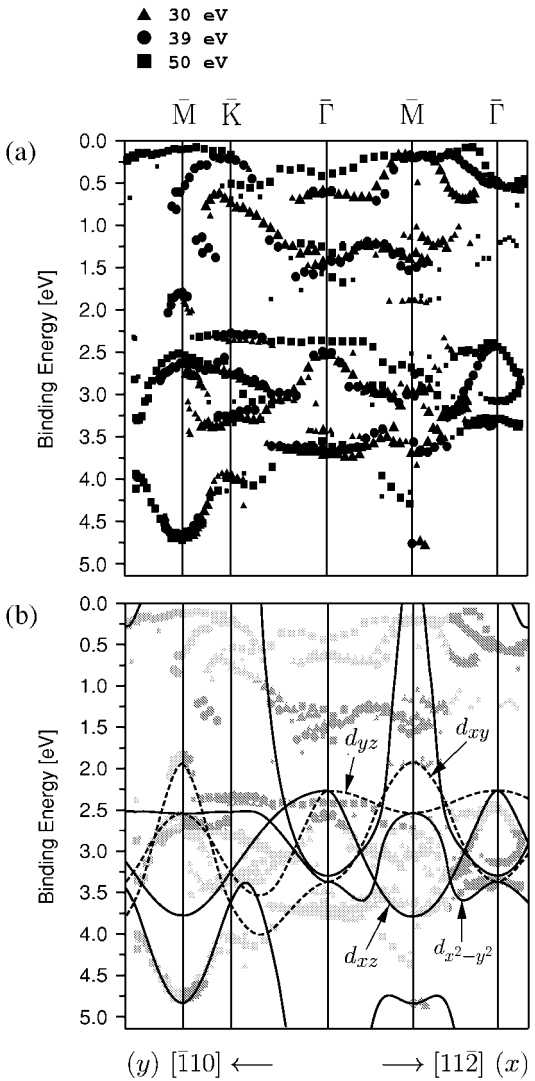


Abbildung 6.5: *Vergleich der durch ARUPS-Messungen bestimmten zweidimensionalen Bandstruktur einer pseudomorphen Kupfermonolage / Ni(111) mit DF-Rechnungen zu einer frei tragenden Kupfermonolage. (a) Ergebnisse der ARUPS-Daten, gemessen bei drei verschiedenen Photonen-Anregungsenergien. (b) ARUPS-Messungen (graue Symbole) und DF-Rechnungen der frei tragenden Kupferschicht mit der Ni(111)-Gitterkonstante. Angegeben ist der Hauptcharakter der Cu 3d-Bänder (Erklärung im Text).*

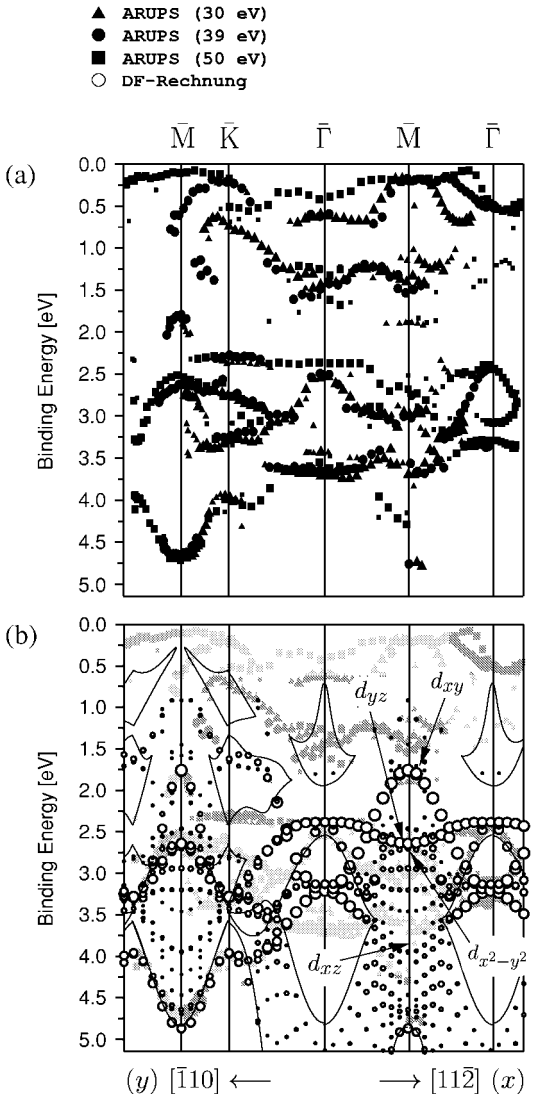


Abbildung 6.6: *Vergleich der experimentell bestimmten zweidimensionalen Bandstruktur einer pseudomorphen Kupfermonolage / Ni(111) mit DF-Rechnungen. (a) Ergebnisse der ARUPS-Daten, gemessen bei drei verschiedenen Photonenenergien. (b) ARUPS-Messungen (graue Symbole) und DF-Rechnungen (Kreise) von 1.0 ML Cu / Ni(111). Kreisradien als Maß für die Kupferpopulation; zusätzlich sind die Bandlücken der projizierten Ni(111)-Volumenbandstruktur eingezeichnet.*

$\overline{M}$-Punkt wenig Übereinstimmung mit den entsprechenden Bändern der frei tragenden Kupferschicht bei 2.5 eV und 3.8 eV (angedeutet durch die Pfeile in Abb. 6.6b). Diese beiden Zustände spalten aufgrund der starken Kopplung mit Substratbändern in eine Mannigfaltigkeit von Eigenzuständen im Energiebereich zwischen 2.5 eV und 4.5 eV auf. Jeder einzelne dieser Zustände besitzt nur eine geringe Kupferpopulation; die Resonanzen sind somit zu breit, und können nicht mehr als signifikante Photoemissionspeaks erkannt werden. Dieses Signal kann, ähnlich den Cu 4s Zuständen, nicht vom Untergrund separiert werden. Ein völlig anderes Verhalten zeigen die beiden *ungeraden* Cu 3d-Bänder, d_{yz} und d_{xy}, die bei 1.9 eV und 2.5 eV am $\overline{M}$-Punkt zu finden sind: Sie können nicht mit den in diesem Energiebereich *geraden* Ni-Bändern koppeln, und werden daher kaum durch die Anwesenheit des Nickelsubstrats verändert. Die beiden ungeraden Cu 3d-Bänder, d_{yz} und d_{xy}, werden bei Detektion entlang der $[11\overline{2}]$-Richtung nur mit sehr kleinen Intensitäten nachgewiesen (kleine Symbole); die DF-Rechnungen zeigen dagegen deutliche Bänder mit einer stark konzentrierten Kupferpopulation. Zur Aufklärung dieser Diskrepanz zwischen Messung und Rechnung müssen Symmetrieauswahlregeln berücksichtigt werden. Die ARUPS-Messungen wurden mit linear polarisiertem Synchrotronlicht durchgeführt; die Detektionsebene D lag stets parallel zum elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ des Lichts ($D \parallel \vec{E}$). Da die entlang $[\overline{1}10]$ ausgerichtete yz-Ebene keine Symmetrieebene der fcc(111)-Oberfläche ist, existieren bei Anregung und Detektion entlang $[\overline{1}10]$ keine Symmetrieverbote. Deshalb sind alle Cu-artigen Zustände in dieser Richtung beobachtbar. Eine grundlegend andere Situation erhält man bei Anregung und Detektion entlang $[11\overline{2}]$ ($\equiv x$): In dieser Geometrie besitzt das System $C_s(\sigma_{xz})$-Symmetrie, d. h. die entlang $[11\overline{2}]$ ausgerichtete xz-Ebene ist Symmetrieebene und die Eigenzustände können in *gerade* und *ungerade* Zustände unterteilt werden. Nur *gerade* Zustände können zum Photoemissionssignal beitragen, *ungerade* Zustände sind 'Symmetrie-verboten'. Dies bedeutet, daß die *ungeraden* d_{yz} und d_{xy} Zustände in $[\overline{1}10]$-Richtung erlaubt, in $[11\overline{2}]$-Richtung dagegen verboten sind. Alle anderen d-Bänder (d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) sind in beiden Richtungen 'Symmetrie-erlaubt'. Unsere experimentellen Daten bestätigen diese Überlegungen. Die Beobachtung des d_{xy}-Bandes mit geringer Intensität (kleine Symbole) entlang der 'Symmetrie-verbotenen' $[11\overline{2}]$-Richtung kann mit der unvollständigen Polarisation (80 - 85 %) des Synchrotron-Lichts erklärt werden.

Insgesamt lassen sich die experimentell bestimmten Bandstrukturen einer Monolage Cu / Ni(111) sehr gut mit Hilfe der DF-Rechnungen erklären. Die elektronische Kopplung der Kupfermonolage mit dem Nickelsubstrat findet durch Wechselwirkung der Cu 3d-Bänder mit den auf die Oberfläche projizierten Ni-Zuständen entsprechender Symmetrie statt. Die Wechselwirkung von Kupfer- und Nickelbändern ist stark vom elektronischen Wellenvektor $k_\parallel$ abhängig. In großen Bereichen des k-Raums zeigen Kupfer- und Nickelbänder eine sehr schwache Kopplung. Dies bestätigt auch der Vergleich der durch ARUPS-Messungen erhaltenen Bandstruktur mit den DF-Rechnungen einer frei tragenden Cu-Monolage: Die Rechnung dieses stark vereinfachten Systems gibt den Verlauf der Bänder an vielen Stellen sehr gut wieder. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit Untersuchungen von Shapiro et al. [147] zu einer Monola-

ge Ag / Ni(111) interessant: Auch bei diesem System wird die zweidimensionale Bandstruktur von Silber nicht stark vom Substrat beeinflußt. Die wenig reaktiven Münz- bzw. Edelmetalle Kupfer und Silber zeigen somit Ähnlichkeiten bezüglich ihrer elektronischen Wechselwirkung zum reaktiven Übergangsmetall Nickel. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Silbermonolage im Gegensatz zur Kupfermonolage nicht pseudomorph auf Ni(111) wächst. Dies liegt an der sehr großen Gitterfehlanpassung: Die Gitterkonstante von Silber ist um 16.2 % größer als die von Nickel, die von Kupfer dagegen nur um 2.5 %.

6.2 Nickel auf Cu(111)

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur von 1.0 ML Ni / Cu(111) wurden ARUPS-Messungen entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen der Cu(111)-Oberfläche aufgenommen. Die Detektionsebene D war koplanar zu $[11\bar{2}]$ beziehungsweise $[\bar{1}10]$ ausgerichtet. Zur Identifizierung von Oberflächenstrukturen wurden auch bei diesem System unterschiedliche Photonenenergien (30 eV, 40 eV und 50 eV) verwendet. In den Abbildungen 6.8 und 6.10 sind die Bindungsenergien gegen $k_{\|}$ für eine bis 300 K und eine bis 600 K getemperte Monolage Ni / Cu(111) aufgetragen. Mit eingezeichnet sind jeweils als senkrechte Linien die Positionen der Hauptsymmetriepunkte der Cu(111) Brillouin-Zone. Die Abbildungen 6.7 und 6.9 zeigen die zugehörigen ARUPS-Rohdaten für eine Photonenenergie von 30 eV. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3 zeigen, daß die bis 300 K getemperte Schicht eine pseudomorphe Monolage Nickel auf Cu(111) darstellt; diese Oberfläche ist Ni-terminiert. Tempert man weiter bis 600 K, segregiert eine Monolage Kupfer an die Oberfläche und benetzt diese vollständig; diese Schicht ist somit Cu-terminiert.

Im Gegensatz zum System Cu / Ni(111) sind jedoch bei Ni / Cu(111) nur sehr wenige eindeutig zweidimensionale Strukturen zu erkennen. Solche Strukturen dürfen bei der Darstellung von $E_B(k_{\|})$ keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigen. Zweidimensionale Bänder sind bei der bis 300 K getemperten Ni-terminierten Schicht hauptsächlich im Bereich starker Ni 3d-Emission, d. h. bei Bindungsenergien zwischen 0.0 eV und $\sim$ 2.0 eV, zu erwarten. In Abb. 6.8 sind in diesem Energiebereich zwei Zustände zu beobachten: ein Band verläuft in der Nähe des Ferminiveaus bei $E_B \sim 0.3$ eV, ein zweiter Zustand zeigt schwache Dispersion zwischen $E_B \sim 0.9 - 1.2$ eV. Diese Bänder sind über weite Bereiche von $k_{\|}$ bei allen drei Photonenenergien zu beobachten. Zusätzlich ist in der Nähe des $\overline{\Gamma}$-Punkts ($k_{\|} = 0.0$) ansatzweise ein stark dispergierender Zustand mit dem Bandmaximum am $\overline{\Gamma}$-Punkt ($E_B = 0.5$ eV) zu sehen. Da dieser Zustand nur bei einer Photonenenergie (30 eV) zu beobachten ist, erlauben die Messungen keine Aussage, ob es sich dabei um ein zweidimensionales oder dreidimensionales Band handelt. Zur Klärung dieser Frage und zur genauen Analyse der zweidimensionalen Bandstruktur im Bereich der Ni 3d-Emission wären DF-Rechnungen zu Ni / Cu(111) erforderlich.

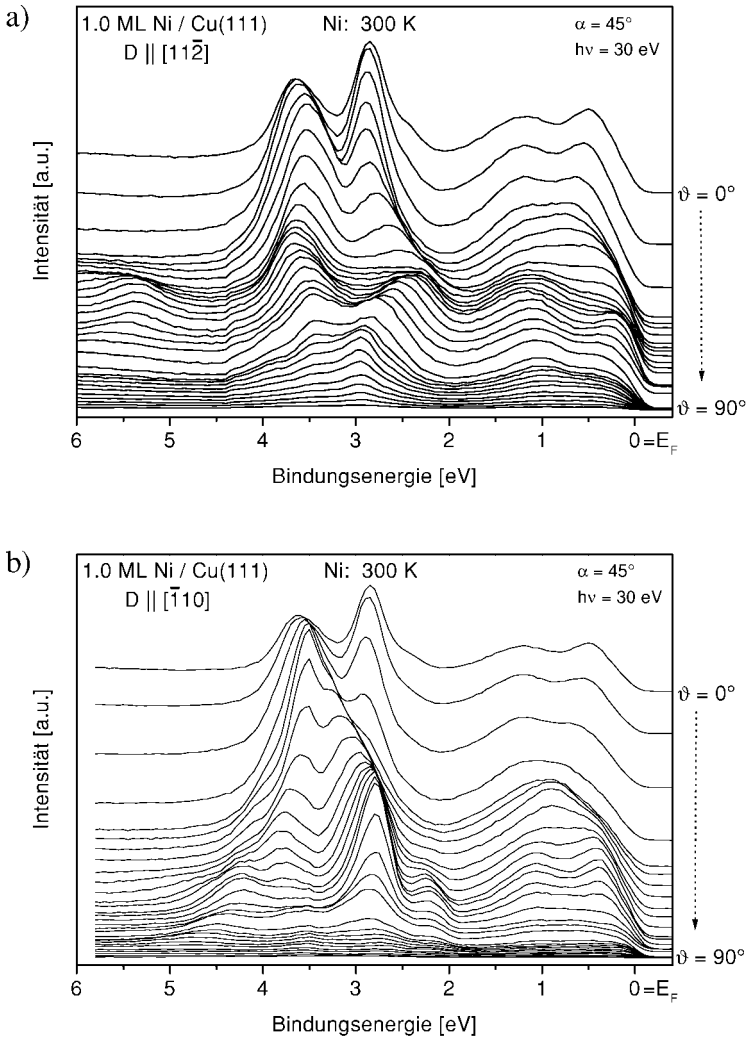


Abbildung 6.7: *Serie von winkelaufgelösten UPS-Spektren einer pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111), nach Tempern bis 300 K (Ni-terminiert); für Polarwinkel der emittierten Photoelektronen zwischen $\vartheta = 0°$ und $\vartheta = 90°$. Photonenenergie: $\hbar\omega = 30$ eV; Paßenergie: 30 eV. Elektrischer Feldvektor in der Detektionsebene ($E \parallel D$). Die Serien wurden bei unterschiedlicher Ausrichtung der Detektionsebene (D) aufgenommen: (a) $D \parallel [11\bar{2}]$ und (b) $D \parallel [\bar{1}10]$. Integrationsbereich: $\Delta\vartheta = \pm 1.5°$.*

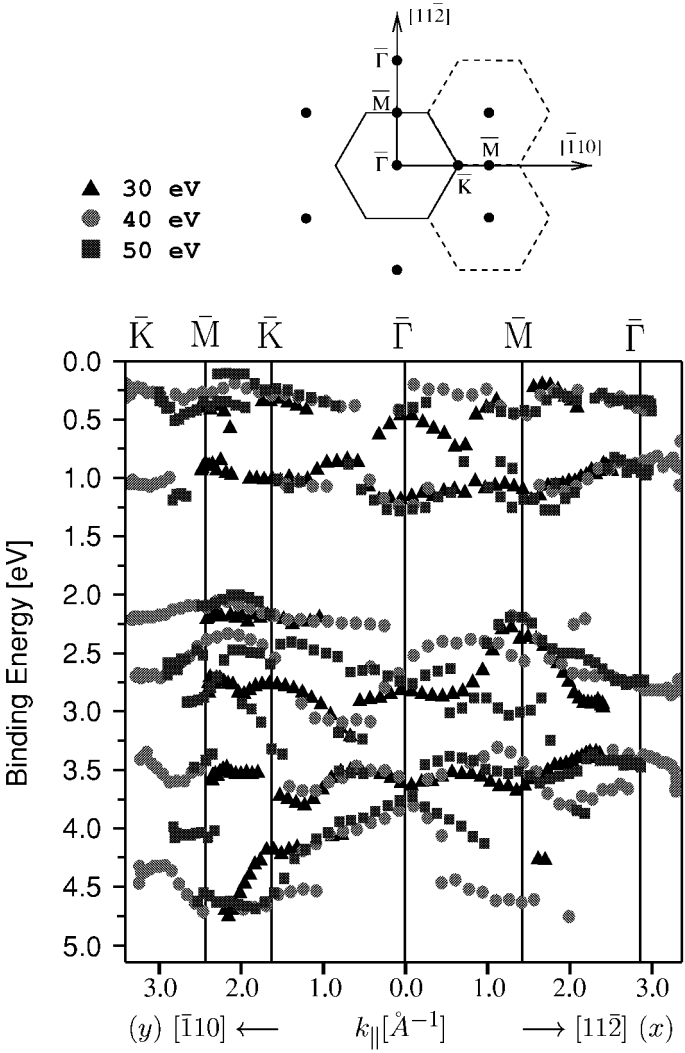


Abbildung 6.8: *$E_B(k_{\|})$-Dispersion einer pseudomorphen Ni-Monolage / Cu(111), nach Tempern bis 300 K (Ni-terminiert); gemessen bei $\hbar\omega = 30$ eV, 40 eV und 50 eV. Darstellung entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen im k-Raum: $[11\bar{2}]$ ($\equiv x$) und $[\bar{1}10]$ ($\equiv y$). Die senkrechten Linien geben die Positionen der Symmetriepunkte der Cu(111) Brillouin-Zone an. Rechts oben ist die 1. Brillouin-Zone der fcc(111)-Oberfläche dargestellt.*

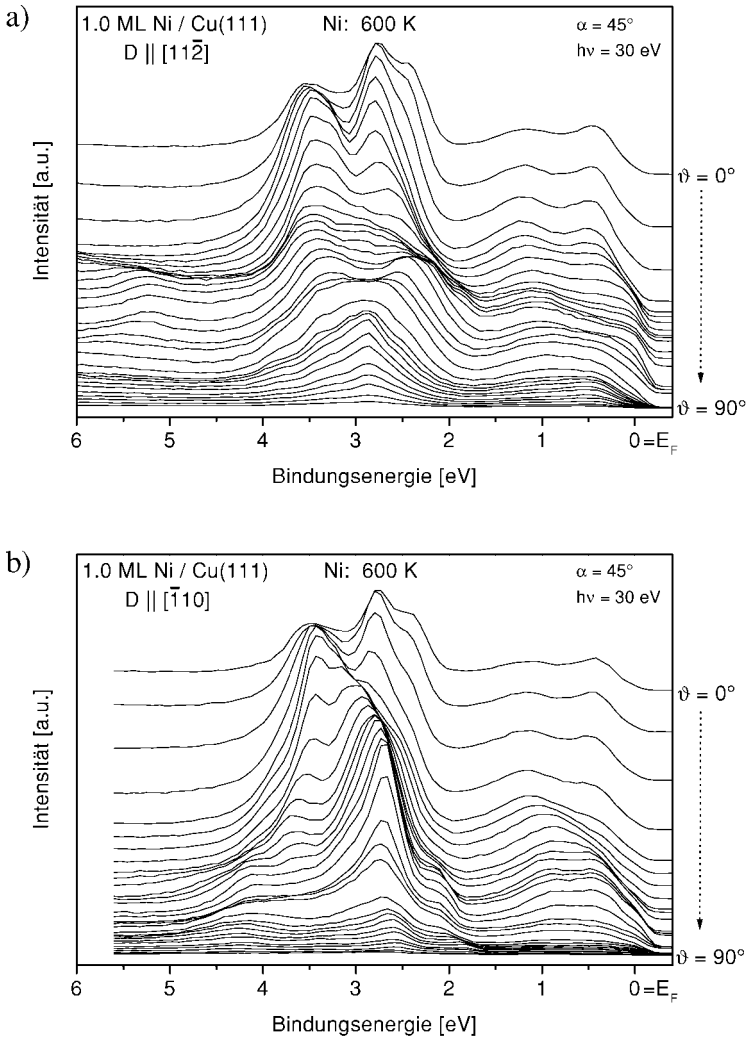


Abbildung 6.9: *Serie von winkelaufgelösten UPS-Spektren einer Nickel-Monolage auf Cu(111), nach Tempern bis 600 K (Cu-terminiert); für Polarwinkel der emittierten Photoelektronen zwischen $\vartheta = 0°$ und $\vartheta = 90°$. Photonenenergie: $\hbar\omega = 30$ eV; Paßenergie: 30 eV. Elektrischer Feldvektor in der Detektionsebene ($E \parallel D$). Die Serien wurden bei unterschiedlicher Ausrichtung der Detektionsebene (D) aufgenommen: (a) $D \parallel [11\bar{2}]$ und (b) $D \parallel [\bar{1}10]$. Integrationsbereich: $\Delta\vartheta = \pm 1.5°$.*

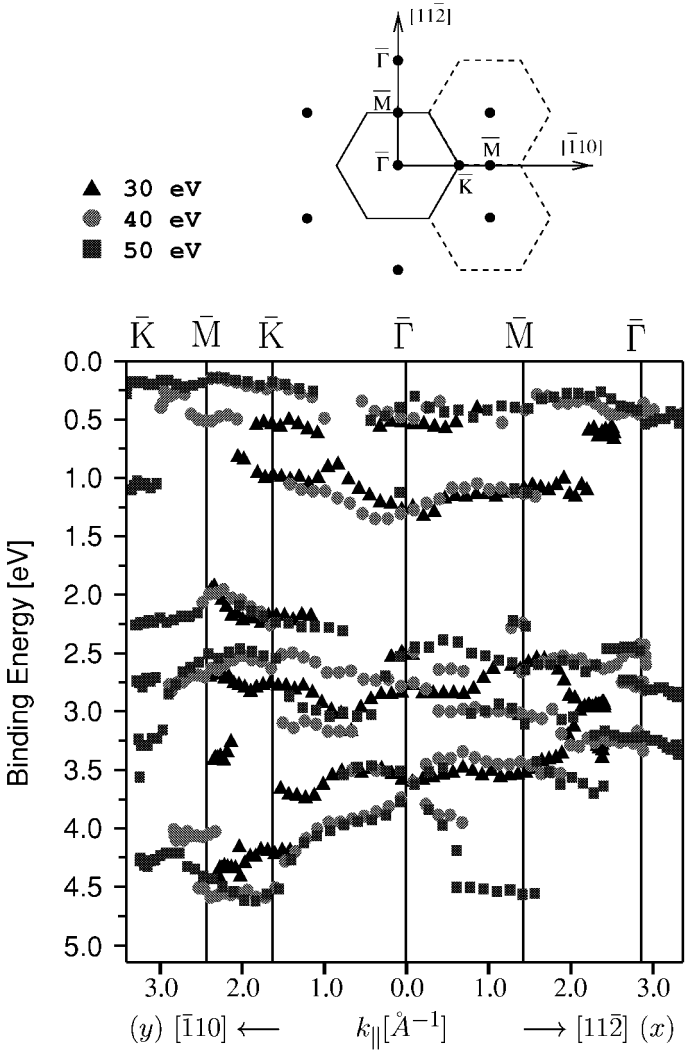


Abbildung 6.10: *$E_B(k_\|)$-Dispersion einer Nickel-Monolage auf Cu(111), nach Tempern bis 600 K (Cu-terminiert); gemessen bei $\hbar\omega = 30$ eV, 40 eV und 50 eV. Darstellung entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen im k-Raum: $[11\bar{2}]$ ($\equiv x$) und $[\bar{1}10]$ ($\equiv y$). Die senkrechten Linien geben die Positionen der Symmetriepunkte der Cu(111) Brillouin-Zone an. Rechts oben ist die 1. Brillouin-Zone der fcc(111)-Oberfläche dargestellt.*

Bei der bis 600 K getemperten Cu-terminierten Schicht sind die zweidimensionalen Strukturen zwischen 0.0 eV und 2.0 eV weniger deutlich als bei der Ni-terminierten Schicht ausgeprägt: Das schwach dispergierende Band ist in Abb. 6.10 nur noch im Bereich $\overline{K} - \overline{\Gamma} - \overline{M}$ zu erkennen; im Vergleich zu der Ni-terminierten Schicht ist dieser Zustand um 0.1 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben ($E_B \sim 1.0 - 1.3$ eV). Das stark dispergierende Band mit dem Maximum am $\overline{\Gamma}$-Punkt ($E_B = 0.5$ eV) ist bei der Cu-terminierten Schicht für keine der drei Photonenenergien zu sehen. Die Strukturen im Energiebereich der Cu 3d-Bänder ($E_B \sim 2.0 - 5.0$ eV) zeigen keine auffälligen Unterschiede im Vergleich zur Ni-terminierten Schicht. Prinzipiell könnten bei der Cu-terminierten Schicht zweidimensionale Kupferbandstrukturen existieren. Diese wären jedoch vom intensiven Cu 3d-Signal im Bereich zwischen 2.0 eV und 5.0 eV überlagert und daher schwer zu beobachten. Außerdem ist eine Kopplung der elektronischen Zustände der segregierten Kupferschicht mit den Cu 3d-Bändern des Cu(111)-Kristalls über die Nickel-Monolage hinweg sehr wahrscheinlich. DF-Rechnungen zum System Cu / Ni(111) (Kapitel 6.1) zeigen beispielsweise, daß die elektronische Wechselwirkung der 3d-Bänder über mehr als zwei Atomlagen hinweg stattfindet. Eine starke Kopplung mit den Substrat-Zuständen würde den Verlust des zweidimensionalen Charakters der an die Oberfläche segregierten Kupferschicht bedeuten. In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse von Frank et al. [47] zu erwähnen: Diese konnten durch eine Kombination von winkelaufgelösten UPS- und IPES-Messungen zeigen, daß der Λ_1-Oberflächenzustand von Cu(111) auch auf einer pseudomorphen Monolage Ni / Cu(111) nahzu unverändert fortbesteht[3]. Da der Λ_1-Zustand sein Minimum am $\overline{\Gamma}$-Punkt bei einer Bindungsenergie von nur 0.4 eV besitzt, ist zu dessen Identifizierung auch die Kenntnis der unbesetzten Zustände erforderlich. In unseren ARUPS-Messungen ist kein dispergierender Zustand bei 0.4 eV zu erkennen, da in diesem Bereich das Ni 3d-Signal zu intensiv ist. Letztendlich ist eine Analyse der zweidimensionalen Bandstruktur im Bereich starker Cu 3d-Emission beim System Ni / Cu(111) nur mit Hilfe von DF-Rechnungen möglich.

Im Gegensatz zu Cu / Ni(111) (siehe Kapitel 6.1) erlauben die ARUPS-Messungen beim System Ni / Cu(111) weder bei der Ni- noch bei der Cu-terminierten Schicht eine Bestimmung der Gitterkonstante der Monolage Nickel. Eine Bestätigung des pseudomorphen Charakters der Monolage Nickel aufgrund der Dispersion von zweidimensionalen Bändern ist hier nicht möglich.

6.3 Kupfer auf Ru(0001)

In diesem Abschnitt soll die durch ARUPS-Messungen bestimmte zweidimensionale Bandstruktur einer pseudomorphen Monolage Cu / Ru(0001) mit DF-Rechnungen verglichen wer-

[3] Aufgrund der im Vergleich zu unseren Ergebnissen zu hohen Kristalltemperaturen (450 K) kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei dieser Schicht bereits Kupfer an die Oberfläche segregiert ist.

den. Eine pseudomorphe Monolage wurde durch Aufdampfen von ca. 3 ML Kupfer bei 900 K und nachfolgendes Tempern bis 1150 K präpariert (siehe Kapitel 4.4). Ein Indiz für den pseudomorphen Charakter der Kupferschicht ist die scharfe (1×1) LEED-Struktur. Die Kupfermonolage erfährt somit auf Ru(0001) eine Expansion um 5.9 % im Vergleich zur Cu(111)-Oberfläche.

Abb. 6.11 zeigt ein winkelintegriertes UPS-Spektrum einer pseudomorphen Kupfer-Monolage auf Ru(0001); zum Vergleich sind entsprechende Spektren von sauberen Ru(0001) und Cu(111)-Oberflächen dargestellt. Im Gegensatz zum System Cu / Ni(111) sind die Photoemissionssigna-

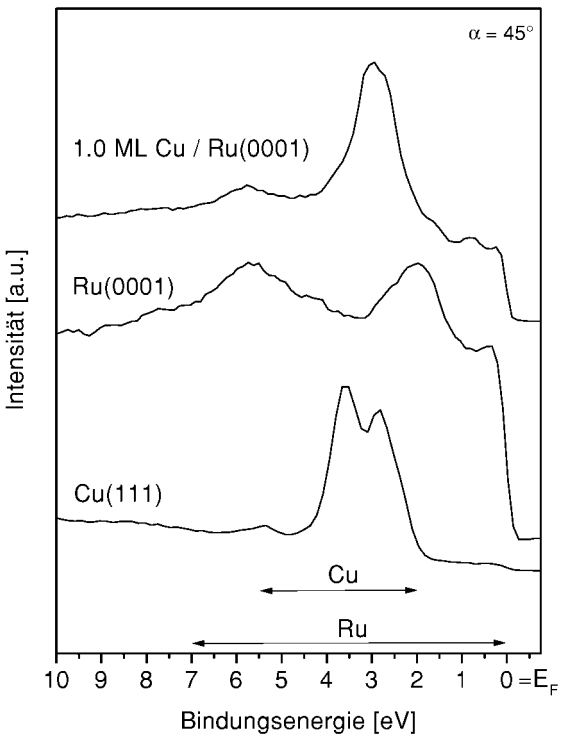


Abbildung 6.11: *Winkelintegrierte UPS-Daten von 1.0 ML Cu / Ru(0001) im Vergleich zu Ru(0001) und Cu(111). Photonenenergie: 45 eV für Cu / Ru(0001) und Ru(0001), 30 eV für Cu(111); Paßenergie: 30 eV. Detektionsebene D* $\parallel [11\bar{2}0]$ *bzw.* $[11\bar{2}]$*; Integrationsbereich von* $\vartheta = 0°$ *bis* $\vartheta = 90°$.

le von Kupfer- und Rutheniumzuständen energetisch nicht separiert: Das Ru 4d-Signal ist bei Bindungsenergien zwischen 0.0 eV ($= E_{Fermi}$) und $\sim$ 7.0 eV zu finden; das Cu 3d-Band zeigt

starke Emission im Bereich zwischen $\sim$ 2.0 eV und $\sim$ 5.5 eV. Ein Vergleich der drei winkelintegrierten UPS-Spektren zeigt bereits, daß der Emissionspeak von Cu / Ru(0001) bei $\sim$ 3.0 eV Cu-induzierten Zuständen zuzuordnen ist.

In Abb. 6.12 sind winkelaufgelöste UPS-Daten von einer pseudomorphen Monolage Kupfer auf Ru(0001) dargestellt. Die beiden Serien wurden bei einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 45$ eV aufgenommen; zur Bestimmung der zweidimensionalen Bandstruktur wurden ebenso Messungen bei 25 eV und 55 eV durchgeführt (hier nicht dargestellt). Um möglichst viele Bänder beobachten zu können, wurden die Messungen bei unter $\alpha = 45°$ auf die Probe auftreffendem Licht ($E_z \neq 0$) aufgenommen (siehe auch Kapitel 6.1). Zur Bestimmung der zweidimensionalen Bandstruktur entlang beider Hauptsymmetrierichtungen der hcp(0001)-Oberfläche wurde die Detektionsebene sowohl entlang $[11\bar{2}0]$ (Abb. 6.12a) als auch entlang $[\bar{1}100]$ (Abb. 6.12b) ausgerichtet. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Synchrotronlichts lag dabei stets in der Detektionsebene ($E \parallel D$). Die in Abb. 6.12 dargestellten Spektren wurden über Polarwinkelbereiche von $\Delta\vartheta = \pm 1.5°$ integriert. Man erkennt dispergierende Zustände im Energiebereich der Cu 3d-Bänder, d. h. bei Bindungsenergien größer 2.0 eV. Über die Existenz der Cu(111)-Oberflächenzustände bei Bindungsenergien zwischen 0.0 eV und 2.0 eV (siehe Kapitel 6.1 und [47, 154, 161, 166]) kann aufgrund der starken Ru 4d-Emission in diesem Bereich keine Aussage getroffen werden.

Aus den bei unterschiedlichen Photonenenergien (25 eV, 45 eV und 55 eV) aufgenommenen ARUPS-Daten wird die $k_\parallel$-Dispersion der Kupfer-Monolage auf Ru(0001) – wie in Kapitel 6.1 beschrieben – abgeleitet. Abb. 6.13 zeigt die zweidimensionale Bandstruktur $E_B(k_\parallel)$ entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen im k-Raum, d. h. entlang $[11\bar{2}0]$ ($\equiv x$) und $[\bar{1}100]$ ($\equiv y$). Die bei drei verschiedenen Photonenenergien aufgenommenen Datensätze sind durch verschiedene Symbole dargestellt. Weniger intensive Strukturen oder Schultern im UPS-Signal werden durch kleine Symbole dargestellt. Zur Orientierung ist auch die erste Brillouin-Zone der hcp(0001)-Oberfläche mit den zugehörigen Symmetriepunkten eingezeichnet. Der Verlauf der Bänder ist viel schwieriger zu erkennen als beim System Cu / Ni(111). Außerdem sind weniger eindeutig zweidimensionale Bänder im Bereich der von Kupfer dominierten Zustände ($E_B > 2.0$ eV) zu sehen: ein Band bei $E_B \sim 3.0$ eV, das eine Dispersion von 0.4 eV über den gesamten dargestellten $k_\parallel$-Bereich zeigt; des weiteren zwei Zustände mit den Bandmaxima bei 2.7 eV und 3.2 eV am $\overline{\Gamma}$-Punkt in $[11\bar{2}0]$-Richtung, sowie ein Zustand mit dem Minimum bei 3.8 eV an den beiden $\overline{M}$-Punkten. Die *Bandbreite* der zweidimensionalen Strukturen ist generell kleiner als beim System Cu / Ni(111). Die Periodizität dieser Bänder ist in guter Übereinstimmung mit der Brillouin-Zone der Ru(0001)-Oberfläche; das erkennt man beispielsweise an den beiden Bandmaxima am $\overline{\Gamma}$-Punkt in $[11\bar{2}0]$-Richtung. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf *pseudomorphes Wachstum* der Kupfer-Monolage auf Ru(0001); die experimentelle Auflösung reicht in diesem Fall aus, um die starke Expansion der Kupfer-Monolage um 5.9 % nachzuweisen: Eine Expansion um 5.9 % entspricht bei $k_\parallel = 2.7\text{Å}^{-1}$ ($\equiv \overline{\Gamma}$) einem Unterschied

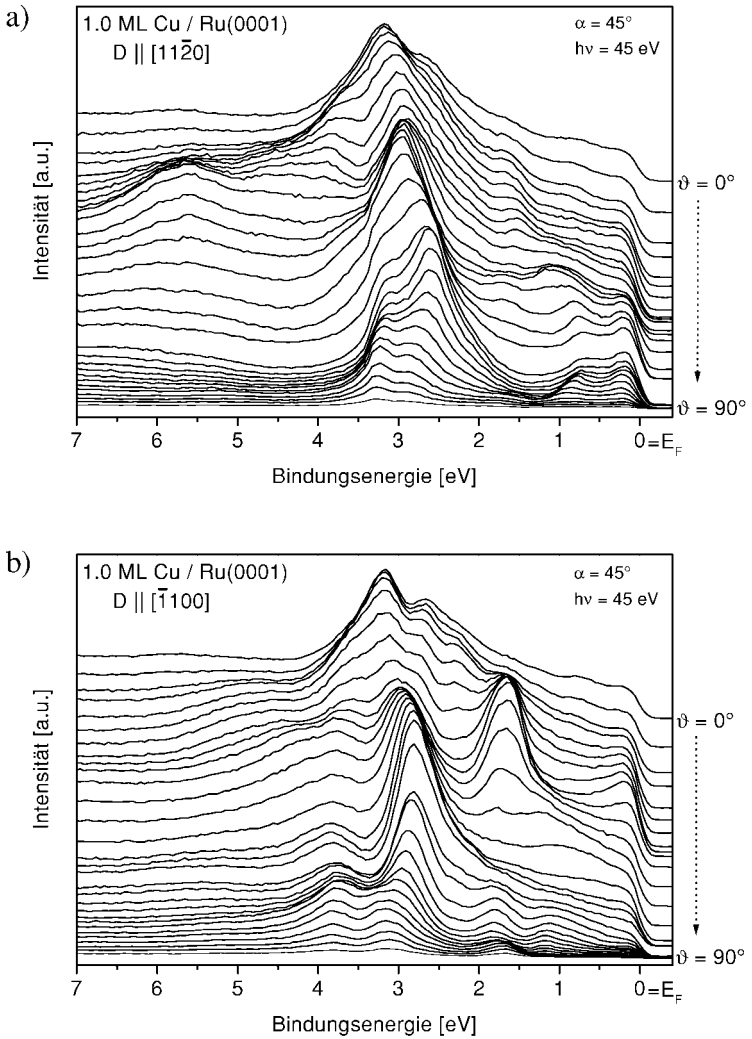


Abbildung 6.12: *Serie von winkelaufgelösten UPS-Spektren einer pseudomorphen Kupfer-Monolage auf Ru(0001); für Polarwinkel der emittierten Photoelektronen zwischen* $\vartheta = 0°$ *und* $\vartheta = 90°$. *Photonenenergie:* $\hbar\omega = 45$ *eV; Paßenergie: 30 eV. Elektrischer Feldvektor in der Detektionsebene (*$E \parallel D$*). Die Serien wurden bei unterschiedlicher Ausrichtung der Detektionsebene (D) aufgenommen: (a)* $D \parallel [11\bar{2}0]$ *und (b)* $D \parallel [\bar{1}100]$. *Integrationsbereich:* $\Delta\vartheta = \pm 1.5°$.

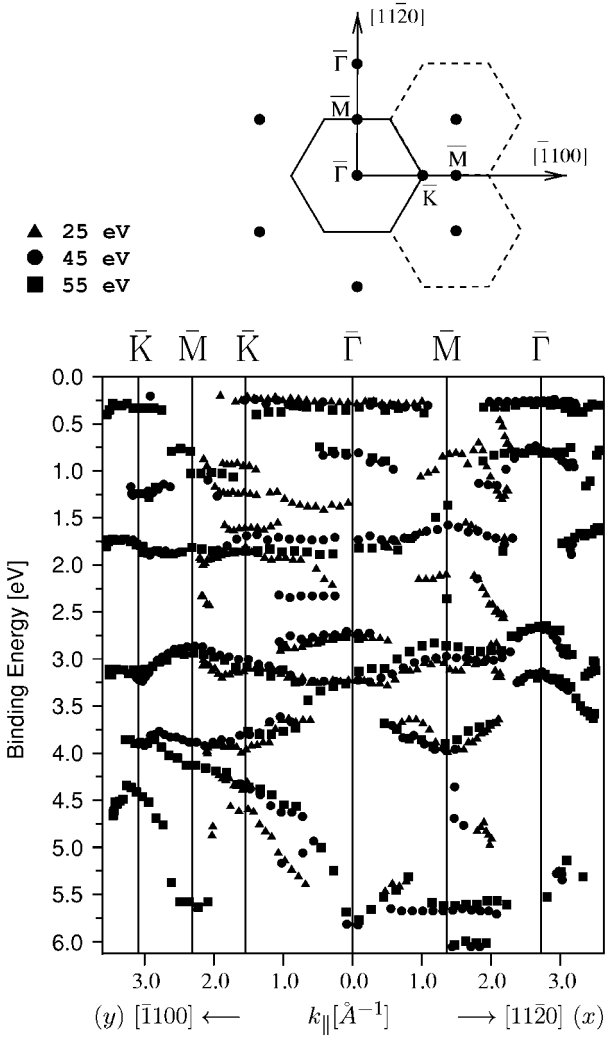


Abbildung 6.13: *$E_B(k_{\|})$-Dispersion einer pseudomorphen Kupfer-Monolage auf Ru(0001); gemessen bei $\hbar\omega = 25$ eV, 45 eV und 55 eV. Darstellung entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen im k-Raum: [11$\bar{2}$0] ($\equiv x$) und [$\bar{1}$100] ($\equiv y$). Die senkrechten Linien geben die Positionen der Symmetriepunkte der Ru(0001) Brillouin-Zone an. Oben ist die 1. Brillouin-Zone der hcp(0001)-Oberfläche dargestellt.*

im $k_{\|}$-Wert von 0.16Å^{-1}. Die experimentelle Auflösung ergibt sich an diesem Punkt bei einer Photonenenergie von 45 eV zu $\Delta k_{\|} = 0.10\text{Å}^{-1}$.

Zum besseren Verständnis der experimentell ermittelten Bandstruktur wurden von U. Birkenheuer auch zum System Cu / Ru(0001) *Dichtefunktional (DF)-Rechnungen* durchgeführt. Die Resultate sind in Abb. 6.14 dargestellt. In Analogie zu Cu / Ni(111) (Kapitel 6.1) wurden die Rechnungen sowohl für eine frei tragende Kupfer-Monolage als auch für das tatsächliche Metallschichtsystem durchgeführt. Um Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Bandstrukturen zu erhalten, wurden die DF-Ergebnisse der frei tragenden Kupferschicht um 1.25 eV, die der Modellschicht-Rechnung um 0.9 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben (zur Erklärung siehe Kapitel 2.5). Abb. 6.14a zeigt die DF-Ergebnisse des stark vereinfachten Systems einer hexagonal dicht gepackten Kupferlage ohne Substrat. Bei den Rechnungen zu dieser frei tragenden Kupferschicht wurde der Gitterabstand einer Ru(0001)-Oberfläche ($a_{NN} = 2.71$ Å) verwendet. Der Abstand der Kupferatome ist somit um 5.9 % größer als auf einer Cu(111)-Oberfläche.

Der Verlauf der Cu 3d-Bänder ist sehr ähnlich dem der in Abb. 6.4a dargestellten frei tragenden Kupfer-Monolage mit der Gitterkonstante von Ni(111). Der einzige Unterschied dieser beiden Kupfer-Monolagen ohne Substrat besteht darin, daß die um 5.9 % expandierte frei tragende Kupfer-Monolage (Cu / Ru(0001)) eine deutlich geringere Bandbreite besitzt als die um 2.5 % kontrahierte (Cu / Ni(111)). Der Abstand zwischen dem Maximum des d_{xy} Bandes und dem Minimum des d_{xz} Bandes am $\overline{M}$-Punkt beträgt beispielsweise bei der um 5.9 % expandierten Kupfer-Monolage 1.2 eV; für die um 2.5 % kontrahierte Monolage Kupfer ergibt sich ein Wert von 1.8 eV. Die Bandbreite der Cu 3d-Zustände wächst mit abnehmendem Gitterabstand. Ursache hierfür ist die bei kleinen Distanzen stärkere Pauli-Repulsion zwischen den 3d-Elektronen aufgrund des größeren Überlapps der Wellenfunktionen; diese Wechselwirkung ist für die Aufspaltung der im isolierten Atom energetisch entarteten Zustände verantwortlich.

Eine pseudomorphe Kupfer-Monolage auf Ru(0001) wurde in den Rechnungen durch eine Modellschicht, bestehend aus 7 Lagen Ru(0001) mit je einer pseudomorphen Monolage Kupfer auf beiden Seiten (s. o.), simuliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.14b dargestellt. Bei den Rechnungen wurde angenommen, daß sich die Kupferatome an den Positionen der jeweils folgenden Ruthenium-Substratschicht befinden; dies entspricht hcp-Plätzen. Die Kreisradien sind proportional der *Kupferpopulation* im Volumenelement des k-Raums. Die Kupferpopulation entspricht dem Anteil der Elektronendichte, der sich innerhalb einer fiktiven Kugel mit dem Radius $r = 2.71$ Å um das Zentrum eines Cu-Oberflächenatoms befindet. Zustände mit geringer oder keiner Kupferpopulation sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Zusätzlich sind die auf die Oberfläche *projizierten Bandlücken* der Ruthenium-Volumenbandstruktur eingezeichnet. Die Volumenbandstruktur zeigt gute Übereinstimmung mit Untersuchungen von Lindroos et al. [167] zu Ru(0001): Deren Rechnungen ergeben beispielsweise am

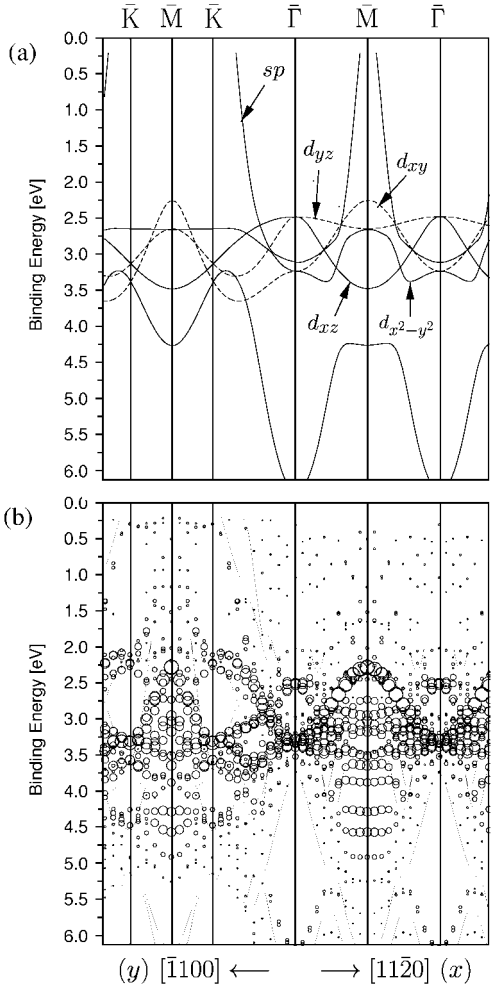


Abbildung 6.14: *DF-Rechnungen: (a) frei tragende Kupfer-Monolage (kein Substrat) mit der Ru(0001)-Gitterkonstante: angegeben ist der Hauptcharakter der Cu 3d-Bänder; die gesamte Bandstruktur wurde um 1.25 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben. (b) Modellschicht-Rechnung (1 Lage Cu / 7 Lagen Ru(0001) / 1 Lage Cu) mit Kreisradien als Maß für die Kupferpopulation; zusätzlich sind die Bandlücken der projizierten Ru(0001)-Volumenbandstruktur eingezeichnet. Die gesamte Bandstruktur wurde um 0.9 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben.*

$\overline{\Gamma}$-Punkt eine Bandlücke zwischen $E_B = 2.9$ eV und $E_B = 5.5$ eV; dies entspricht in der um 0.9 eV verschobenen Darstellung von Abb. 6.14b $E_B = 3.8$ eV beziehungsweise $E_B = 6.4$ eV. Im Gegensatz zum System Cu / Ni(111) befinden sich bei Cu / Ru(0001) nahezu alle Kupferzustände im Energiebereich der dreidimensionalen Substrat-Volumenzustände: Ausgedehnte Bandlücken der projizierten Ruthenium-Zustände findet man im Bereich der Cu 3d-Zustände nur in der Nähe des $\overline{K}$-Punkts. Am $\overline{\Gamma}$- und $\overline{M}$-Punkt zeigen die Cu 3d-Bänder aufgrund der Wechselwirkung mit den Ruthenium-Volumenbändern meist eine starke Aufspaltung oder Verbreiterung; deshalb ist eine eindeutige Zuordnung der Bänder oft nicht möglich.

Im folgenden soll die durch ARUPS-Messungen bestimmte zweidimensionale Bandstruktur mit den DF-Rechnungen verglichen werden. Abb. 6.15a zeigt die Rechnungen zur frei tragenden Kupferschicht zusammen mit den experimentellen Daten. Für dieses stark vereinfachte System eines zweidimensionalen Kupferkristalls mit der Gitterkonstante von Ru(0001) ist die Übereinstimmung mit dem Experiment deutlich geringer als beim System Cu / Ni(111). Trotzdem können die experimentell bestimmten Strukturen an einigen Stellen den berechneten Cu-Bändern der frei tragenden Kupferschicht zugeordnet werden: In der Nähe des $\overline{\Gamma}$-Punkts in $[11\bar{2}0]$-Richtung stimmt der Verlauf des Bandes mit dem Maximum bei 3.2 eV ($\overline{\Gamma}$) gut mit dem $d_{x^2-y^2}$ Zustand überein, das darüber liegende Band mit dem Maximum bei 2.7 eV ($\overline{\Gamma}$) läßt sich d_{xz} zuordnen. Gute Übereinstimmung zeigt sich auch an einigen Punkten im k-Raum, an denen sich mehrere d-Bänder kreuzen oder sehr nahe kommen: Deutliche zweidimensionale Strukturen sind an den $\overline{K}$-Punkten bei $E_B = 3.1$ eV (d_{xy}, d_{yz} und d_{xz}), sowie an den $\overline{\Gamma}$-Punkten bei $E_B = 3.2$ eV ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy} und sp) zu erkennen. Andere experimentell ermittelte Strukturen liegen zwischen zwei Bändern der DF-Rechnung und stellen näherungsweise einen über beide Bänder 'gemittelten' Zustand dar: Dies ist an den $\overline{M}$-Punkten für das Band bei $E_B = 2.9$ eV ($d_{x^2-y^2}$ und d_{xz}) und das Band bei $E_B = 3.9$ eV (d_{xz} und das tief liegende Band bei $E_B = 4.3$ eV) zu beobachten.

In Abb. 6.15b wird die experimentell bestimmte Bandstruktur mit den DF-Rechnungen des realen Metallschichtsystems von 1.0 ML Cu / Ru(0001) verglichen. Der Bandverlauf der DF-Rechnungen gibt an mehreren Stellen die Ergebnisse der ARUPS-Messungen gut wieder: Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung zeigen die Zustände bei 2.7 eV und 3.2 eV an den $\overline{\Gamma}$-Punkten, sowie die Zustände bei 2.9 eV und 3.9 eV am $\overline{M}$-Punkt in $[11\bar{2}0]$-Richtung. Generell ist die Übereinstimmung aber nicht so gut wie beim System Cu / Ni(111). Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen elektronischen Kopplung beider Metallschichtsysteme: Bei 1.0 ML Cu / Ni(111) liegen die Cu 3d-Bänder zum großen Teil innerhalb der Bandlücken der projizierten Nickel-Volumenbandstruktur. In diesen Bereichen zeigen die Cu-Bänder kaum Wechselwirkung mit dem Nickel-Substrat (siehe Kapitel 6.1). Die projizierten Bandlücken von Ru(0001) sind im Vergleich zu Ni(111) um mehr als 1.2 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben. Dies hat zur Folge, daß nur wenige Cu 3d-Zustände in der Nähe des $\overline{K}$-Punkts innerhalb der projizierten Ruthenium-Bandlücken liegen (s. o.). Fast im gesam-

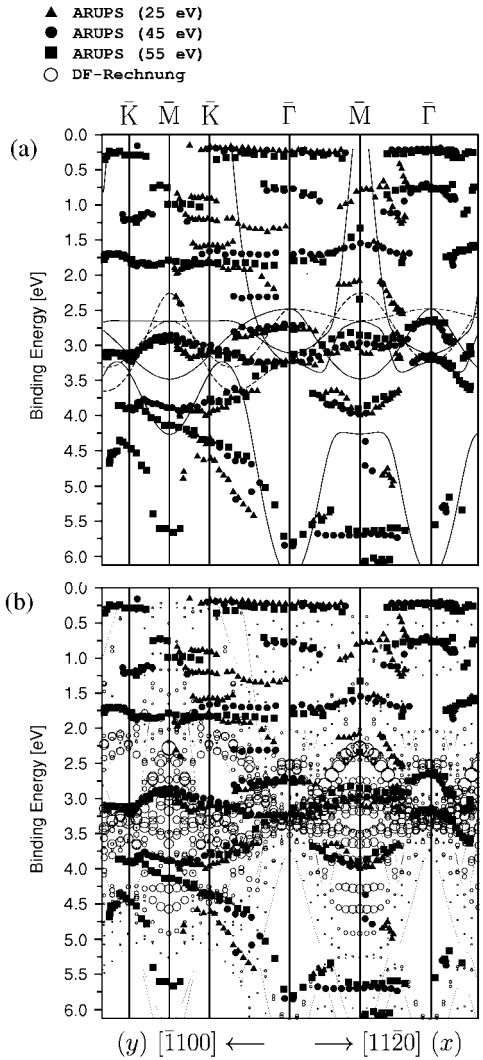


Abbildung 6.15: *Vergleich der experimentell bestimmten zweidimensionalen Bandstruktur einer pseudomorphen Monolage Cu / Ru(0001) mit DF-Rechnungen. (a) ARUPS-Messungen (volle Symbole) und DF-Rechnungen der frei tragenden Kupferschicht mit der Ru(0001)-Gitterkonstante. (b) ARUPS-Messungen (volle Symbole) und DF-Rechnungen (offene Kreise) von 1.0 ML Cu / Ru(0001). Kreisradien als Maß für die Kupferpopulation; zusätzlich sind die Bandlücken der projizierten Ru(0001)-Volumenbandstruktur eingezeichnet.*

ten k-Raum kommt es zu einer starken Kopplung von Ruthenium- und Kupferzuständen. Die Rechnungen ergeben dabei zahlreiche energetisch eng benachbarte Kupferzustände (Abb. 6.14b und 6.15b), die durch Wechselwirkung mit unterschiedlichen Ruthenium-Zuständen entstehen. Aufgrund der Vielzahl von Kupferzuständen ist der Verlauf der Cu 3d-Bänder – im Gegensatz zum System Cu / Ni(111) – häufig schwer zu erkennen. Derart eng benachbarte Zustände können in den ARUPS-Messungen nicht separiert werden[4]. Stattdessen detektiert man einen breiten Peak als Summe der einzelnen Bänder. Beispiele hierfür sind die Zustände bei 2.9 eV und 3.9 eV am $\overline{M}$-Punkt, die jeweils Schwerpunkte von mehreren Kupferbändern darstellen. Für Cu / Ni(111) ist ein charakteristischer Zustand mit dem Minimum bei 4.7 eV am $\overline{M}$-Punkt in $[\bar{1}10]$-Richtung zu sehen (siehe Abb. 6.6b), für Cu / Ru(0001) ist der Zustand nicht zu beobachten; dies bestätigen sowohl die Rechnungen als auch die Messungen. Beim System Cu / Ni(111) verläuft dieses Band entlang einer Grenze der projizierten Nickelbandstruktur. Für Cu / Ru(0001) liegt das Band vollständig im Energiebereich der Rutheniumbänder, und koppelt somit an diese. Die elektronische Dichte des Kupfer-artigen Zustands verteilt sich deshalb auf mehrere Bänder im Bereich zwischen 4.2 eV und 5.3 eV, die experimentell nicht aufzulösen sind. Die in diesem Energiebereich detektierten Zustände können nicht eindeutig zweidimensionalen Bändern zugeordnet werden, da sie jeweils nur bei einer einzigen Anregungsenergie (55 eV) auftreten.

Wie bereits erwähnt, sind nur wenige Kupfer-artige Zustände innerhalb von projizierten Ruthenium-Bandlücken zu finden. Ausnahmen hierzu stellen die kleinen Bereiche zwischen $\overline{\Gamma}$- und $\overline{M}$-Punkt ($[11\bar{2}0]$-Richtung), sowie zwischen $\overline{\Gamma}$- und $\overline{K}$-Punkt ($[\bar{1}100]$-Richtung), dar. Die Bandlücken am $\overline{K}$-Punkt werden lediglich an den Rändern, d. h. bei 2.3 eV, 3.3 eV, und bei 4.4 eV, von Kupfer-artigen Zuständen durchzogen (Abb. 6.14b und 6.15b). Am unteren Rand der projizierten Bandlücke, die sich in der Umgebung des $\overline{\Gamma}$-Punkts befindet, ist in den Rechnungen ein Kupferband mit dem Minimum bei $E_B \sim 6.1$ eV am $\overline{\Gamma}$-Punkt zu sehen. Diesen Zustand findet man auch andeutungsweise als zweidimensionales Band in der experimentell bestimmten Cu / Ru(0001)-Bandstruktur: Am ersten $\overline{\Gamma}$-Punkt ($k_{\|} = 0$) stimmen beispielsweise die Bindungsenergien (5.8 eV) bei den mit 45 eV und 55 eV aufgenommenen ARUPS-Daten überein; bei 25 eV ist der Zustand hier nicht beobachtbar. Es fällt auf, daß dieses Band den DF-Rechnungen zufolge eine vergleichsweise kleine Cu-Population (kleine Kreise) besitzt. Die ARUPS-Daten zeigen allerdings bei hohen Anregungsenergien (55 eV) deutliche Emission im Bereich des ersten $\overline{\Gamma}$-Punkts, d. h. für Emissionswinkel in der Nähe von $\vartheta = 0°$. Lindroos et al. [167] beobachteten durch ARUPS-Messungen an Ru(0001) einen breiten Zustand bei $E_B = 5.6$ eV am $\overline{\Gamma}$-Punkt. In Übereinstimmung mit unseren Daten (s. o.) konnte dieser Peak in normaler Emissionsrichtung ($\vartheta = 0°$) nur bei Photonenanregungsenergien oberhalb 30 eV deutlich beobachtet werden. Lindroos et al. zeigten durch

[4]Die gesamte Linienbreite der Zustände (Analysator und Lebensdauer) kann stets größer als 0.3 eV angenommen werden.

zusätzliche Bandstruktur-Rechnungen, daß sich dieser Zustand aus drei Beiträgen zusammensetzt: ein zweidimensionaler Ruthenium-Oberflächenzustand, sowie zwei direkte Übergänge zwischen Ruthenium-Volumenbändern. Diese Beiträge sind energetisch eng benachbart und können deshalb experimentell nicht separiert werden. Die große Ähnlichkeit des Zustands auf Cu / Ru(0001) mit demjenigen auf Ru(0001) läßt vermuten, daß dieses Band hauptsächlich Ruthenium-Charakter besitzt. Dies erklärt auch die geringe Cu-Population: Die elektronische Dichte dieses zweidimensionalen Zustands konzentriert sich hauptsächlich auf die Rutheniumatome in der zweiten Lage. Es soll hierbei bemerkt werden, daß zweidimensionale Substratartige Zustände ausschließlich innerhalb oder am Rand der projizierten Volumen-Bandlücken möglich sind; außerhalb dieser Bereiche würden solche Zustände an Substratbänder koppeln.

Beim System 1.0 ML Cu / Ni(111) zeigten die ARUPS-Messungen in der Umgebung des $\overline{\Gamma}$-Punkts einen nicht dispergierende Zustand bei 3.75 eV, der in den Rechnungen nicht auftrat und isolierten Kupferatomen auf einer pseudomorphen Monolage zugeordnet wurde (Kap. 6.1). Ein derartiger Zustand fehlt bei 1.0 ML Cu / Ru(0001) vollständig. Dies kann als Hinweis auf die gute Qualität der Kupferschicht angesehen werden: Die Kupferbedeckung auf Ru(0001) scheint nicht größer als 1.0 ML zu sein. Eine zu geringe Kupferbedeckung kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da durch CO-Desorptionsexperimente (siehe Kapitel 4.4) die vollständige Bedeckung der Ruthenium-Oberfläche nachgewiesen wurde. In diesem Zusammenhang soll nochmals erwähnt werden, daß eine pseudomorphe Kupfer-Monolage auf Ru(0001) einfacher zu präparieren ist als auf Ni(111) (siehe Kap. 4).

Schließlich erfolgt eine *Symmetrieanalyse der Bänder* analog zum System Cu / Ni(111) in Kapitel 6.1: Bei Anregung und Detektion entlang $[\overline{1}100]$ existieren keine Symmetrieverbote, da die entlang $[\overline{1}100]$ ausgerichtete yz-Ebene keine Symmetrieebene der hcp(0001)-Oberfläche ist. Deshalb sind alle Cu-artigen Zustände in dieser Richtung beobachtbar. Bei Anregung und Detektion entlang $[11\overline{2}0]$ sind die bezüglich der xz-Symmetrieebene *ungeraden* d_{yz} und d_{xy} Zustände 'Symmetrie-verboten'. Die *geraden* Zustände d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} sind auch in dieser Richtung 'Symmetrie-erlaubt'. Die starke Kopplung der Cu 3d-Zustände mit Ruthenium-Substratbändern ändert prinzipiell nichts an der Anwendbarkeit von Symmetrieauswahlregeln: Da Kopplung nur dann erfolgen kann, wenn Kupfer- und Ruthenium-Bänder die gleiche Symmetrie besitzen, behalten die Cu-Zustände stets ihre Symmetrie bei. Allerdings führt die Vielzahl von Zuständen beim Cu / Ru(0001)-System dazu, daß der Verlauf der Bänder häufig durch die ARUPS-Messungen nicht deutlich wiedergegeben wird (s. o.). So ist beispielsweise der d_{xy}-Zustand in $[11\overline{2}0]$-Richtung verboten, entlang $[\overline{1}100]$ sollte er beobachtbar sein. Die DF-Rechnungen (Abb. 6.14b und 6.15b) zeigen ein intensives Bandmaximum am $\overline{M}$-Punkt bei $E_B = 2.3$ eV. Im Experiment ist dieser Zustand nur ansatzweise und mit geringer Intensität (kleine Symbole) entlang beider Hauptsymmetrierichtungen zu erkennen (Abb. 6.12 und 6.13). Das kleine Signal in der verbotenen $[11\overline{2}0]$-Richtung läßt sich mit der nicht vollständig linearen Polarisation des Synchrotronlichts (80 - 85 %) erklären.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die durch ARUPS-Messungen bestimmten zweidimensionalen Bänder einer Monolage Cu / Ni(111) den pseudomorphen Charakter der Cu-Monolage nachweisen. Die Übereinstimmung der experimentell ermittelten Bandstruktur mit den DF-Rechnungen ist beim System Cu / Ru(0001) nicht so gut ist wie bei Cu / Ni(111). Ursache hierfür ist der *starke Überlapp* der Cu 3d-Zustände mit den dreidimensionalen Ru 4d-Bändern fast über den *gesamten k-Raum* hinweg. Durch die starke elektronische Kopplung mit dem Ruthenium-Substrat entsteht eine Vielzahl von energetisch eng benachbarten Cu-Zuständen, die sich experimentell nicht separieren lassen. Im Gegensatz zu Cu / Ni(111) zeigt die DF-Rechnung des realen Metallschichtsystems Cu / Ru(0001) deshalb große Unterschiede zu einer Kupfer-Monolage ohne Substrat. Die zweidimensionale Bandstruktur des Cu / Ru(0001)-Systems läßt eine im Vergleich zu Cu / Ni(111) deutlich *geringere Dispersionsaufspaltung* der von Kupfer induzierten Bänder erkennen; dies ist eine Folge der starken Expansion der Kupfer-Monolage um 5.9 % auf Ru(0001) – im Gegensatz zur Kontraktion der Kupfer-Monolage um 2.5 % auf Ni(111).

7

Zusammenfassung

Die elektronischen und chemischen Eigenschaften von ultradünnen Metallschichtsystemen wurden beispielhaft für Cu / Ni(111), Ni / Cu(111) und Cu / Ru(0001) untersucht. Bei der Wahl der Materialien war einerseits die Kombination eines reaktiven Übergangsmetalls (Ni, Ru) mit einem weniger reaktiven Münzmetall (Cu) ausschlaggebend *(elektronische Faktoren)*, andererseits sind die unterschiedlichen Gitterkonstanten der Materialien von Bedeutung *(geometrische Faktoren)*. Das Wachstumsverhalten dieser bimetallischen Systeme wurde durch Temperatur Programmierte Desorptionsspektroskopie (TPD) von adsorbiertem CO, sowie Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Diese Untersuchungen ermöglichen ein detailliertes Verständnis des temperaturabhängigen Wachstumsprozesses, wodurch bei allen drei Systemen eine pseudomorphe Monolage präpariert werden konnte. Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) Messungen erlauben die Auftragung der zweidimensionalen Bandstruktur, $E_B(k_{\|})$, entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen. In Kombination mit Dichte-Funktional (DF) Rechnungen, die für Cu / Ni(111) und Cu / Ru(0001) vorliegen, lassen sich daraus wichtige Erkenntnisse zur elektronischen Struktur gewinnen. Die chemischen Eigenschaften der drei Metallschichtsysteme wurden mit Hilfe von Adsorptionsexperimenten analysiert und mit entsprechenden Resultaten auf den reinen Einkristalloberflächen Ni(111), Cu(111) und Ru(0001) verglichen. Dazu wurden TPD- und ARUPS-Messungen des Sondenmoleküls Benzol aufgenommen, die Aussagen über die molekulare Wechselwirkung mit den metallischen Substraten und die Orientierung der Benzolmoleküle zulassen. Im einzelnen erhalten wir folgende Ergebnisse:

Cu / Ni(111): Glatte, pseudomorphe Kupfer-Monolagen lassen sich auf Ni(111) durch Aufdampfen einer 1.0 ML Cu äquivalenten Menge und anschließendes Tempern nach 700 - 800 K präparieren. Bei Temperaturen unterhalb 600 K befindet sich ein nennenswerter Anteil von Kupferatomen im Inneren von *dreidimensionalen Inseln*. Die Konversion von dreidimensionalen in großflächige, *zweidimensionale Inseln* ist bei 800 K nahezu vollständig abgeschlos-

sen. Für Temperaturen oberhalb 800 K zeigt sich die zunehmende Ausbildung einer *Cu-Ni-Legierung*. Dies zeigen übereinstimmend CO TPD- und XPS-Messungen an sukzessive getemperten Kupfermonolagen auf Ni(111). Da aufgrund der Cu-Ni-Legierungsbildung bei hohen Temperaturen keine Cu-TPD Messungen möglich sind, wurde die Cu-Bedeckung durch *Titration* von nachträglich auf die Cu / Ni(111)-Schichten adsorbiertem CO bestimmt: Die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen von CO auf Cu-Inseln ($\sim$ 100 K - 220 K) und von CO auf durch Ni-Atome beeinflußten Adsorptionsplätzen (220 K - 490 K) ermöglichen die Bestimmung der Kupferbedeckung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10 %. Die große Ähnlichkeit der CO und Benzol TPD-Daten von 1.0 ML Cu / Ni(111) im Vergleich zu Cu(111) hinsichtlich der jeweiligen Desorptionstemperaturen zeigt, daß die *chemischen Eigenschaften* einer Monolage Kupfer auf Nickel sehr ähnlich denen der reinen Cu(111)-Oberfläche sind. Bezüglich Ni(111) sind die Desorptionsspektren dagegen zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben. Die Desorption der chemisorbierten Benzolschicht (151 K - 240 K) ist – im Gegensatz zur Ni(111)-Oberfläche – auf Cu / Ni(111) nicht deutlich von der ersten physisorbierten Lage (155 K) oder Benzol-Multilagen getrennt. Bei der thermischen Desorption von Benzol / Cu / Ni(111) wurde keinerlei Dissoziation beobachtet, auf Ni(111) dissoziieren dagegen 39 % der Moleküle. Eine pseudomorphe Monolage Kupfer bewirkt auf Ni(111) somit eine deutliche *Verringerung der Oberflächenreaktivität* und der *Bindungsstärke zu den Adsorbaten CO und Benzol*.

Die Verringerung der Bindungsstärke zu Adsorbaten bestätigen ARUPS-Messungen von Benzol / Cu / Ni(111), die kleine differentielle Verschiebungen von 0.2 – 0.3 eV der an der Substratbindung beteiligten π-Orbitale ($1a_{2u}$, $1e_{1g}$) aufweisen; bei Benzol / Ni(111) beträgt diese Verschiebung 1.4 eV. Die Analyse der ARUPS-Daten des $2a_{1g}$-Orbitals in Normalemission ($\vartheta = 0°$) ergibt, daß die Molekülebene für Benzolbedeckungen bis zu 0.08 ML parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet ist; bei größeren Bedeckungen (0.13 ML) erfolgt eine signifikante Verkippung von Benzolmolekülen als Reaktion auf die repulsiven intermolekularen Wechselwirkungen. Dagegen findet auf Ni(111) in der komprimierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$-Sättigungsschicht (0.14 ML) aufgrund der stärkeren Bindung zum Substrat keine Verkippung der Molekülebene statt. Die detaillierte Untersuchung des $1b_{1u}$- und $1b_{2u}$-Orbitals bei Ausrichtung des elektrischen Feldvektors entlang der beiden Hauptsymmetrierichtungen der fcc(111)-Oberfläche ($[11\bar{2}]$ und $[\bar{1}10]$) läßt auf 1.0 ML Cu / Ni(111) *keine eindeutige azimutale Vorzugsorientierung der flach liegenden chemisorbierten Benzolschichten* auf 1.0 ML Cu / Ni(111) erkennen; für 0.14 ML Benzol / Ni(111) ist eine azimutale Orientierung mit $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie eindeutig nachweisbar. Für die fehlende Vorzugsorientierung auf Cu / Ni(111) bei einer Probentemperatur von 80 K sind wahrscheinlich *dynamische Effekte* verantwortlich: Es ist zu vermuten, daß die verringerte Mobilität der Moleküle bei tiefen Temperaturen ($\leq$ 30 K) zu einer einheitlichen azimutalen Orientierung führen würde. Ein solches Verhalten konnte für Benzol / Cu(111) nachgewiesen werden.

Die experimentell bestimmten *Bandstrukturen* einer Monolage Cu / Ni(111) bestätigen den

pseudomorphen Charakter der Cu-Monolage und lassen sich sehr gut mit Hilfe der DF-Rechnungen erklären. Die Wechselwirkung von Kupfer- und Nickelbändern ist stark vom elektronischen Wellenvektor $k_{\|}$ abhängig. In großen Bereichen des k-Raums zeigen Kupfer- und Nickelbänder eine sehr *schwache Kopplung*. Daher gibt auch die Rechnung des stark vereinfachten Systems einer frei tragenden Cu-Monolage (ohne Substrat) den Verlauf der Bänder an vielen Stellen im $k_{\|}$-Raum sehr gut wieder.

Ni / Cu(111): CO-TPD und Ni $2p_{3/2}$-XPS Messungen von getemperten Kupferschichten zeigen, daß eine pseudomorphe Monolage Ni / Cu(111) durch Aufdampfen einer 1.0 ML Ni äquivalenten Menge und anschließendes Heizen bis 300 K präpariert werden kann *(Ni-terminiert)*. Tempern bis 600 K bewirkt dagegen die Segregation einer Monolage Kupfer an die Oberfläche *(Cu-terminiert)*. XPS Photoelektronenbeugungsuntersuchungen der bis 300 K und der bis 600 K getemperten Nickelschichten bestätigen diese Ergebnisse. Die Nickel-Bedeckung konnte analog zum System Cu / Ni(111) durch CO-Titration mittels O $1s$-XPS Messungen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10 % bestimmt werden. Die Ni-terminierte Oberfläche zeigt sehr hohe *Reaktivität*: Nahezu 100 % der Benzolmoleküle dissoziieren bei der Desorption. Die Cu-terminierte Oberfläche ist hinsichtlich des Temperaturbereichs der Benzoldesorption und der Reaktivität einer Cu(111)-Oberfläche oder 1.0 ML Cu / Ni(111) sehr ähnlich. Die Ni-terminierte Schicht verursacht ebenso große *Bindungsenergieverschiebungen* der π-Orbitale des Benzols wie eine Ni(111)-Oberfläche (1.4 eV), auf der Cu-terminierten Oberfläche ist die Verschiebung von 0.3 eV identisch der auf Cu(111). Aus den ARUPS-Messungen läßt sich eine eindeutige $C_{3v}(\sigma_v)$-Symmetrie der flach liegenden chemisorbierten Benzol-Sättigungsbedeckung auf der Ni-terminierten Schicht bestimmen. Diese *Orientierung* entspricht derjenigen von Benzol auf Cu(111), Benzol auf Ru(0001) und 'verdünnten' Benzolschichten auf Ni(111). Gegenüber der komprimierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°$ Benzol-Sättigungsbedeckung auf Ni(111) sind die Moleküle um 30° verdreht; für diesen *Orientierungswechsel* kann die im Vergleich zur Ni(111)-Oberfläche um 2.5 % expandierte Ni-Monolage verantwortlich sein (geometrischer Effekt). Die Benzol-Sättigungsbedeckung auf der Cu-terminierten Schicht läßt dagegen keine azimutale Vorzugsorientierung bei 80 K erkennen. Die experimentell bestimmte *Bandstruktur* der Ni-terminierten Schicht zeigt nur wenige zweidimensionale Strukturen im Bereich starker Ni 3d-Emission. Die Cu-terminierte Schicht läßt keine eindeutig zweidimensionalen Cu-Bandstrukturen erkennen, da die elektronischen Zustände der segregierten Kupferschicht mit den Cu 3d-Bändern des Cu(111)-Kristalls wechselwirken.

Cu / Ru(0001): Pseudomorphe Cu-Monolagen auf Ru(0001) wurden durch Aufdampfen von ca. 3 ML Cu bei 900 K und anschließendes Tempern bis 1150 K präpariert. Da Heizen von Cu / Ru(0001)-Schichten zur thermischen Desorption von Kupfer und nicht – wie bei Cu-Ni-Systemen – zur Legierungsbildung führt, kann die aufgedampfte Kupfermenge nachträglich durch Cu-TPD Spektren bestimmt werden. Die *deutliche Verschiebung der maximalen Desorptionstemperaturen* von CO und Benzol um +70 K bzw. +100 K im Vergleich zu Cu(111)

zeigt den starken Einfluß des Ru-Substrats auf die chemischen Eigenschaften der Cu-Monolage. Dies bestätigen auch die *starken Bindungsenergieverschiebungen* der Benzol-π-Orbitale ($1a_{2u}$ und $1e_{1g}$) von 1.0 eV und 1.2 eV, die nur um 0.2 eV geringer sind als auf Ru(0001). Auf Cu / Ru(0001) wurde *keine Benzoldissoziation* beobachtet, im Gegensatz zu annähernd 100 % auf Ru(0001). ARUPS-Messungen zeigen eine *einheitliche Adsorptionsgeometrie* der flach liegenden chemisorbierten Benzolmoleküle auf 1.0 ML Cu / Ru(0001) entsprechend einer $C_{3v}(\sigma_d)$-Symmetrie. Die Moleküle sind im Vergleich zu Benzol / Ru(0001) um 30° verdreht; eventuell erfolgt in Analogie zu Benzol / Ni(111) der *Orientierungswechsel* von $C_{3v}(\sigma_v)$ nach $C_{3v}(\sigma_d)$ bei hohen Benzolbedeckungen aufgrund der intermolekularen Repulsion.

Der pseudomorphe Charakter der Cu-Monolage auf Ru(0001) läßt sich durch die experimentell bestimmte zweidimensionale *Bandstruktur* nachweisen. Die Dispersionsaufspaltung der von Kupfer induzierten Bänder ist deutlich geringer als bei Cu / Ni(111); dies ist eine Folge der starken Expansion der Kupfer-Monolage um 5.9 % auf Ru(0001) – im Gegensatz zur Kontraktion der Kupfer-Monolage um 2.5 % auf Ni(111). Wegen der starken Wechselwirkung der Cu 3d-Zustände mit den dreidimensionalen Ru 4d-Bändern im gesamten k-Raum ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und DF-Rechnungen scheinbar nicht so gut ist wie beim System Cu / Ni(111): Die starke *elektronische Kopplung* mit dem Ruthenium-Substrat verursacht eine Vielzahl von energetisch eng benachbarten Cu-Zuständen, die sich experimentell nicht separieren lassen.

Insgesamt zeigt der Vergleich von Cu / Ru(0001) mit Cu / Ni(111), daß der Einfluß der Ru(0001)-Substratunterlage auf die chemischen Eigenschaften der Cu-Monolage deutlich stärker als der von Ni(111) ist. Ursachen hierfür sind die stärkere Kopplung zwischen Kupfer- und Ruthenium-Zuständen (*elektronischer Faktor*), sowie die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Ni(111) und Ru(0001), die zur Kontraktion bzw. Expansion der pseudomorphen Cu-Monolagen führen (*geometrischer Faktor*).

Literaturverzeichnis

[1] J. A. RODRIGUEZ UND D. W. GOODMAN, *Science* **257**, 897 (1992).

[2] J. A. RODRIGUEZ, R. A. CAMPBELL UND D. W. GOODMAN, *Surf. Sci.* **307-309**, 377 (1994).

[3] B. HAMMER UND J. K. NØRSKOV, *Surf. Sci.* **343**, 211 (1995).

[4] A. RUBAN, B. HAMMER, P. STOLTZE, H. L. SKRIVER UND J. K. NØRSKOV, *J. Mol. Cat. A* **115**, 421 (1997).

[5] M. HENZLER UND W. GÖPEL, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart (1991).

[6] D. P. WOODRUFF UND T. A. DELCHAR, *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press, Cambridge u.a. (1990).

[7] S. HÜFNER, *Photoelectron Spectroscopy*. Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin (1996).

[8] E. W. PLUMMER UND W. EBERHARDT, *Advances in Chem. Phys.* **49**, 533 (1982).

[9] H. P. STEINRÜCK, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6465 (1996).

[10] F. ENGELKE, *Aufbau der Moleküle*. Teubner Studienbücher, Teubner, Stuttgart (1985).

[11] A. VINCENT, *Molecular Symmetry and Group Theory*. John Wiley & Sons, London (1977).

[12] J. M. HOLLAS, *Die Symmetrie von Molekülen*. de Gruyter, Berlin (1975).

[13] F. SCHWABL, *Quantenmechanik*. Springer, Berlin (1992).

[14] J. W. F. EGELHOFF, *Surf. Sci. Rep.* **6**, 253 (1987).

[15] C. S. FADLEY, *Surf. Sci. Rep.* **19**, 231 (1993).

[16] M. T. KIEF UND J. W. F. EGELHOFF, *Phys. Rev. B* **47**(16), 10785 (1993).

[17] M. T. KIEF UND J. W. F. EGELHOFF, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**(4(II)), 1661 (1993).

[18] B. HERNNÄS, M. KAROLEWSKI, H. TILLBORG, A. NILSSON UND N. MÅRTENSSON, *Surf. Sci.* **302**, 64 (1994).

[19] H. SCHLICHTING, *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsorptions -, Desorptionskinetik, Epitaxie und Ordnung von Edelgasschichten auf Ru(001).* Dissertation, Technische Universität München (1990).

[20] M. A. VAN HOVE, W. H. WEINBERG UND C.-M. CHAN, *Low-Energy Electron Diffraction.* Springer Verlag, Berlin / Heidelberg (1986).

[21] PARR UND YANG, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules.* Oxford University Press, New York (1989).

[22] R. M. DREIZLER UND E. K. U. GROSS, *Density Functional Theory.* Springer Verlag, Berlin (1990).

[23] W. HUBER, H. P. STEINRÜCK, T. PACHE UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **103**, 103 (1989).

[24] P. ZEBISCH, *Möglichkeiten und Grenzen der elektronenspektroskopischen Untersuchung von Adsorbaten auf (100)-Übergangsmetalloberflächen unter Verwendung von Synchrotronstrahlung.* Dissertation, Technische Universität München (1995).

[25] T. BORNEMANN, *Winkelaufgelöste Photoemissionsuntersuchungen an dreiatomigen Adsorbaten auf reinen oder vorbelegten Ni(111) Oberflächen.* Dissertation, Technische Universität München (1991).

[26] M. WEINELT, *Bandstruktur und elektronische Eigenschaften von ausgewählten Adsorbatsystemen.* Dissertation, Technische Universität München (1994).

[27] H. A. ENGELHARDT, A. ZARTNER UND D. MENZEL, *Rev. Sci. Instrum.* Seite 1161 (1981).

[28] H. A. ENGELHARDT, W. BÄCK, D. MENZEL UND H. LIEBL, *Rev. Sci. Instrum.* Seite 835 (1981).

[29] G. MICHALK, *Mechanismen der inelastischen Streuung von Elektronen an Oberflächen, untersucht mit winkelaufgelöster Energieverlustspektroskopie.* Dissertation, Technische Universität München (1987).

[30] W. HUBER, *Elektronenspektroskopische Untersuchung von zyklischen Kohlenwasserstoffen auf Nickeloberflächen mit Synchrotronstrahlung.* Dissertation, Technische Universität München (1991).

[31] DIVERSE AUTOREN, *BESSY Jahresbericht 1987*. BESSY GmbH, Berlin (1987).

[32] J. D. JACKSON, *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, Berlin (1982).

[33] K. WILLE, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. Teubner Studienbücher, Teubner, Stuttgart (1992).

[34] W. SKLAREK, *Untersuchungen zum Wachstum ultradünner Metallfilme auf Schichten kleiner Moleküle*. Dissertation, Universität Würzburg (1999).

[35] J. SCHULER, *Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie am System CO/Ni(111)*. Diplomarbeit, Universität Würzburg (1996).

[36] P. FEULNER UND D. MENZEL, *J. Vac. Sci. Technol.* Seiten 662–663 (1980).

[37] C. ARGILE UND G. E. RHEAD, *Surface Science Reports* **10**, 277 (1990).

[38] G. SCOLES, *Atomic and Molecular Beam Methods*. Oxford University Press, Oxford (1988).

[39] F. MAIER, S. KNEITZ, H. KOSCHEL UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **377-379**, 1101 (1997).

[40] S. KNEITZ UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **440**, 307 (1999).

[41] S. YANG, M. YU, G. MEIGS, X. H. FENG UND E. GARFUNKEL, *Surf. Sci.* **205**, L777 (1988).

[42] X. H. FENG, M. R. YU, S. YANG, G. MEIGS UND E. GARFUNKEL, *J. Chem. Phys.* **90**(12), 7516 (1989).

[43] E. GARFUNKEL, M. YU, S. YANG UND X. FENG, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**(3), 1579 (1989).

[44] S. P. TEAR UND K. RÖLL, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 5521 (1982).

[45] W. KIRSTEIN, B. KRÜGER UND F. THIEME, *Surf. Sci.* **176**, 505 (1986).

[46] Y.-R. TZENG, H. TSE WU, K.-D. SHIANG UND T. T. TSONG, *Phys. Rev. B* **48**(8), 5549 (1993).

[47] K. H. FRANK, R. DUDDE UND H. J. SAGNER, *Phys. Rev.* **B 39**(2), 940 (1989).

[48] J. ZHANG, Z.-L. HAN, S. VARMA UND B. P. TONNER, *Surf. Sci.* **298**, 351 (1993).

[49] F. HUANG, M. T. KIEF, G. J. MANKEY UND R. F. WILLIS, *Phys. Rev. B* **49**(6), 3962 (1994).

[50] D. W. GIDLEY, *Phys. Rev. Lett.* **62**(7), 811 (1989).

[51] W. WULFHEKEL, I. BECKMANN, N. N. LIPKIN, G. ROSENFELD, B. POELSEMA UND G. COMSA, *Appl. Phys. Lett.* **69**(23), 3492 (1996).

[52] W. WULFHEKEL, I. BECKMANN, G. ROSENFELD, B. POELSEMA UND G. COMSA, *Surf. Sci.* **395**, 168 (1998).

[53] C. A. BALLENTINE, R. L. FINK, J. ARAYA-POCHET UND J. L. ERSKINE, *Phys. Rev.* **B 41**(4), 2631 (1990).

[54] L. Z. MEZEY UND J. GIBER, *Jap. J. Appl. Phys.* **21**(11), 1569 (1982).

[55] A. R. MIEDEMA UND J. W. F. DORLEIJN, *Surf. Sci.* **95**, 447 (1980).

[56] I. ABBATI, L. BRAICOVICH, A. FASANA, P. PICCO UND G. ROSSI, *Phys. Stat. Sol. B* **101**, K7 (1980).

[57] E. J. MITTEMEYER, R. DELHEZ, R. VAN ROOIJEN UND W. HOYER, *J. Cryst. Growth* **36**, 249 (1976).

[58] C. M. A. M. MESTERS, G. WERMER, O. L. J. GIJZEMAN UND J. W. GEUS, *Surf. Sci.* **135**, 196 (1983).

[59] T. J. RAEKER UND A. E. DEPRISTO, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**(4), 2396 (1992).

[60] D. A. STEIGERWALD UND J. W. F. EGELHOFF, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**(3), 1995 (1988).

[61] A. H. HANER, P. N. ROSS, U. BARDI UND A. ATREI, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**(4), 2718 (1992).

[62] G. HELD, W. SKLAREK, M. MAYAN UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **402-404**, 322 (1998).

[63] G. HELD, J. SCHULER, W. SKLAREK UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **398**, 154 (1998).

[64] A. M. BRADSHAW, *Surf. Sci.* **331-333**, 978 (1995).

[65] I. BÖNICKE, W. KIRSTEIN, S. SPINZIG UND F. THIEME, *Surf. Sci.* **313**, 231 (1994).

[66] P. HOLLINS UND J. PRITCHARD, *Surf. Sci.* **99**, L299 (1980).

[67] S. KNEITZ, *Adsorptions- und Streumessungen von CO an ultradünnen Metallschichtsystemen mittels eines Überschalldüsen-Molekularstrahls*. Dissertation, Universität Würzburg (1998).

[68] C. HARENDT, J. GOSCHNICK UND W. HIRSCHWALD, *Surf. Sci.* **152/153**, 453 (1985).

[69] D. P. WOODRUFF, B. E. HAYDEN, K. PRINCE UND A. M. BRADSHAW, *Surf. Sci.* **123**, 397 (1982).

[70] F. CHEHAB, W. KIRSTEIN, B. NICKEL, H. PETERS UND F. THIEME, *Vakuumtech.* **32**, 109 (1983).

[71] S. TANUMA, C. J. POWELL UND D. R. PENN, *Surf. Int. Anal.* **17**, 911 (1991).

[72] R. L. SCHWOEBEL UND E. J. SHIMPSEY, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).

[73] G. EHRLICH UND F. G. HUDDA, *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1965).

[74] E. UMBACH, *Surf. Sci.* **117**, 482 (1982).

[75] M. XI, M. X. YANG, S. K. JO, B. E. BENT UND P. STEVENS, *J. Chem. Phys.* **101**(10), 9122 (1994).

[76] J. R. LOMAS, C. J. BADDELEY, M. S. TIKHOV UND R. M. LAMBERT, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 591 (1996).

[77] S. J. STRANICK, M. M. KAMNA UND P. S. WEISS, *Surf. Sci.* **338**, 41 (1995).

[78] J. R. LOMAS UND G. PACCHIONI, *Surf. Sci.* **365**, 297 (1996).

[79] C. D. STANNERS, P. S. CREMER, D. E. WILK, Y. R. SHEN UND G. A. SOMORJAI, *Surf. Sci.* **334**, 95 (1995).

[80] U. GRADMANN, *Ann. Phys., Lpz* **17**, 91 (1966).

[81] C. A. HAQUE UND H. E. FARNSWORTH, *Surf. Sci.* **4**, 195 (1966).

[82] A. RAMPE, Persönliche Mitteilung (1997).

[83] H. KOSCHEL, G. HELD UND H.-P. STEINRÜCK, *accepted by Surf. Sci.* (2000).

[84] F. HOFFMANN UND J. PAUL, *J. Chem. Phys.* **86**, 2990 (1987).

[85] F. HOFFMANN UND J. PAUL, *J. Chem. Phys.* **87**, 1857 (1987).

[86] J. PAUL UND F. HOFFMANN, *Surf. Sci.* **172**, 151 (1986).

[87] C. H. F. PEDEN, D. W. GOODMAN, J. E. HOUSTON UND J. J. T. YATES, *Surf. Sci.* **194**, 92 (1988).

[88] D. W. GOODMAN, J. T. YATES UND C. H. F. PEDEN, *Surf. Sci.* **164**, 417 (1981).

[89] J. E. HOUSTON, C. H. F. PEDEN, D. S. BLARI UND D. W. GOODMAN, *Surf. Sci.* **167**, 427 (1986).

[90] J. E. HOUSTON, C. H. F. PEDEN, P. J. FEIBELMAN UND D. R. HAMANN, *Surf. Sci.* **192**, 457 (1987).

[91] C. H. F. PEDEN UND D. W. GOODMAN, *J. Catal.* **100**, 520 (1986).

[92] J. T. YATES, C. H. F. PEDEN UND D. W. GOODMAN, *J. Catal.* **94**, 576 (1985).

[93] J. A. RODRIGUEZ, R. A. CAMPBELL UND D. W. GOODMAN, *J. Phys. Chem.* **95**, 2477 (1991).

[94] G. O. PÖTSCHKE, J. SCHRÖDER, C. GÜNTHER, R. Q. HWANG UND R. J. BEHM, *Surf. Sci* **251/252**, 592 (1991).

[95] G. O. PÖTSCHKE UND R. J. BEHM, *Phys. Rev. B* **44**, 1442 (1991).

[96] G. ROCKER, H. TOCHIHARA, R. M. MARTIN UND H. METIU, *Surf. Sci.* **181**, 509 (1987).

[97] K. CHRISTMANN, G. ERTL UND H. SHIMIZU, *J. Catal.* **61**, 247 (1980).

[98] C. GÜNTHER, J. VRIJMOETH, R. Q. HWANG UND R. J. BEHM, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 754 (1995).

[99] C. PARK, E. BAUER UND H. POPPA, *Surf. Sci.* **187**, 86 (1987).

[100] J. GEMEINHARDT, *Molekularstrahluntersuchungen von Metallschichtsystemen.* Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998).

[101] F. MAIER, *Entwicklung einer einfachen Helium-Streueinheit zur Oberflächencharakterisierung – Aufbau und erste Untersuchungen an einer Ru(001) Oberfläche.* Diplomarbeit, Universität Würzburg (1996).

[102] C. T. CAMPBELL, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 775 (1990).

[103] H. PFNÜR, P. FEULNER UND D. MENZEL, *J. Chem. Phys.* **79**, 4613 (1983).

[104] K.-H. FRANK, R. DUDDE UND E. E. KOCH, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 83 (1986).

[105] L. TRIGUERO, L. M. PETTERSON, B. MINAEV UND H. ÅGREN, *J. Chem. Phys.* **108**, 1193 (1998).

[106] O. SCHAFF, V. FERNANDEZ, P. HOFMANN, K.-M. SCHINDLER, A. THEOBALD, V. FRITZSCHE, A. M. BRADSHAW, R. DAVIS UND D. P. WOODRUFF, *Surf. Sci.* **348**, 89 (1996).

[107] H.-P. STEINRÜCK, W. HUBER, T. PACHE UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **218**, 293 (1989).

[108] W. HUBER, H.-P. STEINRÜCK, T. PACHE UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **217**, 103 (1989).

[109] W. HUBER, P. ZEBISCH, T. BORNEMANN UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **258**, 16 (1991).

[110] P. ZEBISCH, W. HUBER UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **244**, 185 (1991).

[111] H. P. STEINRÜCK, P. HEIMANN, W. HUBER, P. JAKOB, T. PACHE UND D. MENZEL, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **52**, 91 (1990).

[112] S. LEHWALD, H. IBACH UND J. E. DEMUTH, *Surf. Sci.* **78**, 577 (1978).

[113] A. K. MYERS, G. R. SCHORFS UND J. B. BENZIGER, *J. Phys. Chem.* **91**, 2230 (1987).

[114] G. HELD, M. P. BESSENT, S. TITMUSS UND D. A. KING, *J. Chem. Phys.* **105**(24), 11305 (1996).

[115] J. C. BERTOLINI, G. DALMAI-IMELIK UND J. ROUSSEAU, *Surf. Sci.* **67**, 478 (1977).

[116] J. C. BERTOLINI, J. MASSARDIER UND B. TARDY, *J. Chimie Phys.* **78**, 940 (1981).

[117] A. OUHLAL, A. SELMANI UND A. YELON, *1995* **243**, 269 (Chem. Phys. Lett.).

[118] A. B. ANDERSON, M. R. M. DEVITT UND F. L. URBACH, *Surf. Sci.* **146**, 80 (1984).

[119] M. STICHLER, P. ZEBISCH, M. WEINELT UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **348**, 370 (1996).

[120] M. FALLAVIER, M. BENMANSOUR UND J. P. THOMAS, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **45**, 130 (1990).

[121] P. JAKOB UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **201**, 503 (1988).

[122] C. STELLWAG, G. HELD UND D. MENZEL, *Surf. Sci. Lett.* **325**, L379 (1995).

[123] P. JAKOB UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **220**, 70 (1989).

[124] P. JAKOB UND D. MENZEL, *J. Chem. Phys.* **105**(8), 3838 (1996).

[125] H. KOSCHEL, G. HELD, P. TRISCHBERGER, W. WIDDRA UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **437**, 125 (1999).

[126] J. E. DEMUTH UND D. E. EASTMAN, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1123 (1974).

[127] J. E. DEMUTH UND D. E. EASTMAN, *Phys. Rev.* **B 13**, 1523 (1976).

[128] P. A. HEIMANN, P. JAKOB, T. PACHE, H.-P. STEINRÜCK UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **210**, 282 (1989).

[129] W. BRAUN, *Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von Benzol auf Ru(001) mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED)*. Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998).

[130] C. STELLWAG, *Strukturbestimmung geordneter Benzolschichten auf Ru(001) mit LEED*. Diplomarbeit, Technische Universität München (1994).

[131] A. WINKLER UND K. D. RENDULIC, *Surf. Sci.* **118**, 19 (1982).

[132] F. GREUTER, I. STRATHY UND E. W. PLUMMER, *Phys. Rev. B* **33**, 736 (1985).

[133] P. M. BLASS, S. AKHTER UND J. M. WHITE, *Surf. Sci.* **191**, 406 (1987).

[134] A. C. LIU UND C. M. FRIEND, *J. Chem. Phys.* **89**, 4396 (1988).

[135] W. L. JØRGENSEN UND L. SALEM, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*. Academic Press, New York (1973).

[136] J. EIDING, W. DOMCKE, W. HUBER UND H.-P. STEINRÜCK, *Chem. Phys. Letters* **190**, 133 (1991).

[137] M. NEUMANN, J. U. MACK, E. BERTEL UND F. P. NETZER, *Surf. Sci.* **155**, 629 (1985).

[138] H. KÖPPEL, L. S. CEDERBAUM UND W. DOMCKE, *J. Chem. Phys.* **89**, 2023 (1988).

[139] W. BRAUN, G. HELD, C. STELLWAG, D. MENZEL UND H.-P. STEINRÜCK, *Coverage dependent structure of benzene on Ru(0001)*. to be published.

[140] P. BLAHA, K. SCHWARZ, P. DUFEK UND R. AUGUSTYN, *WIEN95* Seite Technical Univ. of Vienna (1995).

[141] P. BLAHA, K. SCHWARZ, P. SORANTIN UND S. B. TRICKEY, *Comput. Phys. Comm.* **59**, 399 (1990).

[142] A. GOLDMANN, V. DOSE UND G. BORSTEL, *Phys. Rev. B* **32**, 1971 (1985).

[143] F. J. HIMPSEL, J. A. KNAPP UND D. E. EASTMAN, *Phys. Rev. B* **19**, 2919 (1979).

[144] J. BRAUN, G. BORSTEL UND W. NOLTING, *Phys. Rev. B* **46**, 3510 (1992).

[145] V. N. STROKOV UND S. A. KOMOLOV, *Phys. Stat. Sol. B* **167**, 605 (1991).

[146] K.-P. K. NAD W. SCHMITT UND G. GUNTHERODT, *Phys. Rev. B* **42**, 10696 (1990).

[147] A. P. SHAPIRO, A. L. WACHS, T. MILLER UND T.-C. CHIANG, *Solid State Commun.* **55**, 1101 (1985).

[148] D. E. EASTMAN, F. J. HIMPSEL UND J. A. KNAPP, *J. Appl. Phys.* **50**, 1950 (1979).

[149] D. E. EASTMAN, F. J. HIMPSEL UND J. A. KNAPP, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 95 (1980).

[150] D. E. EASTMAN, F. J. HIMPSEL UND J. A. KNAPP, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1514 (1978).

[151] N. V. SMITH UND S. CHIANG, *Phys. Rev. B* **19**, 5013 (1979).

[152] T. GREBER, T. J. KREUTZ UND J. OSTERWALDER, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4465 (1997).

[153] S. PRAKASH UND S. K. JOSHI, *Phys. Rev. B* **2**, 915 (1970).

[154] J. A. KNAPP, F. J. HIMPSEL UND D. E. EASTMAN, *Phys. Rev. B* **19**, 4952 (1979).

[155] A. GERLACH, R. MATZDORF UND A. GOLDMANN, *Phys. Rev. B* **58**(16), 10969 (1998).

[156] I. BARTOS, A. BARBIERI, M. A. VAN HOVE, W. F. CHUNG, Q. CAI UND M. S. ALTMAN, *Phys. Stat. Sol. A* **163**(2), 455 (1997).

[157] V. N. STROCOV, H. I. STARNBERG UND P. O. NILSSON, *Phys. Rev. B* **56**(4), 1717 (1997).

[158] I. BARTOS, M. A. VAN HOVE UND M. S. ALTMAN, *Surf. Sci.* **352-354**, 660 (1996).

[159] S. C. WU, H. LI, Y. S. LI, D. TIAN UND F. JONA, *Phys. Rev. B* **44**(24), 13308 (1991).

[160] U. BIRKENHEUER, N. RÖSCH, S. B. TRICKEY UND J. NOFFKE, *Z. Phys. B* **83**(2), 267 (1991).

[161] L. WALLDÉN, *Sol. Stat. Comm.* **59**(4), 205 (1986).

[162] R. COURTHS, S. HÜFNER UND H. SCHULZ, *Z. Phys. B* **21**(10), 4331 (1979).

[163] R. COURTHS, B. CORD UND H. W. S. HÜFNER, *Physica Scripta* **T4**, 144 (1983).

[164] R. COURTHS, H. WERN, U. HAU, B. CORD, V. BACHELIER UND S. HÜFNER, *J. Phys. F* **14**(6), 1559 (1984).

[165] N. V. SMITH, *Phys. Rev. B* **21**(10), 4331 (1980).

[166] P. HEIMANN, J. HERMANSON, H. MIOSGA UND H. NEDDERMEYER, *Surf. Sci* **85**(2), 263 (1979).

[167] M. LINDROOS, P. HOFMANN UND D. MENZEL, *Phys. Rev. B* **33**(10), 6798 (1986).

[168] M. LINDROOS, H. PFNÜR UND D. MENZEL, *Phys. Rev. B* **33**(10), 6684 (1986).

[169] J. E. HOUSTON, C. H. F. PEDEN, P. J. FEIBELMAN UND D. R. HAMANN, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 375 (1986).

[170] U. BIRKENHEUER, *Aussagen über Adsorptionsplätze mittels DF-Rechnungen*. nicht veröffentlichte Ergebnisse von U. Birkenheuer.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück gilt mein besonderer Dank für die freundliche Aufnahme in seiner Würzburger Arbeitsgruppe und die gewissenhafte Betreuung meiner Doktorarbeit; zahlreiche fachliche Diskussionen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ebenso möchte ich ihm für die Möglichkeit danken, daß ich einen Großteil meiner Messungen an der Berliner Großforschungseinrichtung BESSY durchführen durfte.

Die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Steinrück waren sehr angenehme und jederzeit hilfsbereite Kollegen, viele davon auch gute Freunde. Deshalb möchte ich mich ganz besonders bei Helmut Dröge, Stefan Kneitz, Werner Sklarek, Dr. Georg Held, Mario Nagelstraßer, Detlef Eich und Christian Ammon bedanken. Die Zusammenarbeit hat sehr viel Freude gemacht. Durch den häufigen Austausch innerhalb der Arbeitsgruppe wurden immer wieder wertvolle Anregungen weitergegeben.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. E. Umbach und seiner Arbeitsgruppe für die stets angenehme Atmosphäre am Lehrstuhl EP2 bedanken, zu der auch die Sekretärinnen Hiltrud Eaton und Liselotte Reichert beitrugen. Bei Frau M. Lukacs möchte ich mich für die aufwendige Präparation der Kupferkristalle bedanken, bei den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt für die Anfertigung diverser Probenhalter. Großen Dank schulde ich auch allen Betreuern des EP2-Computernetzes. Beispielhaft möchte ich dabei Werner Sklarek und Christian Buchberger nennen, deren spontane Hilfsbereitschaft bei allen Fragen und Problemen weit über deren 'Pflichten' hinausging.

Die Synchrotronmessungen bei BESSY waren nur durch die enge Zusammenarbeit mit der TU München möglich. Prof. Dr. D. Menzel und Dr. Wolf Widdra gilt der Dank für die Bereitstellung ihrer Apparatur zu insgesamt sieben Messzeiten. Bei Peter Trischberger und Andreas Fink möchte ich mich ganz besonders für die sehr angenehme und unterhaltsame Zusammenarbeit bedanken. Vom BESSY-Team möchte ich Matthias Mast nennen, der bei Beamline-Problemen stets helfend zur Stelle war.

Dr. Uwe Birkenheuer von der TU München führte die DF-Rechnungen durch und lieferte damit einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Bandstrukturen.

Herrn Prof. Dr. W. Faschinger danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Meinen Eltern möchte ich ganz besonders dafür danken, daß sie mir durch ihre große Unterstützung meine Ausbildung ermöglicht haben.

Bei Kerstin bedanke ich mich für die Bestätigung, daß es auch noch wichtigeres im Leben gibt als eine Promotion.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	:	Koschel
Vorname	:	Herbert
Geburtsdatum	:	04.11.1967
Geburtsort	:	München
Familienstand	:	ledig

Schulbildung:

1974-1978	:	Grundschule Gröbenzell
1978-1987	:	Gymnasium Olching
Mai 1987	:	Abitur

Studium:

1987-1993	:	Physikstudium an der Technischen Universität München
1993-1994	:	Diplomarbeit am Institut für Oberflächenphysik E20 der Technischen Universität München. Thema: *Planung einer Molekularstrahlapparatur*

Promotion:

1995-1999	:	Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg