

**Wasseradsorptionsstrukturen
auf Ru(0001) und vizinalen
Rutheniumoberflächen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Wolfgang Hoffmann

aus Borghorst
(Kreis Steinfurt)

**Hamburg
1999**

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. C. Benndorf
Prof. Dr. R. Anton

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. C. Benndorf
Prof. Dr. R. Johnson

Datum der Disputation: 24.11.1999

Sprecher des
Fachbereichs Physik und
Vorsitzender des
Promotionsausschusses: Prof. Dr. Friedrich-Wilhelm Büber

Danksagungen

Zunächst einmal möchte ich mich bei all Denen bedanken, die durch Ihre direkte oder indirekte Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. Carsten Benndorf, der diese Arbeit angeregt hat, betreute und mir deren Durchführung in seiner Arbeitsgruppe ermöglichte. Besonders bedanken möchte ich mich für sein Vertrauen und die Möglichkeit zur Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen, zum wissenschaftlichen Erfahrungsaustausch.

Herrn Frank Bürli danke ich für seine stets schnellen, flexiblen und dabei auch noch perfekten elektronischen Problemlösungen. Auch bei apparativen Problemen gab er mir tatkräftige Unterstützung. Ebenfalls danken möchte ich der Feinmechanischen Werkstatt, dessen Leiter Herrn Ruth und Herrn Vogt.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Wolfram Luithardt, für die Entwicklung einer Meßsoftware und deren anschließende Optimierung, auch über große geographische Entfernungen hinweg.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des AK Benndorf danke ich für Ihre stete Hilfsbereitschaft und ganz besonders für das sehr angenehme Arbeitsklima.

Für die lektoralen Tätigkeiten danke ich meiner Freundin Monika Müller.

Nicht zuletzt danken möchte ich der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' für die finanzielle Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

zur Oberflächenforschung ...

*Ernsthaftigkeit ist die einzige Zuflucht der Oberflächlichen. (**Oscar Wilde**)*

*Die Oberflächlichen unseres Arbeitskreises waren nie „ernsthaft“ oberflächlich. (**der Autor**)*

Übersicht

Es wurde der strukturelle Einfluß vizinaler Ru(0001)-Oberflächen auf die Desorptions- bzw. Adsorptionskinetik von Wasseradsorptionsstrukturen untersucht. Glatte Ru(0001)-Oberflächen zeigen als einzige ein unterschiedliches Verhalten in den H₂O- und D₂O-Desorptionsspektren - bezeichnet als Isotopie-Effekt. In Übereinstimmung mit anderen Autoren wurden auf Ru(0001) die drei Desorptionszustände C, A₂ und A₁ (C, 155 K / A₂, 190 K / A₁, 212 K) beobachtet. Der Isotopie-Effekt für D₂O auf Ru(0001) ist durch den fehlenden A₁-Zustand gekennzeichnet. Zur Bestimmung der Kinetik von H₂O und D₂O wurden isotherme Desorptionsmessungen mittels $\Delta\phi$ durchgeführt. Weder für D₂O noch für H₂O konnte die Desorption des A₂-Zustandes mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden. Speziell für den A₂-Zustand des H₂O wurde lediglich zu Beginn der Desorption eine Kinetik erster Ordnung beobachtet, gefolgt von einer starken Abweichung, die sich durch eine Avrami-Kinetik beschreiben läßt. Zum Vergleich wurden gestufte Rutheniumoberflächen herangezogen und $\Delta\phi$ - mit ergänzenden ARUPS-Messungen für H₂O- und D₂O-Adsorption durchgeführt. Ferner wurden LEED-Struktur-Rechnungen der reinen hcp(0001)-Oberflächen durch Verwendung eines Kugelwellenansatzes unter Bedingungen der Einfachstreuung durchgeführt. Im Experiment zeigen die gestuften Ru(0001)-Oberflächen eine Dreifachaufspaltung der Substratspots, hervorgerufen durch die alternierende Terrassenweite mit unterschiedlichen atomaren Anordnungen an den Stufen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der durchgeführten Rechnungen. Betrachtet man die Adsorptionsphänomene der niedrig indiziert gestuften Oberflächen, so zeigen die Beugungsbilder keine geordneten Wasserstrukturen. Höher indizierte Oberflächen hingegen erlauben die Bildung geordneter Wasserüberstrukturen wie auf glatten Ru(0001)-Oberflächen beobachtet wurde.

INHALT

1	Einleitung	(2505 KB/pdf)	1
1.1	Eigenschaften des Wassers		3
1.2	Eigenschaften des Rutheniums		7
2	Apparativer Aufbau und experimentelle Methodik	(6006 KB/pdf)	9
2.1	RIBER-System		10
2.2	ARUPS-System		13
2.3	Physikalische Grundlagen der Meßmethoden		18
2.3.1	Elektronenspektroskopie		18
2.3.2	Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)		19
2.3.3	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)		24
2.3.4	Beugung langsamer Elektronen (LEED)		28
2.3.5	Austrittsarbeitsmessungen ($\Delta\phi$)		31
2.3.6	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)		35
2.4	Präparation und Geometrie vizinaler Ru(0001)-Oberflächen		39
2.4.1	Hcp-Kristallsystem des Rutheniums		40
2.4.2	Methoden zur Charakterisierung der Symmetrie		41
2.4.3	Geometrie der vizinalen Oberflächen		45
2.4.4	In situ-Präparation		51
3	Probencharakterisierung durch LEED	(1702 KB/pdf)	53
3.1	Theoretische Betrachtungen zu LEED-Modellrechnungen		53
3.1.1	Kinematische Streutheorie		53
3.1.2	LEED-Streuintensitäten an gestuften Oberflächen		54
3.1.3	Streuungsfunktion für vizinale fcc _s (111)-Oberflächen		55
3.1.4	Streuungsfunktion für vizinale hcp _s (0001)-Oberflächen		60
3.2	Experimentelle Probencharakterisierung mittels LEED		69
4	Experimentelle Grundlagen	(1642 KB/pdf)	75
4.1	Grundlagen über Wasserstrukturen auf gestuften Oberflächen		75
4.1.1	Wasseradsorptionsstrukturen auf 'glatten' Oberflächen		75
4.1.2	Wasseradsorptionsstrukturen auf atomar rauhen und gestuften Oberflächen		83
5	Meßergebnisse und Diskussion	(5762 KB/pdf)	85
5.1	LEED-Untersuchungen		86
5.1.1	Wasseradsorption auf Ru(0001)		86
5.1.2	Wasseradsorption auf vizinalen Ru _s (0001)		90
5.2	Thermodesorptionsmessungen (TDS)		91
5.2.1	TDS an Wasserstrukturen auf Ru(0001)		92

5.2.2	TDS an Wasserstrukturen auf gestuften Ru _s (0001)- Oberflächen	97
5.3	Austrittsarbeitsmessungen ($\Delta\phi$)	104
5.3.1	Austrittsarbeitsänderungen auf Ru(0001) durch Wasseradsorption	109
5.3.2	Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\phi_T$ bei isothermer Desorption	112
5.3.3	Austrittsarbeitsänderungen an vizinalen Ru _s (0001)- Oberflächen	116
5.4	Photoelektronenspektroskopische Messungen (UPS)	120
5.4.1	Wasserstrukturen auf vizinalen Ru _s (0001)-Oberflächen im UPS	122
6	Zusammenfassung (56 KB/pdf)	129
7	Literatur (49 KB/pdf)	133
8	Anhang (254 KB/pdf)	143

1 Einleitung

Als häufigstes, an der Oberfläche unseres 'blauen' Planeten vorkommendes Molekül spielte Wasser (chemische Formel H_2O) bereits während der Urzeit eine existentielle Rolle - zunächst bei der Entstehung des Lebens und schließlich zur Aufrechterhaltung desselben innerhalb unseres globalen Ökosystems der industriellen Neuzeit.

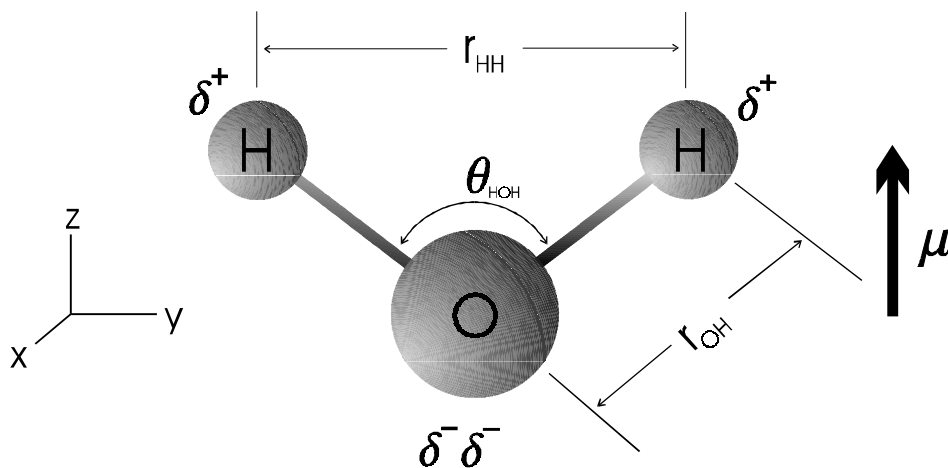


Bild 1: Geometrie des Wassermoleküls H_2O und dessen Dipolmoment μ [Thiel 87] (siehe auch Tabelle1).

Unentbehrlich ist das Wasser auch im Bereich der technischen Nutzung, wie beispielsweise zur Energieerzeugung, der Verwendung als nahezu universelles Lösungsmittel in der chemischen Industrie oder als wichtiges Reaktionsprodukt - bzw. Edukt zahlreicher Reaktionen bei der heterogenen Katalyse. Selbst bei Prozessen, bei denen Wasser in geringen Mengen nicht als Edukt oder Produkt in Erscheinung tritt, kann jedoch die Selektivität einer Reaktion entscheidend da-

durch beeinflusst werden. Ein Beispiel hierfür liefert die katalytische Hydrogenisierung von Benzol auf einer Rutheniumoberfläche [Thiel 87]. In diesem Zusammenhang wird gleichzeitig die Bedeutung metallischer Katalysatoren klar, die auch bei der großtechnischen Gewinnung von schwerem Wasser (D_2O) aus H_2O Verwendung finden. Aus diesen Gründen gibt es ein starkes Interesse, die Grundlagenforschung in Richtung physikalischer und chemischer Prozesse von Wasser/Metall-Adsorbatsystemen auszudehnen.

Grundlegend für das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv (in dieser Arbeit H_2O und D_2O) und dem Metall-Adsorbens ist ebenfalls die Kenntnis über die strukturellen und chemischen Eigenschaften der reinen Substratoberfläche. Für die vorliegenden Untersuchungen fiel die Wahl auf Rutheniumoberflächen, deren industrielle Verwendung - beispielsweise bei der bereits erwähnten Hydrogenisierung von Benzol - größeres Interesse im Bereich der Grundlagenforschung, nach den Fragen über die Steuerung katalytischer Prozesse, aufwarf.

Gegenüber anderen Metallen zeigten die aus der Gruppe der Platinmetalle, zu denen auch Ruthenium gehört, ausgesprochene Vorteile. Sie sind oft die einzigen wirksamen Katalysatoren. Die chemischen Reaktionen verlaufen mit hohen Geschwindigkeiten und geringen Temperaturen und Drücken ab.

Da die in der Industrie verwandten Metall-Katalysatoroberflächen in der Regel polykristalline, verunreinigte und makroskopisch amorphe Oberflächeneigenschaften aufweisen, sind entsprechend große Unterschiede hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität im Vergleich zu idealen Oberflächen zu erwarten.

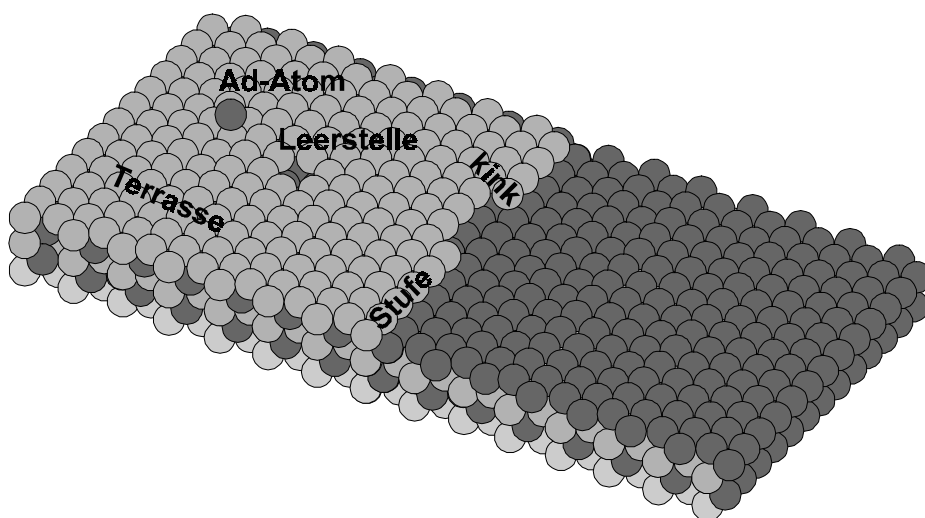


Bild 2: Nomenklatur von Oberflächendefekten.

Um nun die katalytischen Eigenschaften von metallischen Oberflächen besser zu verstehen, ist es erforderlich, zunächst eine Reduzierung des zu untersuchenden Systems, auf wenige, überschaubare Parameter vorzunehmen. D.h., daß man zunächst versucht, an einer idealen Oberfläche zu experimentieren. Dieses erreicht man unter UHV-Bedingungen (Ultra Hoch Vakuum) mit Metalleinkristallen, die nahezu eine defektfreie und homogene Struktur aufweisen. Bei geeigneter Präparation der idealen Einkristallproben können nun gezielt bestimmte strukturelle Parameter verändert werden, um beispielsweise deren Einfluß auf die katalytische Wirkung zu untersuchen. Dabei hat sich im Laufe der Jahre an zahlreichen Untersuchungen solcher Systeme immer wieder herausgestellt, daß solche gezielt untersuchten Inhomogenitäten wie Fehlstellen, Stufen, Kinks oder Koadsorbate, sogenannte „katalytisch aktive Zentren“ darstellen. Eine Oberfläche mit den erwähnten Beispielfekten ist in Bild 2 schematisch dargestellt.

Im Rahmen der UHV-Technik wurden seither zahlreiche oberflächensensitive Untersuchungsmethoden entwickelt, die es ermöglichen, sehr genaue Informationen zu den chemisch-physikalischen Vorgängen auf der Oberfläche und den strukturellen Eigenschaften (Bild 2) dieser Oberflächen, zu erhalten. Ein weitverbreitetes Prinzip der meisten dieser Untersuchungsmethoden ist die Elektronenspektroskopie. Die in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Methoden dieser Art werden in Kapitel 2.3 beschrieben.

1.1 Eigenschaften des Wassers

Das H_2O -Molekül besitzt zwei Bindungselektronenpaare (bp = binding pair), die es sich mit den jeweiligen Wasserstoffatomen teilt und zwei einsame, nichtbindende Elektronenpaare (lp) - sogenannte 'lone pair orbitals' (siehe Bild 3 und 4).

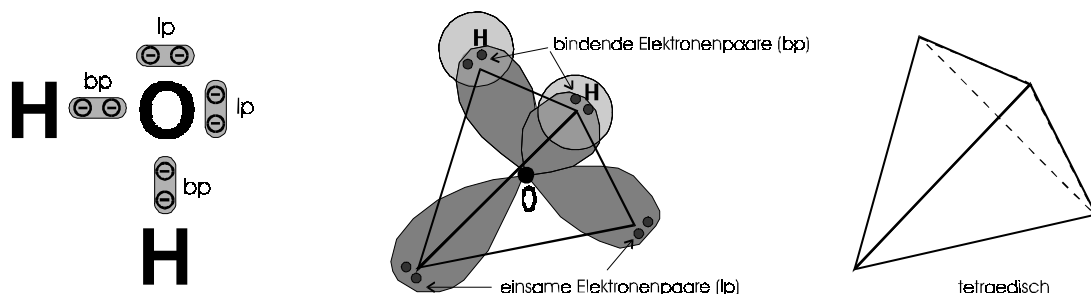


Bild 3: Das Wassermolekül in schematischer Darstellung mit seinen Elektronenpaaren.

Diese vier Elektronenpaare sind annähernd tetraedisch angeordnet, so daß das Molekül eine V-förmige Gestalt annimmt (Anhang, stereografische Betrachtung des H₂O-Molekül). Da Sauerstoff und Wasserstoff unterschiedliche Elektronegativitäten aufweisen, führt dieses zu einer Polarisierung der O-H-Bindung, so daß die beiden gegensätzlichen elektrischen Pole räumlich nicht zusammenfallen. Dadurch bildet das H₂O-Molekül einen elektrischen Dipol mit dem Dipolmoment μ (vom Sauerstoffatom in Richtung des Wasserstoffs orientiert), hervorgerufen durch die Polarisationsladungen δ^+ (durch bindende Elektronenpaare) bzw. δ^- (freie Elektronenpaare), dargestellt in Bild 1 und 3. Auffällig ist im Vergleich zu anderen Molekülen dieser Größenordnung, das relativ hohe Dipolmoment von $\mu=1,84$ Debye (im Vergleich: $\mu_{\text{CO}}=0,10\text{D}$, $\mu_{\text{NO}}=0,16\text{D}$, $\mu_{\text{NH}_3}=1,46\text{D}$) [Berkeley 83], welches entscheidend für das Adsorptionsverhalten ist.

Bild 3 (mitte) zeigt die Überlappung der p-Orbitale des Sauerstoffatoms mit den s-Orbitalen der Wasserstoffatome zu sogenannten σ - Bindungen. Durch eine Linearkombination dieser Atomorbitale erhält man die in Bild 4 nach Jorgensen [Jorgensen 73] berechneten Molekülorbitale des Wassers, die Elektronendichteverteilungen (Aufenthaltswahrscheinlichkeiten) in diesen Orbitalen repräsentieren.

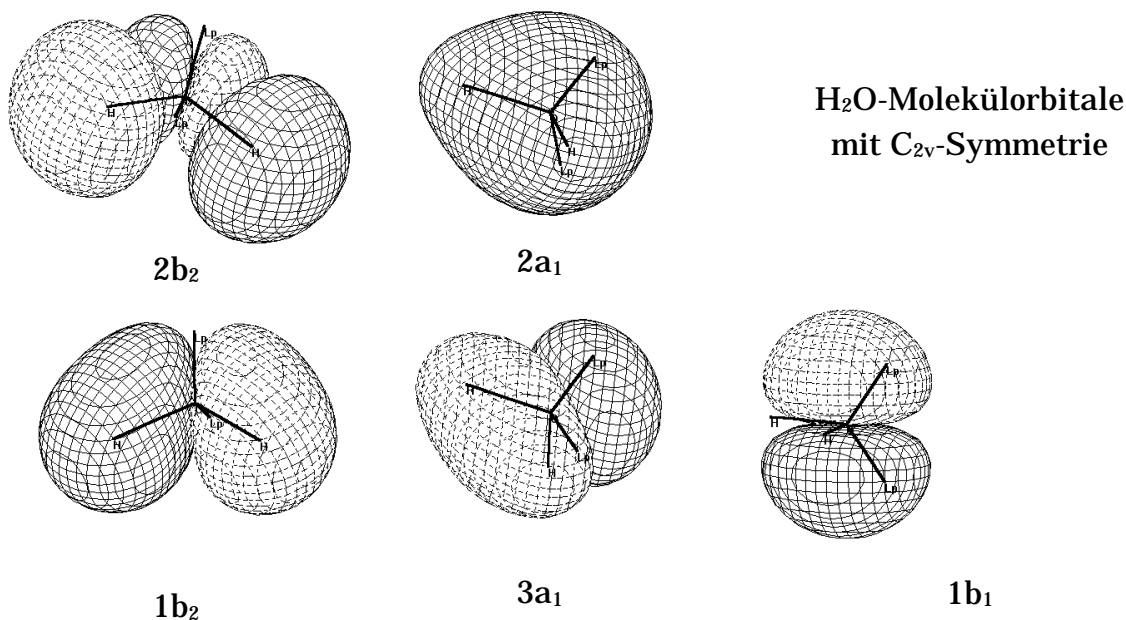


Bild 4: Die Elektronendichteverteilung der Molekülorbitale des Wassers [Jorgensen 73].

Die unteren drei Molekülorbitale in Bild 4 entsprechen den 3 obersten Valenzorbitalen des H₂O-Moleküls und können den experimentell gewonnenen Besetzungsdichten des Gasphasen-Photoelektronenspektrums von Wasser in Bild 5 zugeordnet werden. Von den hier abgebildeten Molekülorbitalen besitzen 1b₂

rein bindenden, $1b_1$ rein antibindenden und $2a_1$ sowie $3a_1$ einen gemischten Charakter.

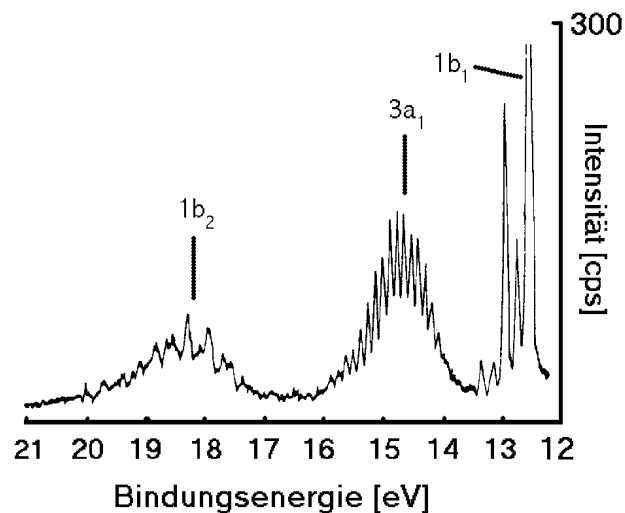


Bild 5: Gasphasen UV-Spektrum des Wassers [Turner 70].

Man erhält nun durch gezielte Linearkombination sogenannte 'lokalisierte Orbitale', die in einfacher Vorstellung zwei OH-Bindungen und zwei nichtbindenden, 'lone pair'-Orbitalen entsprechen. So ergibt die Kombination von $3a_1$, $2a_1$ und $1b_2$ -Orbitalen zwei gleichwertige Orbitale entlang der OH-Bindungen. Die nichtbindenden 'lone pair'-Orbitale setzen sich hingegen aus den $3a_1$, $2a_1$ und $1b_1$ -Orbitalen zusammen, deren $1b_1$ -Anteil stark dominiert. Insgesamt erhält man durch die Summe der lokalisierten Orbitale eine quasi-tetraedische Struktur der Ladungsverteilung.

Bei einem Adsorptionsprozeß kann nun die Wechselwirkung des Wassermoleküls sowohl mit einer Metalloberfläche als auch mit benachbarten Molekülen über die beiden 'lone pair'-Orbitale des Sauerstoffs - fungierend als Elektronenspender - stattfinden. Nach dem Lewis'schen Bild über Säure/Base-Paare übernimmt das Wassermolekül die Rolle der Lewis-Base, während die Metalloberfläche als Lewis-Säure agiert [Stair 82]. Daneben existiert die Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen den Molekülen untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen. Diese laterale Wechselwirkung (Molekül—Molekül) ist in der Größenordnung der Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat und stellt deshalb eine Besonderheit des Wassermoleküls dar.

Im folgenden Bild 6 sollen noch kurz die makroskopischen Eigenschaften des Wassers in dem für ihn typischen Zustandsdiagramm der Phasenübergänge zwischen den Phasen flüssig, fest und gasförmig, sowie dem Tripelpunkt (Koexistenz aller drei Phasen) gezeigt werden.

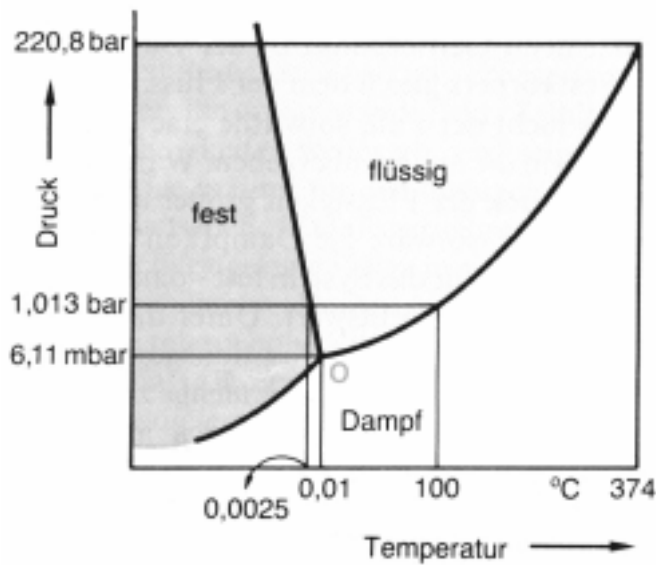


Bild 6: Zustandsdiagramm von H₂O [Mortimer 83]. O = Tripelpunkt (Gleichgewichtspunkt aller 3 Phasen).

Tabelle 1 zeigt abschließend die wichtigsten quantitativen Parameter, die das Wassermolekül charakterisieren.

Tabelle 1: mikroskopische Eigenschaften des Wassermoleküls (siehe auch Bild 1) [Thiel 87].

Parameter	Werte
H-O-H Bindungswinkel, θ_{HOH}	104.5°
O-H Bindungslänge, r_{OH}	0.96 Å
H-H Abstand, r_{HH}	1.52 Å
Van der Waals Radius, r_{vdW}	1.45 Å
Trägheitsmoment, I:	
I_y	$1.0220 \cdot 10^{-40} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
I_z	$1.9187 \cdot 10^{-40} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
I_x	$2.9376 \cdot 10^{-40} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Dipolmoment μ_z (siehe Bild 1)	$1.84 \cdot 10^{-18} \text{ esu cm}$
	= 1.84 D (Debye)
	= $6.2 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$
Hauptpolarisierbarkeit, J	$1.444 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$
Dissoziationsenergie der OH-H Bindung	498 kJ/mol (5.16 eV)
Dissoziationsenergie der O-H Bindung	424 kJ/mol (4.39 eV)

1.2 Eigenschaften des Rutheniums

Ruthenium ist ein silbergraues Element aus der VIII. Nebengruppe (Edelmetalle) des Periodensystems der chemischen Elemente und gehört zur Gruppe der sechs Platinmetalle (Bild 7), unter denen es das häufigst vorkommende ist, mit einem Durchschnittsgehalt in der Erdkruste von ca. 2ppm [LexMet 64]. Seinen Namen hat es dem Land zu verdanken, in dem es durch den russischen Chemiker Claus im Jahre 1845 entdeckt wurde - Rußland (früher Ruthenien=Kleinrußland, heutige Ukraine).

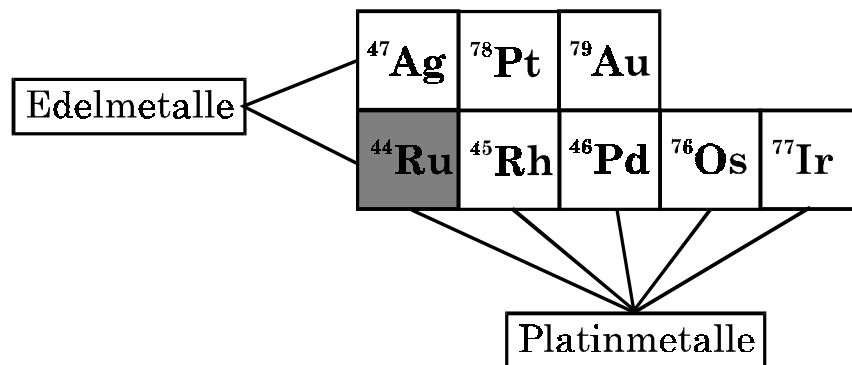


Bild 7: Familie der Edelmetalle mit der Unterfamilie der Platinmetalle (keine Darstellung des Periodensystems !) [Werkstoff 60].

Die mechanischen Eigenschaften dieses Metalls sind hohe Härte, Spröde, der hohe Schmelzpunkt und bei Legierungszusätzen (für Platinmetalle) von nur wenigen Atomprozent Ruthenium, die Bildung sehr harter Legierungen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in Bild 8 dargestellt.

	Symbol			
Name	Ruthenium	101.07	rel. Atommasse	
Dichte [g/cm ³]	12.2	44	Ordnungszahl	
Gitterkonstante [Å]	2.70	1.584	Achsenverhältnis c/a	
Schmelzpunkt [K]	2583	(Kr)4d ⁷ 5s ¹	Konfiguration	
Siedepunkt [K]	4173	HEX	Wertigkeit	
		Kristalltyp		

Bild 8: Darstellung der Eigenschaften des Rutheniums

2 Apparativer Aufbau und experimentelle Methodik

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden in drei UHV-Kammern (ARUPS, RIBER und ESCALAB) – bestückt mit unterschiedlichen elektronenspektroskopischen Meßsystemen – durchgeführt. Die Aufteilung der einzelnen Experimente auf diese Meßeinrichtungen wird in der folgenden Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Auflistung der durchgeführten Messungen in unterschiedlichen UHV-Meßsystemen. X steht für im jeweiligen Meßsystem durchgeführte Messungen. — steht für im jeweiligen Meßsystem mögliche Meßmethoden.

↓ UHV	Oberflächen-Analyseverfahren ⇒						
Meßsysteme	AES	TDS	LEED	$\Delta\phi$	ARUPS	UPS	ESDIAD
RIBER	X	X	X	X			
ARUPS	X		—		X	X	—

Das Vorvakuum aller UHV-Apparaturen wurde jeweils durch zweistufige Drehschieberpumpen bis zum Druckbereich von $1.5 \cdot 10^{-2}$ hPa und der Hochvakuumbereich durch Turbomolekularpumpen (RIBER- und ARUPS-Anlage) bis $1 \cdot 10^{-9}$ hPa sowie das Ultrahochvakuum durch Ionenzerstäuberpumpen mit Saugleistungen von 125 ls^{-1} (RIBER) bzw. 200 ls^{-1} (ARUPS) bis $2 \cdot 10^{-10}$ hPa erreicht. Nachfolgend werden die apparativen Einzelheiten der jeweiligen UHV-Meßsysteme mit ihren Analysemöglichkeiten dargestellt.

2.1 RIBER-System

Im RIBER-UHV-System wurden alle LEED-, TDS- und $\Delta\phi$ -Experimente an den vizinalen Rutheniumkristallen durchgeführt. Der Rezipient besteht aus einer V2A-Glocke mit seitlichen Flanschen zur Montage der in Tabelle 2 aufgeführten Analysegeräte.

Diese einzelnen Komponenten sind in Bild 9 schematisch dargestellt. Die Probe ist an einem L-förmigen Manipulator montiert und elektrisch von den Analysegeräten isoliert. Dieser Manipulator ermöglicht es durch drei translatorische Freiheitsgrade XYZ und einen Rotationsfreiheitsgrad (Drehung in XY-Ebene), die Probe zu den jeweiligen Analysegeräten zu fahren. Gehaltert wird die Probe durch 0.5 mm dicke Tantaldrähte - mittels Nickelfolie als Zwischenschicht an die Rutheniumprobe punktgeschweißt - und kann durch Widerstandsheizung auf eine Temperatur von maximal 1300 K (Probenstrom $I_P = 25$ A) erhitzt werden. Durch eine Flüssig-Stickstoff-Kühlung können minimale Temperaturen von 100 K zur Wasseradsorption erreicht werden. Die Temperatur kann durch ein an die Probenrückseite punktgeschweißtes NiCr/Ni-Thermoelement mit einer Genauigkeit von ± 1 K gemessen werden.

Folgende Analysegeräte sind in diesem System vorhanden:

- Zur In-situ-Präparation ist eine Argon-Ionenkanone (Firma Riber) an den Rezipienten geflanscht \Rightarrow Sputterraten (Abtrag) bis 300 Å/h.
- LEED (Low Energy Electron Diffraction) \Rightarrow 4 Gitter LEED-Optik für Elektronenbeugungsexperimente zur Strukturbestimmung.
- AES (Auger Electron Spectrometer) \Rightarrow Ribersystem mit Zylinderspiegelanalysator zur Bestimmung der Oberflächenreinheit.
- Kelvin-Schwinger für Messungen der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ nach der Kelvin Methode.
- QMS (Quadrupole Mass Spectrometer) mit differenzieller Pumpstufe (IZ = Ionenzerstäuberpumpe) zur Durchführung von massenaufgelöster Thermodesorptionsspektroskopie TDS (Thermo Desorption Spectroscopy).
- IM (Ionisation Manometer) Druckmeßsystem IM 510 (Leybold-Heraeus).

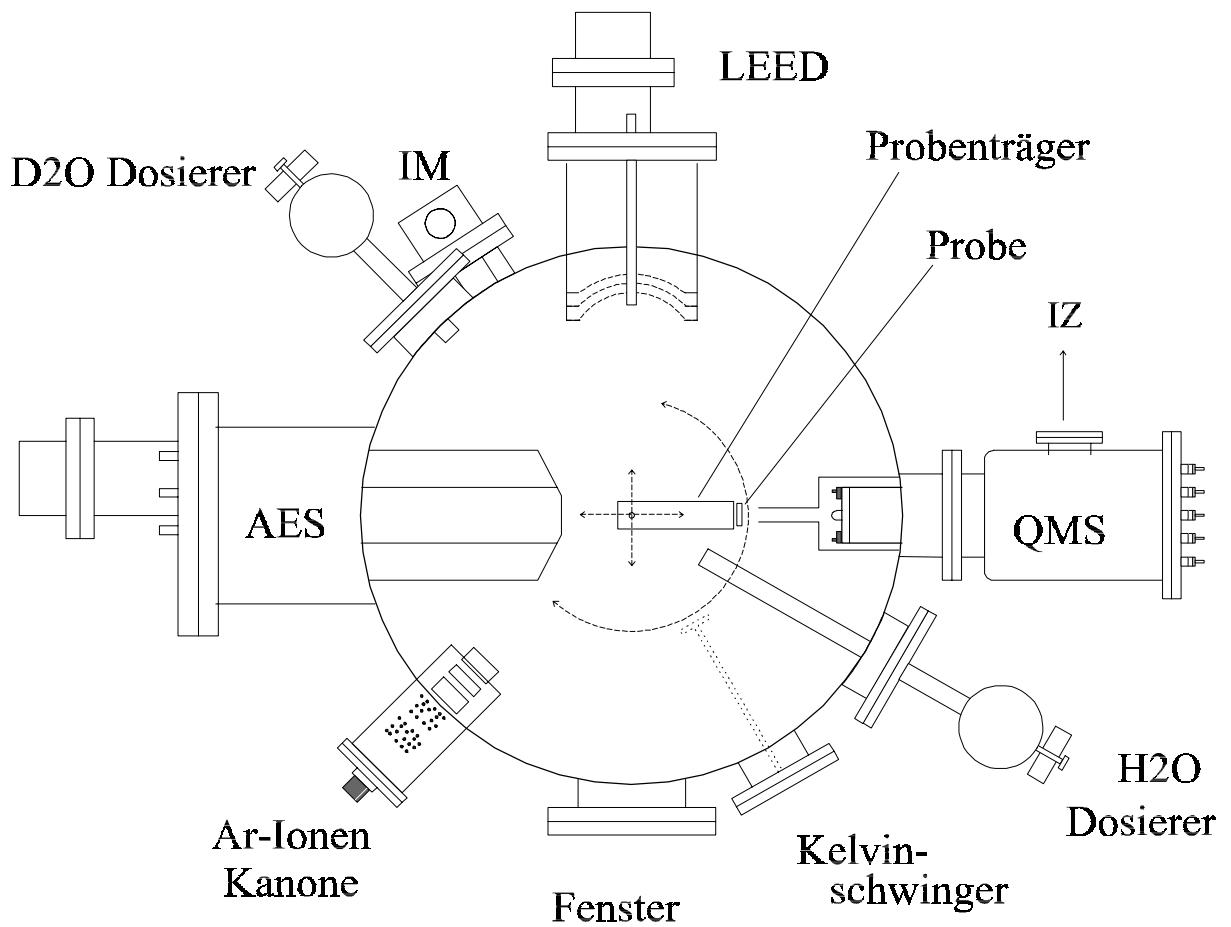


Bild 9: Aufsicht auf horizontalen Schnitt der UHV-Apparatur „RIBER“.

Bild 10 stellt den gesamten Vakuumpumpstand mit Pumpen, Ventilen und Leitungssystemen dar.

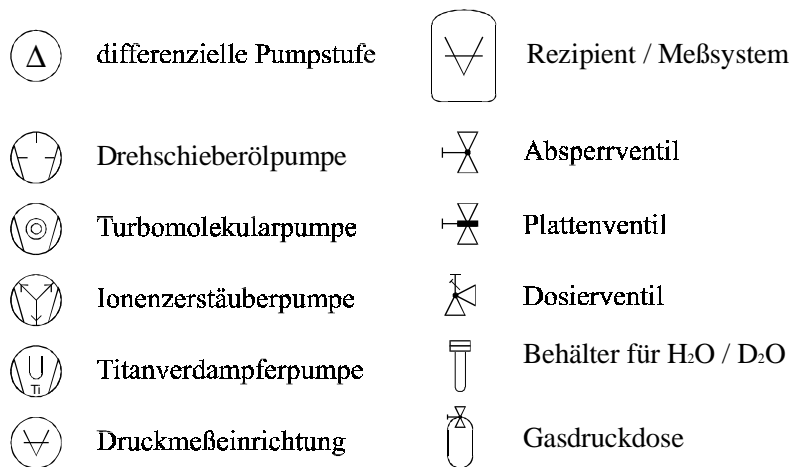
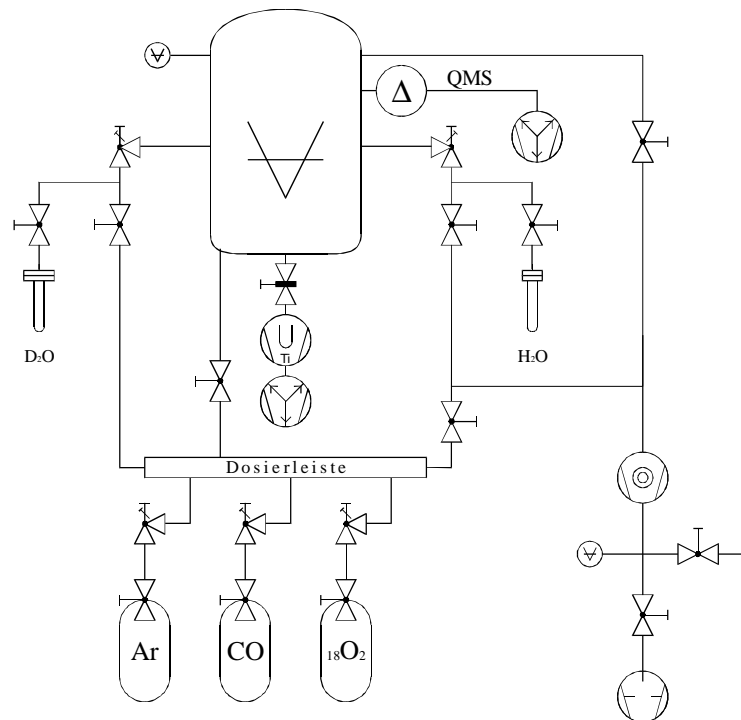


Bild 10: Skizze des Pumpsystems der UHV-Apparatur „RIBER“.

2.2 ARUPS-System

Innerhalb des ARUPS-UHV-Systems (Bild 11) wurden UPS- (Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy) bzw. ARUPS- (Angular Resolved Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy) Experimente an den vizinalen Rutheniumkristallen durchgeführt. Diese UHV-Anlage unterscheidet sich von dem zuvor beschriebenen RIBER-System im Wesentlichen nur durch den für winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie notwendigen, drehbaren Energieanalysator (Bild 13) und der erforderlichen Lichtquelle - einer Heliumgasentladungslampe (Bild 14).

Folgende Analysegeräte sind in diesem System vorhanden:

- Zur In-situ-Präparation ist eine Argon-Ionenkanone (Firma Riber) an den Rezipienten geflanscht \Rightarrow Sputterraten bis 300 Å/h.
- ESDIAD (Electron Stimulated Desorption of Ion Angular Distribution)-System zur Bestimmung orts aufgelöster, durch Elektronenstoß stimulierter Ionendesorption. Dieses Meßsystem ermöglicht zusätzlich LEED-Experimente.
- AES (Auger Electron Spectrometer) \Rightarrow Riber-Replika mit Zylinderspiegelanalysator zur Bestimmung der Oberflächenreinheit (siehe Kapitel 2.3.3).
- Um 140° drehbarer 157.5°-Kugelsegmentanalysator (AC-901, COM-STOCK) (siehe Bild 13), und eine Heliumgasentladungslampe (VACUUM GENERATORS) (siehe Bild 14) \Rightarrow UPS/ARUPS-Experimente.
- IM (Ionisation Manometer) Druckmeßsystem IM 510 (Leybold-Heraeus).

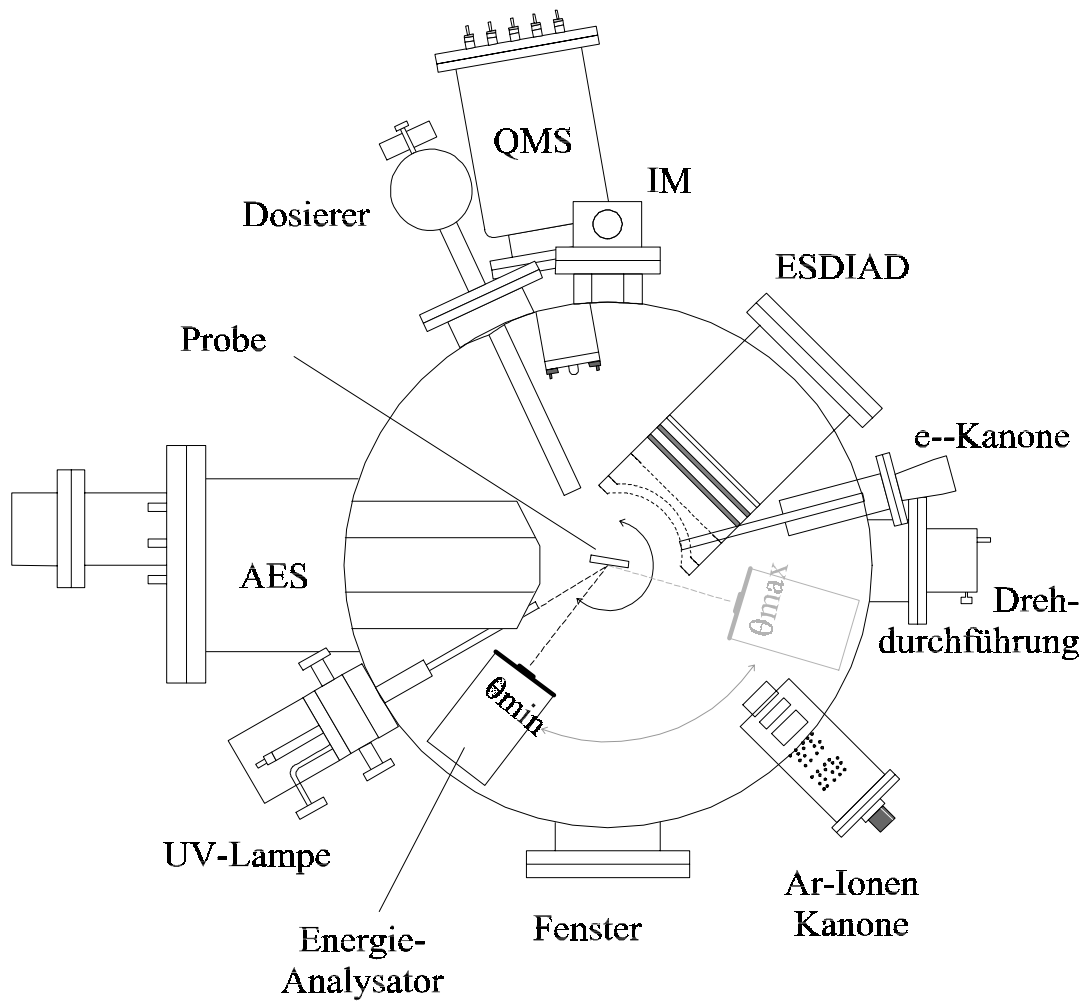
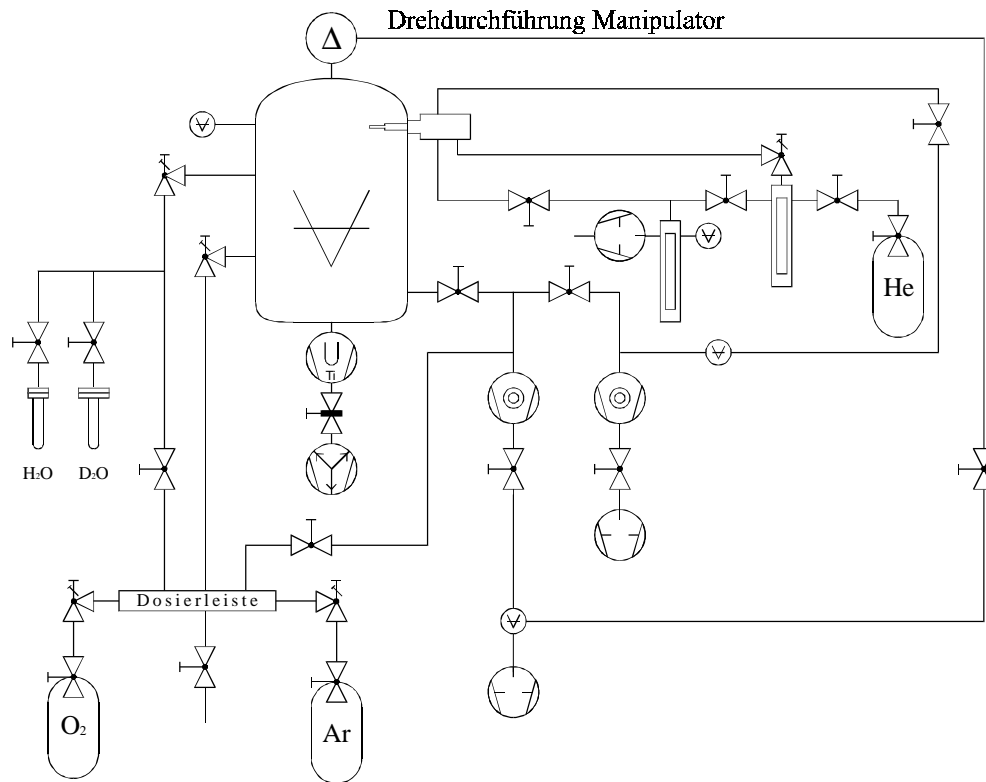


Bild 11: Aufsicht auf horizontalen Schnitt der „ARUPS“-UHV-Apparatur.

Bild 12 zeigt den gesamten ARUPS-Vakuumpumpstand mit Pumpen, Ventilen und Leitungssystemen.

















- | | | | |
|---|--------------------------|---|--|
|  | Zeolith - Falle |  | Rezipient / Meßsystem |
|  | Drehschieberölpumpe |  | Absperrventil |
|  | Turbomolekularpumpe |  | Plattenventil |
|  | Ionenerstäuberpumpe |  | Dosierventil |
|  | Titanverdamperpumpe |  | Behälter für H ₂ O / D ₂ O |
|  | differenzielle Pumpstufe |  | Gasdruckdose |
|  | Druckmeßeinrichtung |  | Helium-Entladungslampe |

Bild 12: Skizze des Pumpsystems der „ARUPS“-UHV-Apparatur.

ARUPS-Energieanalysator:

Der Energieanalysator ist ein 157.5° -Kugelsegmentanalysator (AC-901, Fa. COMSTOCK), der um $\Delta\theta = 140^\circ$ aus der senkrechten Beobachtungsrichtung (\perp zur Probenoberfläche) herausgedreht werden kann. Dieses Prinzip wird aus Bild 11 ersichtlich, in der die Aufsicht in das mit diesem Analysator ausgerüsteten UHV-System die Analysatorstellungen für die Beobachtungswinkel θ_{\min} bzw. θ_{\max} ($\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_{\min}$) zeigt. Bild 13 stellt das Prinzipschaltbild des Analysators mit den anliegenden Potentialen dar. Die theoretische Energieauflösung dieses Gerätes beträgt ca. 15 meV und es können Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 0 und 50 eV detektiert werden.

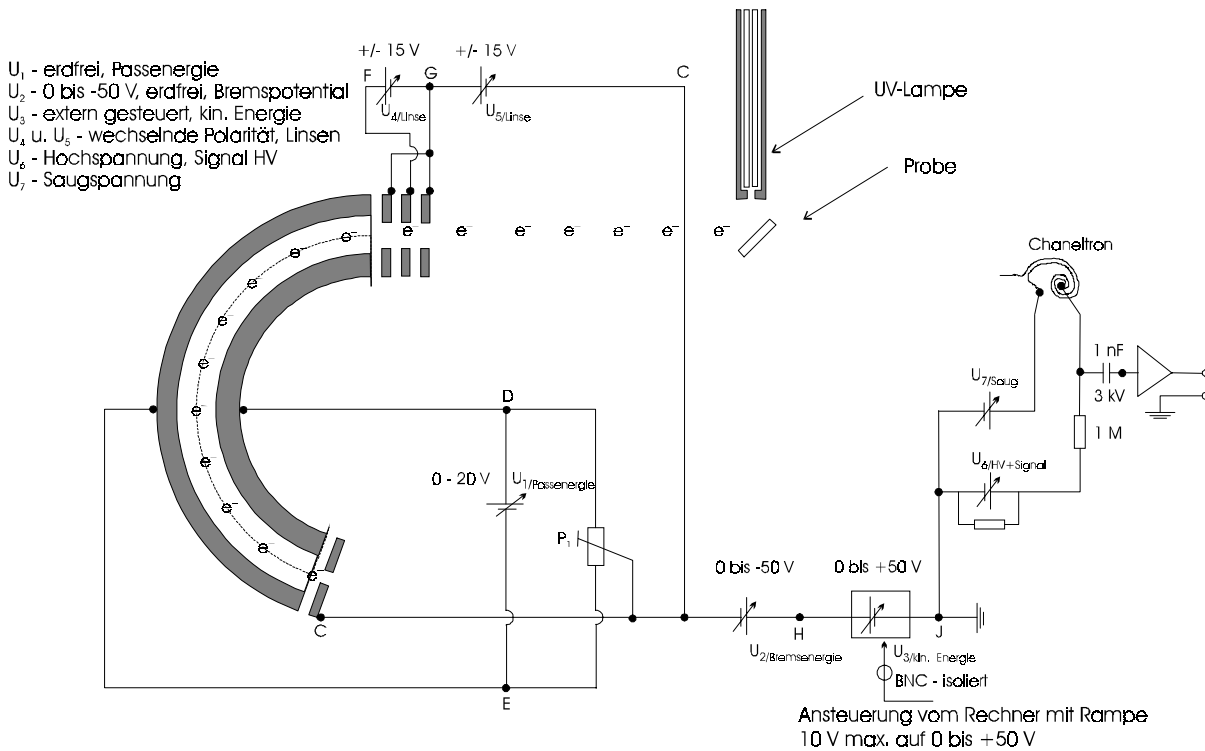


Bild 13: Skizze des COMSTOCK AC-901, 157.5° -Energieanalysators.

Die von der Probe (um Aufladungen zu vermeiden, wird diese geerdet) durch Photoionisation ausgesandten Sekundärelektronen (Photoelektronen) werden zunächst mittels einer Beschleunigungsspannung in Richtung der Analysatoreintrittsblende (umgeben von den Linsen 4 und 5) bewegt. Im CAE-Modus (constant analyser energy) wird das Spektrum mit konstanter Auflösung durchgeführt. Damit die Elektronen die zum Passieren des Analysators notwendige „pass energy“ haben, werden sie mittels der Spannung U_3 zusätzlich zu ihrer kinetischen Energie abgebremst oder beschleunigt, um die Fokussierungsbe-

dingungen des Analysators auch für verschiedene kinetische Energien zu nutzen. Die den Analysator passierenden Elektronen treffen anschließend auf das Chanatron, wo sie als verstärktes Signal durch einen Rechner weiterverarbeitet werden.

Dieses so entstandene Spektrum über die Verteilung der kinetischen Energien der Elektronen liefert Informationen aus den Oberflächenzuständen der untersuchten Probe und somit die Information über elektronische Zustandsdichten $N(E)$.

Heliumgasentladungslampe (UV-Lichtquelle):

Bild 14 zeigt eine schematische Darstellung der UV-Lichtquelle. Durch das Zünden einer He-Gasentladung zwischen Anode und Kathode erzeugt man UV-Strahlung mit den relativ starken HeI (21.2eV) bzw. HeII (40.8eV) -Linien. Diese Strahlungsanteile gelangen durch eine Quarzkapillare auf die Probe. Die Entladungslampe wird während des Betriebes separat durch Vorvakuum- und Hochvakuumstufen differentiell bepumpt, um den Druckanstieg im Rezipienten durch die He-Zuführung zu minimieren.

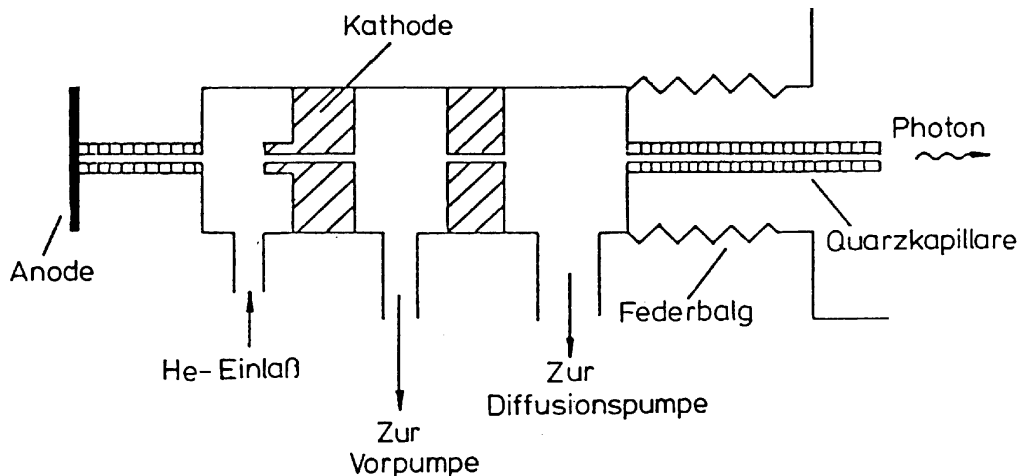


Bild 14: Skizze der He-Gasentladungslampe aus [Nöbl 84].

Die Intensitäten der He-Linien sind abhängig vom He-Druck. Ein konstanter Betrieb der Lampe konnte bei einem He-Druck von $P_{\text{vor}} = 6 \cdot 10^{-2}$ hPa bzw. $P_{\text{UHV}} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ hPa für die differenzielle Pumpstufe, erreicht werden. Im Rezipienten herrschte während des UV-Betriebs ein Druck von $P_{\text{UHV}} = 3.0 \cdot 10^{-9}$ hPa. Der Basisdruck ohne den Betrieb der Lampe lag vor Beginn der Versuche bei $P_{\text{UHV}} = 5.0 \cdot 10^{-10}$ hPa.

2.3 Physikalische Grundlagen der Meßmethoden

An elektronenspektroskopischen Methoden kamen für die Strukturbestimmung und die Charakterisierung der Bindungen zwischen Adsorbat und Substrat, die Beugung mit langsamen Elektronen (LEED: low energy electron diffraction) sowie die Photoelektronenspektroskopie (UPS: ultra violett photoelectron spectroscopy) zur Anwendung. Zur weiteren Charakterisierung der Probe wurde die Augerelektronenspektroskopie (AES: auger electron spectroscopy) herangezogen. Kinetische Daten und Aktivierungsenergien der Reaktionen an der Oberfläche wurden mittels der thermischen Desorption (TDS: temperature programmed desorption spectroscopy) und der Messung von Austrittsarbeitsänderungen ($\Delta\Phi$: workfunction change) ermittelt.

2.3.1 Elektronenspektroskopie

Die chemischen und physikalischen Vorgänge an Grenzschichten hängen sehr stark von den Eigenschaften der oberflächennahen Schichten ab. Um Oberflächen untersuchen zu können, benötigt man folglich eine Meßmethode mit einer entsprechenden Sonde (hier Elektronen), die nur wenige Schichten in den Festkörper eindringt und oberflächensensitive Informationen liefert. Dieses ist z.B. für langsame Elektronen (Bild 15) im Energiebereich zwischen 10eV und 300eV erfüllt [Lehwald 83]. In diesem Bereich beträgt die Festkörpereindringtiefe der Elektronen nur wenige Å, da deren de Broglie Wellenlängen hier in der Größenordnung der Gitterparameter liegen und somit die Hauptbedingung für eine Wechselwirkung mit den Atomen der oberflächennahen Schichten erfüllt ist.

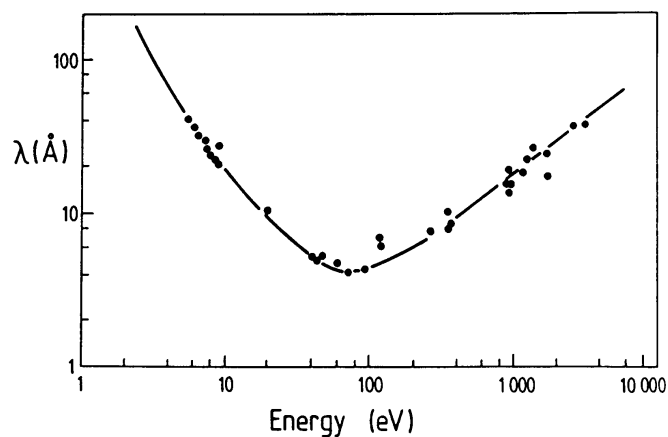


Bild 15: Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper [Lehwald 83].

2.3.2 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Um auf einer Festkörperoberfläche adsorbierte Moleküle bezüglich ihrer Bindungsstärke, bzw. Kinetik zu untersuchen, bedient man sich der Thermodesorption. Dabei wird den Molekülen nach der Adsorption bei tiefen Temperaturen durch lineare Erwärmung des Substrates Energie zugeführt, um die Oberfläche über die Gasphase verlassen (desorbieren) zu können. Die Geschwindigkeit der Desorptionsreaktion erhöht sich dabei mit steigender Temperatur des Substrates, bis letztendlich bei genügend hoher Temperatur alle zuvor adsorbierten Moleküle in die Gasphase übergegangen sind. Das Signal eines solchen Thermodesorptionsexperimentes entsteht durch das Messen des durch Desorption verursachten Druckanstieges im UHV-Rezipienten. Dadurch ist es möglich, aus den Spektren (Druck/Temperatur-Kurven), quantitative Aussagen über die adsorbierte Spezies, deren Adsorptions- bzw. Desorptionsplätze und deren kinetische Parameter (Aktivierungsenergie, Ordnung der Desorptionsreaktion) zu machen.

Eine wichtige Voraussetzung für die Aufnahme eines Thermodesorptionsspektrums ist das Adsorbieren einer definierten Gasmenge bei niedriger Temperatur auf einer Festkörperoberfläche. Üblicherweise verwendet man als Einheit für eine dosierte Gasmenge das Langmuir (L). 1L entspricht einer Gasmenge, die der Oberfläche bei einem Partialdruck von 10^{-6} Torr für 1 sec. angeboten wird ($1.33 \cdot 10^{-6}$ hPa·s). Mittels eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) können die in die Gasphase übergehenden Moleküle, die den Druckanstieg bei der Desorption verursachen, genau detektiert werden. Die Auswertung solcher TD-Spektren erfolgt nach Redhead [Redhead 62] und Ehrlich [Ehrlich 63] und wird im folgenden als theoretische Grundlage erläutert.

Der während der Desorption im Rezipienten einsetzende Druckanstieg dp in Abhängigkeit von der Aufheizzeit dt , kann durch folgende Differentialgleichung nach Redhead beschrieben werden:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{S}{V} p + \frac{L}{V} - \frac{kT}{V} \frac{dN}{dt} \quad (1)$$

Im Volumen V des Rezipienten wird während der Dauer t , des Desorptionsexperimentes (bei linearer Aufheizrate) die Anzahl N der zuvor adsorbierten Teilchen freigesetzt und verursacht einen Druckanstieg p . Eine natürlich vorhandene, allerdings eher geringe, Leckrate L ist diesem Druckanstieg gleichgerichtet, wogegen das Saugvermögen S der Vakuumpumpen diesem entgegenwirkt. Der Fak-

tor k steht für die Boltzmann-Konstante. Zum Zeitpunkt $t = 0$ - vor Beginn der Desorption - gilt:

$$\frac{dp}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dN}{dt} = 0 \quad (2)$$

Damit folgt, daß der Ausgangsdruck vor Beginn des Experimentes den Wert p_0 annimmt:

$$p_0 = \frac{L}{S} \quad (3)$$

mit $\Delta p = p - p_0$ erhält man aus den Gleichungen (1) und (3):

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{S}{kT} \Delta p + \frac{V}{kT} \frac{dp}{dt} \quad (4)$$

Setzt man hinreichend hohe Saugleistungen des Vakuumpumpensystems voraus, so gilt in guter Näherung:

$$\Delta p \approx -\frac{dN}{dt} \quad (5)$$

Betrachtet man nun die maximale Anzahl der auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen N_{\max} , so kann man eine relative Bedeckung der Oberfläche definieren, die mit θ bezeichnet werden soll und aus folgender Beziehung entsteht:

$$\theta = \frac{N}{N_{\max}} \quad (6)$$

Man erhält also aus den Gleichungen 5 und 6 die Druckänderung als proportional zur Änderungsgeschwindigkeit der Bedeckung:

$$\Delta p \approx -\frac{d\theta}{dt} \quad (7)$$

Diese Änderung der Bedeckung mit der Zeit stellt die Desorptionsrate dar und soll hier im folgenden mit r_D bezeichnet werden. Dieser Parameter kann auch durch das Produkt aus einer Geschwindigkeitskonstante der Desorption (k_D) und

dem Konzentrationsfaktor θ^n beschrieben werden, der mit einem der Reaktionsordnung entsprechenden Exponenten n versehen ist. Für eine Desorptionsreaktion n -ter Ordnung erhalte man :

$$r_D = -\frac{d\theta}{dt} = k_D \theta^n \quad (8)$$

Ganzzahlige Desorptionsordnungen n und bedeckungsunabhängige Geschwindigkeitskonstanten k_D stellen bei Desorptionsreaktionen den Idealfall dar, so daß k_D mit einem einfachen Arrheniusansatz bestimmt werden kann:

$$k_D = \theta^n k_0 e^{\left(-\frac{E_D}{RT}\right)} \quad (9)$$

Der präexponentielle Faktor k_0 wird oft für Bedingungen bei Raumtemperatur mit $k_0 = kT/h$ zu $\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt [Ehrlich 63] und ist als Frequenzfaktor bekannt, da sein Betrag der Frequenzen von Molekülschwingungen ($10^{13} \cdot \text{s}^{-1}$) sehr nahe kommt. E_D ist die Aktivierungsenergie der Desorption in [kJ/mol] und R steht für die allgemeine Gaskonstante [$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$].

Der Begriff der Aktivierungsenergie soll in Bild 16 verdeutlicht werden. Hier ist die potentielle Energie E_{pot} eines Moleküls bei der Adsorption als Funktion des Abstandes r von der Kristalloberfläche dargestellt.

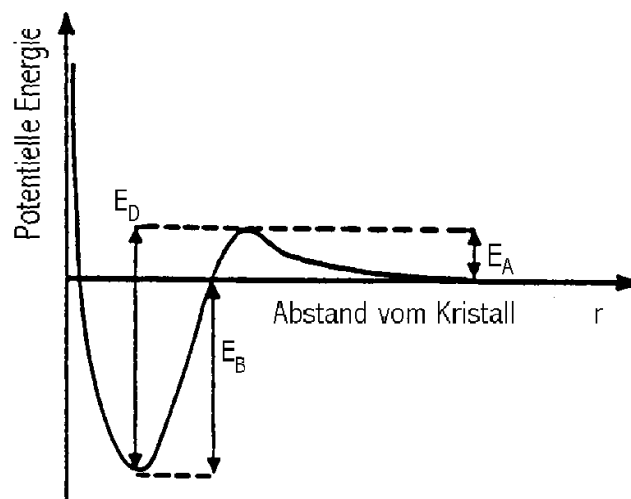


Bild 16: Adsorbiertes Molekül mit der potentiellen Energie E_{pot} im Abstand r von der Kristalloberfläche.

Um nun ein adsorbiertes Molekül desorbieren zu lassen, muß ihm die Energie E_B (Bindungsenergie) zuzüglich der Aktivierungsenergie der Adsorption E_A zugeführt werden. Zusammen ergibt dieses die Aktivierungsenergie der Desorption E_D , die notwendig ist, um das Molekül von der Oberfläche zu entfernen.

Die am häufigsten auftretenden Reaktionsordnungen von Desorptionsreaktionen sind ganzzahlig und nehmen für n meistens die Werte 0, 1 und 2 an. Da man anhand der Desorptionskurven bereits erste Abschätzungen hinsichtlich der Ordnung durchführen kann, sollen im folgenden Bild 17 diese Beurteilungskriterien dargestellt werden.

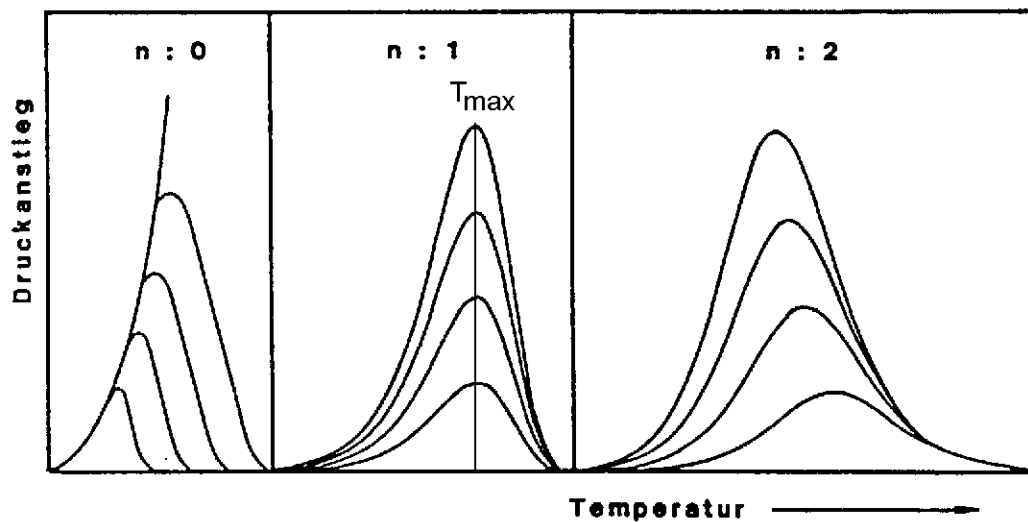


Bild 17: Charakteristische Verläufe der Desorptionskurven mit steigender Belegung bei verschiedenen Desorptionsordnungen.

Nullte Ordnung ($n=0$):

Bei Desorptionsreaktionen nullter Ordnung liegt in den meisten Fällen eine Multilagensdesorption vor, bei der die Desorptionsgeschwindigkeit bis zum Erreichen der untersten Adsorbatgrenzschicht (Adsorbat/Substrat) unabhängig von der Belegung θ ist. Anders formuliert, verläuft die Desorptionsrate proportional zur Geschwindigkeitskonstante k_D . Da für hohe Saugleistungen des Vakuumpumpensystems die Desorptionsrate dem Druckanstieg Δp im Rezipienten proportional ist, gilt:

$$\Delta p \propto k_0 e^{\left(-\frac{E_D}{RT}\right)} \quad (10)$$

Die Charakteristika solcher TD-Spektren nullter Ordnung zeichnen sich durch ein bei steigender Anfangsbelegung zu höheren Temperaturen verschiebendes

Druckmaximum aus, wobei das sogenannte „leading edge“-Verhalten - die allen Kurven gemeinsame vordere Anstiegsflanke (Bild 17, links) - die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Desorption erlaubt.

Erste Ordnung (n=1):

Desorptionsordnungen erster Art werden durch molekulare Adsorption bzw. - Desorption repräsentiert, d.h. daß es hierbei um die Desorption unabhängig voneinander desorbierender Monomere geht, ausgehend von Bedeckungen unterhalb einer Monolage. Das Druckmaximum der Kurven unterschiedlicher Anfangsbedeckung verschiebt sich hierbei nicht und verbleibt bei einer Temperatur T_{\max} . Bei linearer Temperaturerhöhung mit der Aufheizrate β ($T(t)=T+\beta \cdot t$) folgt mit der Extremwertbedingung

$$\left(\frac{dp}{dt} \right)_{T_{\max}} = 0 \quad (11)$$

die implizite Gleichung (Redhead-Gleichung) zur iterativen Bestimmung der Desorptionsenergie E_D :

$$e^{\left(-\frac{E_D}{RT_{\max}} \right)} - \frac{\beta E_D}{k_0 RT_{\max}^2} = 0 \quad (12)$$

Ein aus den Spektren ersichtliches und aus Gleichung 12 ableitbares Charakteristikum ist der flache Anstieg und der schnelle Abfall der Desorptionskurven (Bild 17, mitte).

Zweite Ordnung (n=2):

Reaktionen zweiter Ordnung können auf Zweiteilchenreaktionen zurückgeführt werden, bei denen vor der Desorption zwei Teilchen rekombinieren - nach vorhergehender dissoziativer Adsorption - und in diesem Zustand die Oberfläche des Substrates verlassen. Mit steigender Belegung θ verschiebt sich die maximale Intensität der Desorptionskurven zu tieferen Temperaturen (Bild 17, rechts). Zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_D nimmt man die Redhead-Gleichung mit der Erweiterung um die Bedeckungsabhängigkeit zu Hilfe:

$$e^{\left(-\frac{E_D}{RT_{\max}} \right)} - \frac{\beta E_D}{\theta_0 k_0 RT_{\max}^2} = 0 \quad (13)$$

Ein wichtiges Erkennungsmerkmal solcher Kurvenscharen ist die mit steigender Bedeckung bereits erwähnte Verschiebung zu tiefen Temperaturen und die Symmetrie der einzelnen Kurven (ansteigende- und abfallende Flanke sehr ähnlich). In Gleichung 13 steht θ_0 für die Anfangsbedeckung und für die Sättigungsbedeckung ($\theta_0 = 1$) geht Gleichung 13 über in Gleichung 12 - der Ausdruck für Reaktionen erster Ordnung ($n = 1$).

Betrachtet man reale Adsorptionssysteme, so sind Abweichungen von den hier dargestellten idealen Systemen festzustellen. Diese Abweichungen können durch starke laterale Wechselwirkungsprozesse zwischen den adsorbierten Teilchen untereinander erklärt werden. Dadurch wird die Aktivierungsenergie der Desorption E_D eine Funktion der Bedeckung θ .

2.3.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Augerelektronenspektroskopie ist eine analytische Oberflächenuntersuchungsmethode, die auf dem Auger-Prozeß [Auger 25/75] basiert, bei dem Atome aus kernnahen, angeregten Energieniveaus charakteristische, niederenergetische Elektronen - sogenannte Augerelektronen - emittieren können. Diese Augerelektronenemission ist ein Konkurrenzprozeß zur Emission von Gammaquanten (Röntgenfluoreszenz) beim photoelektrischen Effekt, d.h. daß nach der Ionisation eines kernnahen Energiezustandes - Erzeugung eines Lochzustandes durch Emission eines Photoelektrons - die Relaxation des Atoms durch Aussenden eines Augerelektrons oder eines Gammaquants geschehen muß. Dabei dominiert die Augeremission bei Elementen kleiner Ordnungszahlen ($Z < 30$) und geringen Ionisationsenergien; die Röntgenfluoreszenz bei höheren Ordnungszahlen ($Z > 30$) bzw. größeren Ionisationsenergien. Eine Anregung des Atoms kann durch verschiedene Prozesse geschehen.

Treffen hochenergetische Röntgenquanten der Energie $h\nu$ auf einzelne Atome oder einen Festkörper, so können innere Energieniveaus ionisiert werden. Ein einfallendes Gammaquant der Energie $h\nu$ gibt einem Elektron eines inneren Besetzungszustandes K (Bindungsenergie E_k) genügend Energie $h\nu - E_k$, um das Atom oder die Festkörperoberfläche verlassen zu können. Dieses emittierte Elektron ist ein Photoelektron (Photoeffekt, Bild 18a). Die Relaxation eines so angeregten Zustandes kann durch das Nachrücken eines Elektrons aus einem höheren Besetzungszustand bei gleichzeitiger Emission eines Gammaquants der Energie $h\nu'$ (Röntgenfluoreszenz, Bild 18a) oder bei gleichzeitiger Emission eines Elektrons der Energie E_{auger} (Augeremission, Bild 18b) geschehen.

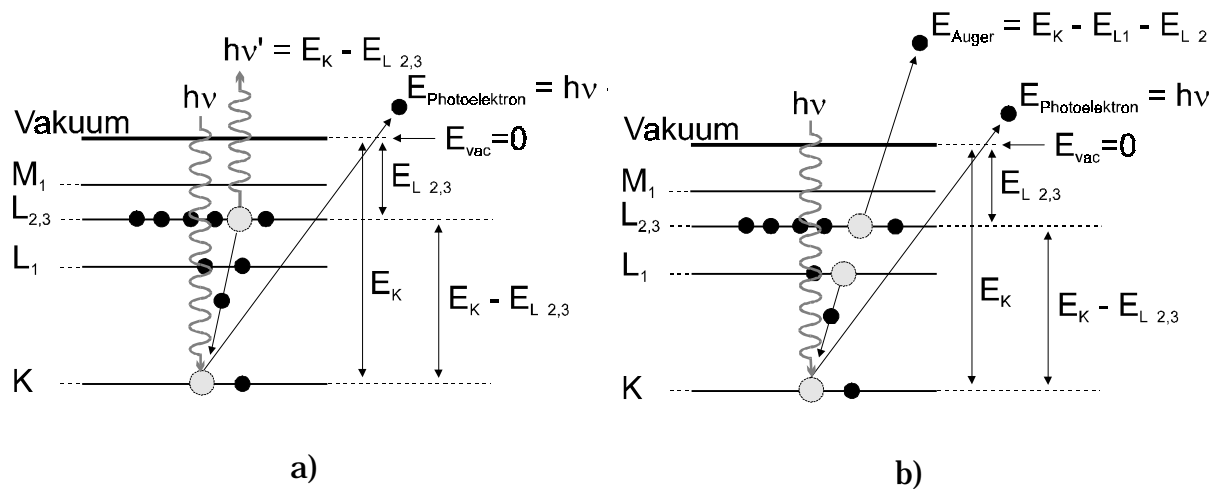


Bild 18: a) Darstellung des Photoeffektes und der Röntgenfluoreszenz. b) röntgenangeregter $KL_1L_{2,3}$ Augerübergang.

Die in Bild 18a und 18b gezeigte Anregung des Atoms im K-Niveau kann allerdings auch durch das Einstrahlen hochenergetischer Elektronen (2 - 3 keV) erreicht werden. Da sich Elektronen mittels spezieller Optiken gut auf kleine Bereiche eines Festkörpers fokussieren lassen (\Rightarrow hohe laterale Auflösung), findet diese Anregungsart in der Oberflächenanalytik sehr häufig Verwendung. Man strahlt Primärelektronen der Energie E_P auf einen Festkörper, wobei ein durch Elektronenstoß erfolgter Ionisationsprozeß ein Besetzungsloch in einem inneren Energieniveau (z.B. K-Niveau) hinterläßt.

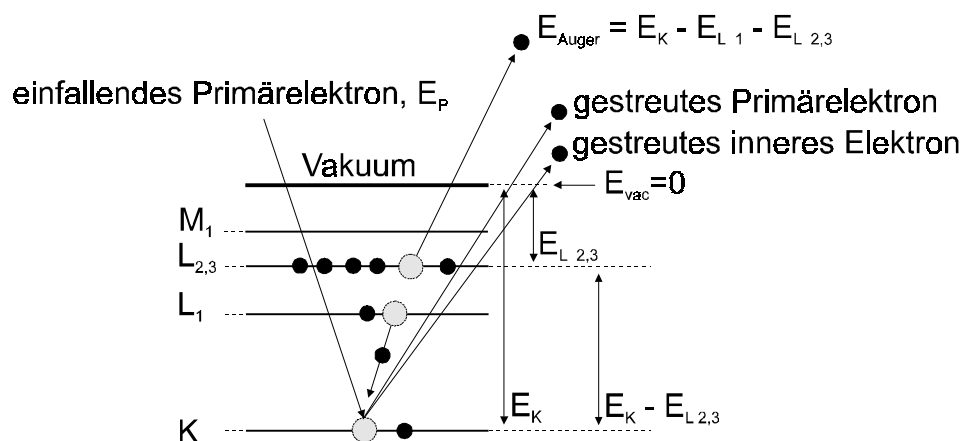


Bild 19: Darstellung eines durch Elektronenbeschuss angeregten $KL_1L_{2,3}$ Augerübergangs.

Das angeregte Atom relaxiert sodann durch das Nachrücken eines Elektrons aus höher gelegenem Zustand (hier $L_{2,3}$ -Niveau, Bild 19) und der damit einhergehenden Emission eines Augerelektrons; natürlich ist auch hier die Wahrscheinlichkeit der Röntgenfluoreszenz (Emission eines Gammaquants) anstelle der Augeremission gegeben. Die strahlungslose Relaxation eines angeregten Atoms durch Emission eines Elektrons wird bezeichnet als der innere Photoeffekt oder nach seinem Entdecker Pierre Auger - der Augereffekt.

Die Augerübergänge werden durch zwei verschiedene Nomenklaturen charakterisiert, die in der folgenden Tabelle dargestellt sind. Diese Nomenklaturen stammen aus der Röntgen- bzw. Elektronenspektroskopie.

Tabelle 3: Röntgen- bzw. elektronenspektroskopische Nomenklaturen zur Bezeichnung der Augerübergänge.

Quantenzahlen			Röntgen - Spektroskopie		Elektronen spektroskopie
n	l	j	Suffix	Level	
1	0	1/2	1	K	1s 1/2
2	0	1/2	1	L1	2s 1/2
2	1	1/2	2	L2	2p 1/2
2	1	3/2	3	L3	2p 3/2
3	0	1/2	1	M1	3s 1/2
3	1	1/2	2	M2	3p 1/2
3	1	3/2	3	M3	3p 3/2
3	2	3/2	4	M4	3d 1/2
3	2	5/2	5	M5	3d 1/2

An einem Beispiel soll im folgenden der elektronenspektroskopische Terminus zur Bezeichnung der Augerübergänge erklärt werden:

Ein $KL_1L_{2,3}$ -Übergang bezeichnet die Ionisation in der K-Schale. Ein aus der L_1 -Schale herabfallendes Elektron füllt diese Leerstelle sodann unter gleichzeitiger Emission eines Elektrons (Augerelektron) aus der $L_{2,3}$ -Schale auf.

Die kinetischen Energien solcher Augerelektronen liegen im Bereich zwischen 0 eV und 1000 eV. Aufgrund ihres Ursprungs aus elementspezifischen Bindungszuständen sind diese auch eindeutig einem bestimmten Element zuzuordnen und werden deshalb standardmäßig zur Überprüfung der Oberflächenreinheit und der Identifizierung von Adsorbatatomen herangezogen. Ebenfalls kann die

Kenntnis der Intensität, Energielage und Form von Augerlinien in einem entsprechenden Spektrum Aussagen über Änderungen in der chemischen Bindung oberflächennaher Bereiche eines Festkörpers erlauben. Zusätzlich können Veränderungen im Valenzband und durch chemische Bindungen induzierte Verschiebungen innerer Energiezustände (chemical shift) sowie Anregungen von Molekülorbitalen gemessen werden.

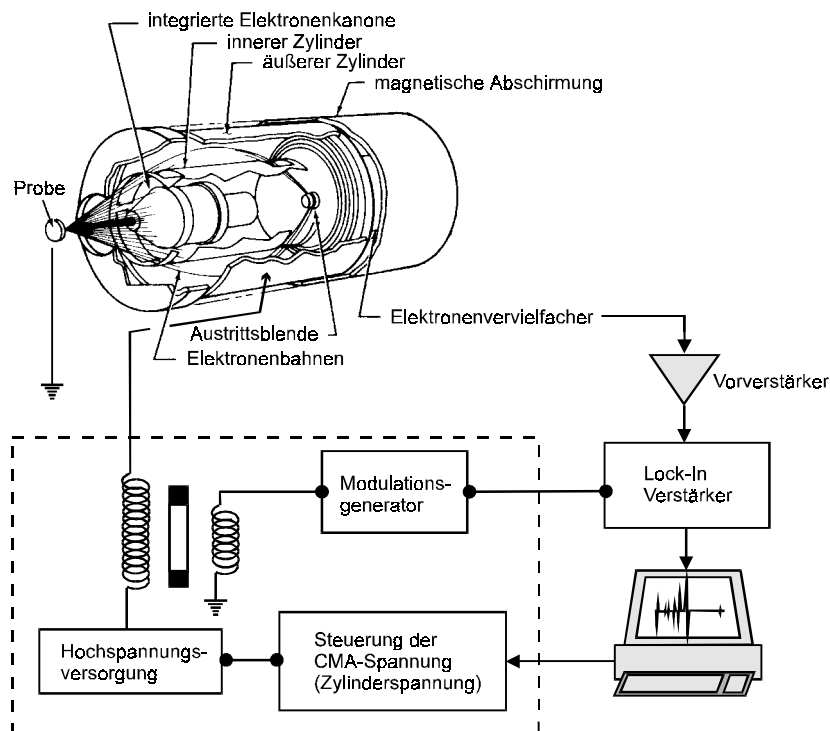


Bild 20: Aufbau eines Augerspektrometers mit Zylinderspiegelanalysator.

Bild 20 zeigt den schematischen Aufbau eines rechnergesteuerten Augerspektrometers. Das Kernstück bildet der Zylinderspiegelanalysator (CMA, cylindrical mirror analyzer). Mittels einer in diesen Analysator integrierten Elektronenkanone werden Elektronen mit Primärenergien von 2500 eV senkrecht auf die Probe geschossen. Dabei wird zur Vermeidung von Aufladungen, sowie der damit einhergehenden Signalverzerrung, die Probe geerdet. Die von der Probe emittierten Sekundärelektronen treten durch eine ringförmig angeordnete Eintrittsblende in den Zylinderanalysator und werden dort nach ihrer kinetischen Energie selektiert und gezählt. Ein Rechner steuert dabei die CMA-Spannung für einen automatischen Scan der kinetischen Energie der Augerelektronen. Ein Elektronenvervielfacher verstärkt anschließend das bei verschiedenen Energien erhaltene Signal während ein nachgeschalteter Vorverstärker dieses von der Hochspannung entkoppelt. Um das Signalrauschverhältnis zu optimieren, wird

die CMA-Spannung moduliert und das Ausgangssignal durch einen Log-In-Verstärker leitet, der es in differenzierter Form - proportional zu $1/E \cdot dN(E)/dE$ - an einen Computer zwecks Datenaufnahme weiterleitet.

2.3.4 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Beugung ist eine Eigenschaft elektromagnetischer Wellen, welche nach dem Passieren einer Kante, eines Spaltes oder einer Blende eine Ablenkung erfahren. Beugungseffekte erreichen ein Maximum, wenn die geometrischen Dimensionen des beugenden Mediums (z.B. Spaltbreite oder Blendendurchmesser) die Wellenlänge der gebeugten Welle erreichen. Die Beugung von Strahlung äußert sich durch Interferenz, die durch dunkle und helle Ringe, Linien oder punktförmige Intensitäten - abhängig von der jeweiligen Geometrie der die Beugung verursachenden Objekte - ein Beugungsbild (Spektrum) erzeugt.

Aus dem „ganz normalen“ Alltag bekannte Beugungseffekte für sichtbares Licht bilden den Regenbogen oder das Regenbogenmuster eines Ölfilms auf der nassen Straße (Beugung an dünnen Schichten) sowie Interferenzmuster an einem kleinen Gitter oder Spalt. Gebeugt werden können aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus ebenfalls Elektronen. Diesen kann aufgrund ihrer Energie eine Wellenlänge nach de Broglie [DeBroglie 24] zugeordnet werden:

$$\lambda = h/(mv) \quad (14)$$

Hier steht m für die Masse des Elektrons, v für dessen Geschwindigkeit und h repräsentiert die Plancksche Konstante.

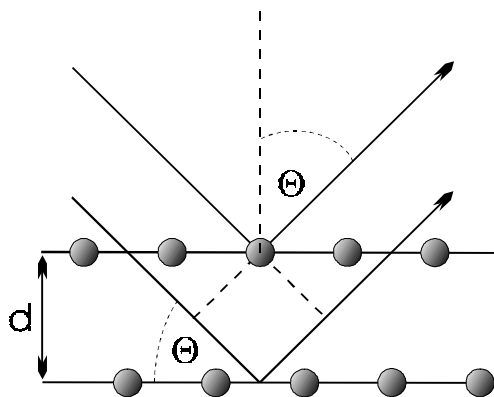


Bild 21: Reflexion einer Welle zwischen zwei Gitterebenen.

Auf atomarer Skala betrachtet ist die „Beugung eines Teilchens“ ein elastischer Streu- bzw. Stoßprozeß. Fällt also ein Elektronenstrahl (Materiewelle) auf einen

Kristall (atomares Gitter), so werden die Elektronen an den einzelnen Atomen gestreut (inelastische und elastische Stoßprozesse). Auf eine ausführliche Darstellung der kinetischen Streutheorie wird in einem späteren Kapitel dieser Arbeit eingegangen. Informationen erhält man letztendlich aus dem Signal der elastisch gestreuten Elektronen.

Eine Welle der Wellenlänge λ , die zwischen zwei Gitterebenen reflektiert wird und dabei einen Gangunterschied - gleich dem ganzzahligen Vielfachen einer Wellenlänge - aufweist, interferiert konstruktiv (Bild 21). Dieses Verhalten wird durch das Braggsche Gesetz beschrieben:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (15)$$

wobei n eine Integerzahl, λ die Wellenlänge der Strahlung (Materiewelle \leftarrow Elektronen), d den Abstand zwischen den Gitterebenen und θ den Winkel zwischen der einfallenden Elektronenwelle und der Oberfläche darstellt. Die Bragg'sche Reflexionsbedingung beschreibt die Ergebnisse der Beugungsversuche richtig, läßt aber die Physik - z.B. die Interferenz von Kugelwellen, die von jedem Atom ausgehen - außer acht. Aus dieser Beziehung geht hervor, daß Interferenz nur stattfindet, wenn Wellen auf ein Gitter treffen, dessen geometrische Ausdehnung annähernd dieselbe Größenordnung besitzt, wie die Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Dieses wird durch die Verwendung von Elektronen im Energiebereich zwischen 40 eV und 250 eV (0.2 nm bis 0.08 nm) erreicht. Eine solche am atomaren Gitter stark reflektierte (gebeugte) Welle enthält Informationen über Struktur und Symmetrie der atomaren Festkörperoberfläche.

Der Grundstein für diese oberflächenspektroskopische Meßmethode der Beugung mit langsamen (niederenergetischen) Elektronen (LEED: low energy electron diffraction) wurde 1927 durch Davisson und Germer [Davisson 27], denen der experimentelle Nachweis der von de Broglie postulierten Welleneigenschaften von Teilchen (hier Elektronen) gelang, gelegt. Zunächst waren die grundlegenden Voraussetzungen für Experimente mit niederenergetischen Elektronen - Ultrahochvakuumbedingungen - nur durch hohen experimentellen Aufwand zu schaffen. LEED wurde somit für lange Zeit als Oberflächenmeßmethode nicht weiterentwickelt, mit einer Ausnahme - Farnsworth et. al. [Farnsworth 29a,b/30] zeigte bereits 1929, daß langsame Elektronen aus den ersten Atomschichten einer Festkörperoberfläche elastisch reflektiert werden und dabei Informationen über die Oberflächenstruktur liefern können. In den 60iger Jahren wurde diese elektronenspektroskopische und sehr oberflächensensitive Meßmethode dann

Dank der Fortschritte im Bereich der Ultrahochvakuumtechnik und der technischen Voraussetzungen zur Detektion von schwachen Elektronenströmen sehr variantenreich weiterentwickelt und stellt heute eine der wichtigsten Methoden zur strukturellen Charakterisierung hochreiner und adsorbatbedeckter Festkörperoberflächen dar.

Der experimentelle Aufbau eines auf den bereits erwähnten Grundlagen basierenden Elektronenspektrometers ist in Bild 22 zu sehen.

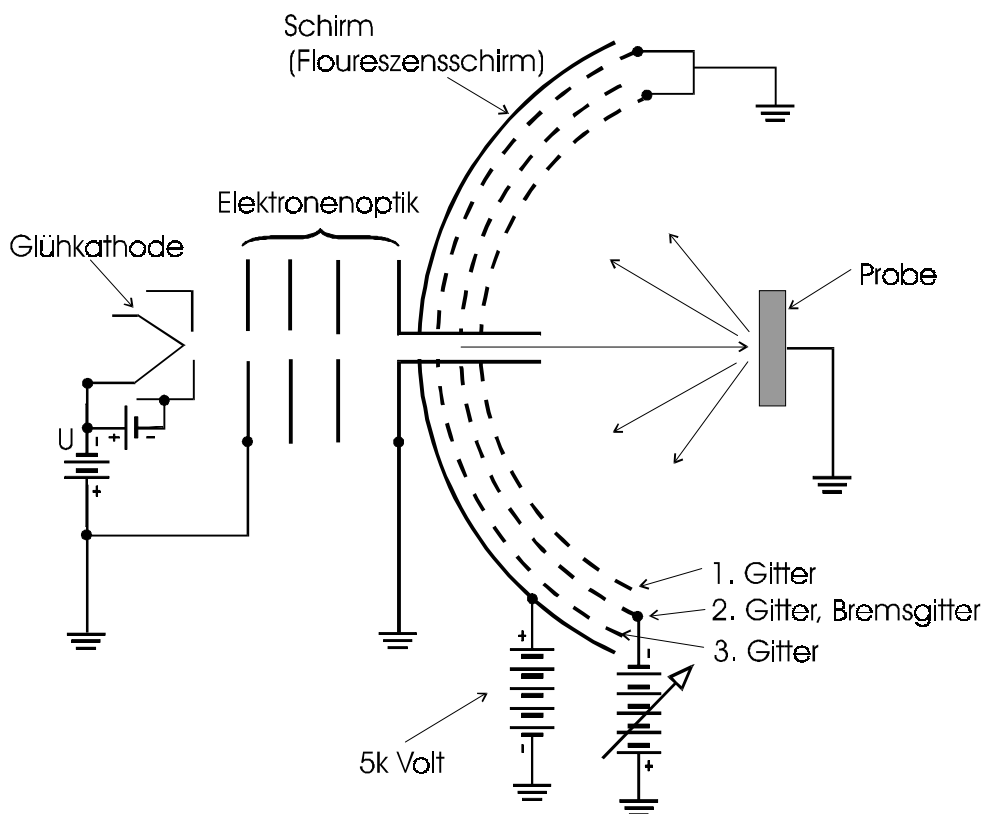


Bild 22: Skizze eines LEED Spektrometers [ErtlKüp 85].

Die zur Beugung benötigten Elektronen werden durch thermische Emission aus einer Glühkathode erzeugt und in Richtung auf die Probe beschleunigt. Der einfallende Elektronenstrahl wird in den ersten Atomschichten des Kristalls gebeugt und in unterschiedliche Richtungen zurückreflektiert. Die reflektierten Elektronen durchlaufen vor dem Auftreffen auf einen sphärischen phosphorbeschichteten Fluoreszenzschirm ein dazu konzentrisches, ebenfalls sphärisches Gittersystem. Im allgemeinen verwendet man hierbei 3-Gitter-Elektronenoptiken.

Das erste Gitter, durch das die Elektronen gelangen, liegt auf Erdpotential. Da die Probe ebenfalls auf Erdpotential liegt, herrscht zwischen Probe und LEED-

Optik ein feldfreier Raum und die Elektronen bewegen sich dort geradlinig. Das negativ geladene Gitter 2 wirkt als ein Filter für inelastisch gestreute Elektronen, die natürlich eine geringere kinetische Energie als die elastisch gestreuten besitzen und somit ohne Filterung das Untergrundsignal unerwünscht erhöhen würden. Das nachfolgende Gitter 3 ist ebenfalls auf Erdpotential, um „Durchgriffe“ der positiven Hochspannung ($\approx 5 \text{ keV}$) des Fluoreszenzschirms zu reduzieren. Die abschließende Beschleunigung der Elektronen auf den Schirm erhöht die Signalintensität der Reflexe. Diese können dann mittels einfacher Fotos oder einer Bildverarbeitung hinsichtlich ihrer Reflexanordnungen und -Intensitäten ausgewertet werden.

Um einen ersten theoretischen Ansatz zur Berechnung der zurückgestreuten Intensitäten eines Beugungsexperimentes zu formulieren, wird man in erster Näherung mit der Berücksichtigung von Einfachstreuprozessen - da die Eindringtiefe der Elektronen bei niedrigen Energien nur in die obersten Atom-schichten reicht - auskommen. Bei anderen Analyseverfahren - Auswertung der relativen Streuintensitäten zueinander - sind experimentell sehr viel genauere Aussagen über Struktur und Zusammensetzung der Festkörperoberflächen möglich, die jedoch mit einfachen theoretischen Ansätzen nicht mehr zu modellieren sind. Hier müssen rechnerisch aufwendige Mehrfachstreuprozesse und inelastische Streuung im Rahmen der sogenannten dynamischen LEED-Theorie berücksichtigt werden.

2.3.5 Austrittsarbeitsmessungen ($\Delta\phi$)

Zur Entfernung eines Elektrons aus dem Valenzband eines Metalls in das Vakuumniveau benötigt man eine vom Element und der Oberflächenorientierung abhängige Energie. Da das Elektron bei einem solchen Vorgang Arbeit gegen das Oberflächenpotential verrichten muß, wird diese erforderliche Energie zum Übergang ins Vakuum auch Austrittsarbeit ϕ genannt. Das Elektron muß soweit aus dem Kristall geholt werden, daß die Energiebeiträge der Spiegelladung keinen Einfluß mehr haben. Der Abstand d von der Oberfläche muß klein gegen die Kristallabmessung D sein. Aufgrund der Oberflächendipolschicht (die freien Elektronen eines Metalls reichen aus der Oberfläche heraus ins „Vakuum“) ist die Energie $|\phi e|$ in der Regel größer als $|e E_F|$. Untersuchungen zur Elektronen-glühemission von Metallen haben schon sehr früh gezeigt, daß die Größe ϕ nicht alleine von den Festkörpereigenschaften (wie E_F) abhängt, sondern daß die unter Umständen variierende Oberflächenstruktur beteiligt ist.

Man muß hier also den Endzustand (Abstand d des Elektrons von der Oberfläche) des Elektrons genauer definieren, um die Austrittsarbeit festlegen zu können. Aufgrund der endlichen Ausdehnung eines Kristalls wäre es anderenfalls nicht möglich, auch zwischen den Austrittsarbeiten verschiedener Kristalloberflächen zu unterscheiden, wenn die Entfernung des Endzustandes des Elektrons groß gegen die Ausdehnung der Kristalloberfläche wäre. Bei diesem Endzustand sollte das Elektron daher einen Abstand d von der Oberfläche besitzen, der klein genug gegen die Ausdehnung dieser Oberfläche ist aber immerhin noch so groß, um die elektrostatische Bildkraft (Wechselwirkung der Ladung des Elektrons mit seiner Spiegelladung, d.h. der nach dem Verlassen des Festkörpers zurückgelassenen positiven 'Lochladung') vernachlässigen zu können. Aus diesen Überlegungen gelangt man zu einem Abstand in der Größenordnung von $d \approx 10$ nm.

Die durch das Elektron zu überwindende Austrittsarbeit ϕ setzt sich zusammen aus zwei Anteilen - eine zu überschreitende Energiebarriere innerhalb des Festkörpers (die Fermienergie E_F) und eine Barriere an der Oberfläche des Festkörpers (W_S). Diese Barriere W_S entsteht durch die an der Oberfläche gebrochene Symmetrie der Ladungsverteilung (fehlende Koordinationspartner, verglichen mit den Anordnungen im Volumenkristall) und wird durch ein so hervorgerufenes elektrisches Feld dem an der Oberfläche befindlichen Elektron ebenfalls entgegengesetzt. Die Austrittsarbeit beträgt folglich:

$$\phi = -E_F + W_S \quad (16)$$

Da nun die Größe W_S - damit auch die Austrittsarbeit ϕ - von der Ladungsverteilung an der Oberfläche abhängt, gilt dies auch für die Größe ϕ . Daher ist zu erwarten, daß rauhe Oberflächen (z.B. gestufte) geringere Austrittsarbeiten aufweisen, als atomar glatte [Besocke 77]. Eine Ursache dieses Effektes liegt in der Ladungsverteilung an Stufen, die zu einem entgegengesetzt gerichteten, resultierenden Dipolmoment führen.

Durch die asymmetrische Ladungsverteilung an der Oberfläche resultiert ein Oberflächendipolmoment, welches in der Literatur oft als 'double layer' bezeichnet wird. Bild 23a zeigt diese Dipolschicht, mit den aus der Oberfläche herausragenden Dipolen. Daher besitzt W_S in Bild 23b Dipolcharakter.

Die Austrittsarbeit einer Oberfläche kann durch Adsorbate beeinflusst werden. Dieser Einfluß äußert sich durch eine induzierte Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$, die von der Größe und Orientierung des effektiven Dipolmomentes des Adsorba-

tes bestimmt wird. Dieses Dipolmoment setzt sich wiederum aus zwei Anteilen zusammen - einem möglichen permanenten (durch die Adsorptionsgeometrie eines Adsorbates mit eigenem Dipolmoment) und einem induzierten Dipolmoment (durch Ladungstransfer vom Adsorbat in den Festkörper). Abhängig von der Orientierung dieses effektiven Dipolmomentes kann es so zu einer Zunahme ($\Delta\phi > 0$) oder Abnahme ($\Delta\phi < 0$) der Austrittsarbeit ϕ kommen. Man erhält folglich aus dem Vorzeichen der Austrittsarbeitsänderung Informationen über die Orientierung eines Moleküls mit permanentem Dipol, bzw. über die Richtung des Ladungstransfers (Molekül \rightarrow Metall oder Metall \leftarrow Molekül).

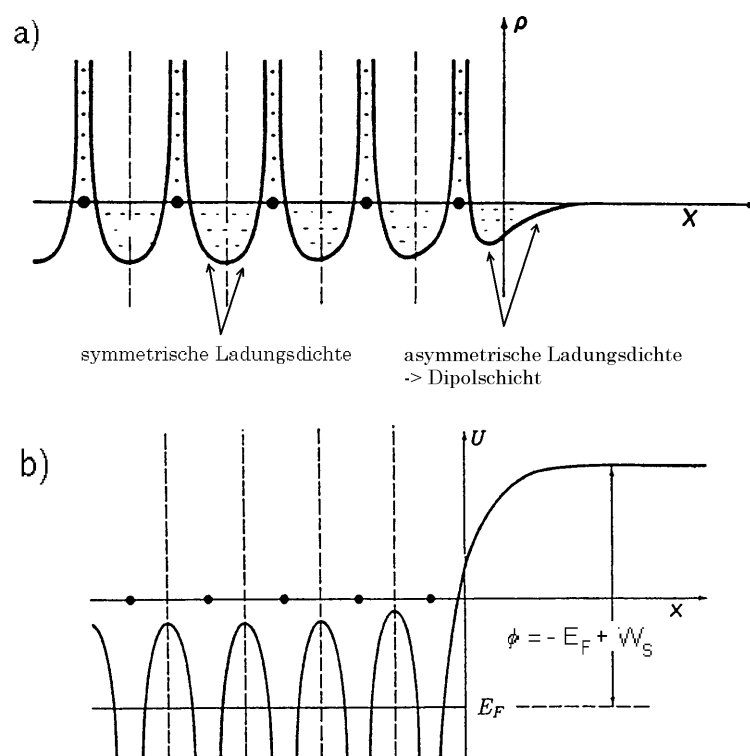


Bild 23: Ladungsdichteverteilung ρ (a) und potentielle Energie U eines Elektrons (b) in Abhängigkeit des Abstandes x von der Metalloberfläche [Ashcroft 77].

Eine vereinfachte Formulierung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ stellt die Helmholtz-Gleichung [Langmuir 27] dar:

$$\Delta\phi = \frac{N_D \mu_0}{\epsilon_0} \quad (17)$$

Setzt man voraus, daß die adsorbierten Teilchen untereinander nicht wechselwirken, so führt das effektive Dipolmoment μ_0 ([As m]) von N_D Teilchen pro

Flächeneinheit ($[m^2]$) zu einer linearen Änderung der Austrittsarbeit mit steigender Bedeckung. Gleichung 17 ist allerdings nur für geringe Bedeckungen erfüllt. Bei höheren Bedeckungen ist die abstoßende Dipol-Dipol-Wechselwirkung der adsorbierten Spezies untereinander nicht mehr zu vernachlässigen und wird mit Hilfe des Modells von Topping [Topping 27] beschrieben:

$$\Delta\phi = \frac{N_D}{1+9\alpha N^{3/2}} \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \quad (18)$$

In den Gleichungen 17 und 18 steht ϵ_0 jeweils für die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{As/Vm}$) sowie α in Gleichung 18 für die effektive Polarisierbarkeit.

Messung von $\Delta\phi$ mit dem Kelvinschwinger:

In Bild 24 ist die experimentelle Meßanordnung zur Messung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ skizziert. Das Kernstück dieser Meßsonde (Bild 24, gestrichelt umrahmter Teil) besteht aus einer mit Gold bedampften Referenzelektrode (V2A-Netz mit einer Transparenz von ca. 91%) und einer Erregerspule zur Anregung mechanischer Schwingungen dieser Referenzelektrode gegenüber der Probenoberfläche.

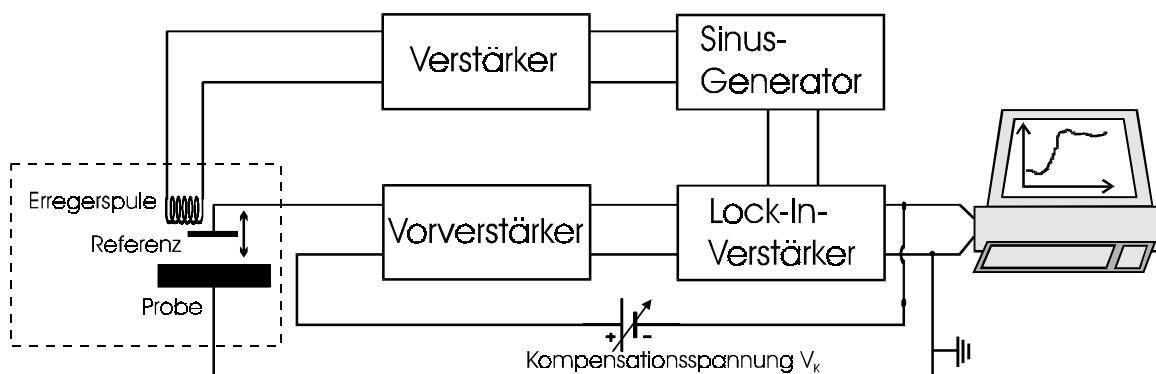


Bild 24: Blockschaltbild der selbstkompensierenden Kelvinmethode.

Schafft man nun eine elektrisch leitende Verbindung zwischen zwei Metallen (hier durch den Aufbau der Verstärkerschaltung gegeben), so tritt durch die Angleichung ihrer Fermi-niveaus von der Referenzelektrode (Au) und der Probe (Ru-Kristall) ein Kontaktpotential V_{12} auf (Gl. 19). Dieses Potential entspricht direkt der Austrittsarbeitdifferenz $\Delta\phi$ der beiden Metalle. Um zu gewährleisten, daß die Austrittsarbeit der Referenzelektrode - auch bei Adsorption - gegenüber der

Probe unverändert bleibt, wurde die erwähnte Goldbeschichtung (aufgrund der chemischen Inertheit) des V2A-Netzes durchgeführt. Die zur Aufrechterhaltung dieses Potentials notwendige Ladungsmenge q wird durch die Kapazität C zwischen der Referenzelektrode und des Ru-Kristalls bestimmt.

$$V_{12} = \phi_{Au} - \phi_{Ru(0001)} \quad (19)$$

Beim Ausgangszustand wird die Probe in geringem Abstand (<1 mm) parallel vor der Referenzelektrode ($\varnothing \approx 5$ mm) positioniert. Probe und Referenz bilden praktisch einen Kondensator mit oszillierendem Plattenabstand, da die Kapazität dieser Kondensatoranordnung über einen Sinusgenerator periodisch verändert wird. Als Resonanzfrequenz wurden 70Hz gewählt.

Durch diese Schwingung entsteht ein Verschiebungsstrom, der proportional zur Summe aus der Kompensationsspannung V_K und der Kontaktspannung V_{12} ist. Dieser Verschiebestrom wird über einen Strom-Spannungswandler und nachgeschalteten Vorverstärker in einen Lock-In-Verstärker eingespeist. Im selbstkompensierenden Modus wird die Ausgangsspannung des Lock-In-Verstärkers wieder auf den Eingang des Vorverstärkers zurückgegeben. Die an den Meßrechner gehende Ausgangsspannung entspricht dann der Summe $V_{12} + V_K$. Mit V_K läßt sich V_{12} kompensieren, so daß die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ direkt meßbar wird.

2.3.6 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Läßt man elektromagnetische Strahlung der Energie $h\nu$ auf gebundene Valenzelektronen eines Atoms, Moleküls oder einer Festkörperoberfläche gelangen, so ist eine Anregung dieser Elektronen auf höhere Energiezustände möglich. Ist die eingestrahlte Photonenenergie $h\nu$ größer als die Bindungsenergie E_B eines Valenzelektrons ($h\nu \approx$ UV-Lichtbereich), so können freie Elektronen (Photoelektronen) vom Festkörper ausgelöst werden [Einstein 05]. Die kinetische Energie dieser emittierten Elektronen beträgt:

$$E_{kin.} = h\nu - E_B \quad (20)$$

Die Energieanalyse der Photoelektronen erfolgt mit einem elektrostatischen Energiespektrometer. Die Potentiale des Spektrometers sind relativ zum Erdpotential definiert und die Probe selbst ist geerdet. Durch diese Situation bildet sich bei leitfähiger Probe zwischen Probe und Analysator ein Kontaktpotential

aus. Verfolgt man den Weg eines durch Photoionisation frei gewordenen Elektrons vom Valenzband über die Oberfläche zum Vakuumniveau und letztendlich bis zur Detektion in den Analysator, so wird aus Bild 25 ersichtlich, daß bei der Berechnung der kinetischen Energie die Austrittsarbeit des Analysators zusätzlich zu berücksichtigen ist.

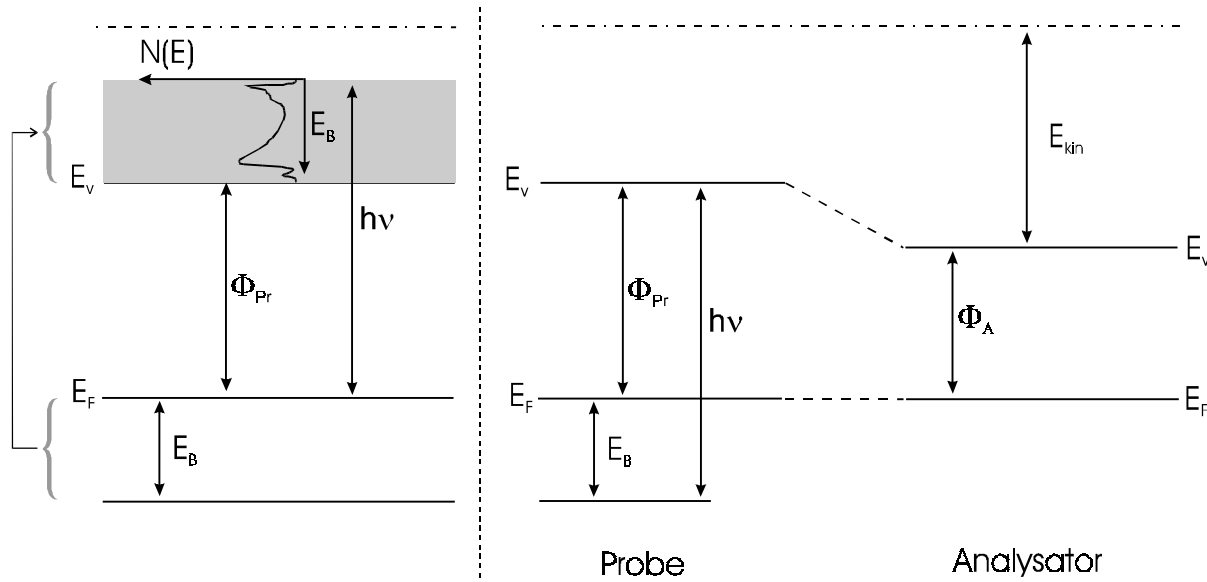


Bild 25: Energieschema für Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern. E_V : Vakuumenergieniveau. E_F : Fermienergie. E_B : Elektronen-Bindungsenergie. $\phi_{Pr/A}$: Austrittsarbeit.

Man erhält folglich aus Gleichung 20 die korrigierte Beschreibung Gl. 21 :

$$E_{kin.} = h\nu - E_B - \Phi_A \quad (21)$$

In dieser Gleichung ist der Energieursprung $E_B = 0$ identisch E_F . Diese Energieskala deutet somit auf folgende Besonderheit: Elektronen am Fermienergie $E_F = 0$ eV haben die Bindungsenergie $E_B = 0$ eV und sie besitzen maximale kinetische Energie an diesem Ort.

Bild 26b stellt diesen Zusammenhang anhand eines typischen d-Band-Metallspektrums dar. Teil a) dieses Bildes zeigt dagegen anschaulich die Herkunft eines solchen UP-Spektrums - das Valenzband (bei UPS), bzw. die Rumpfniveaus (bei XPS). Man ist mittels der UP-Spektroskopie in der Lage, die chemischen und elektronischen Zustände adsorbierter Teilchen zu untersuchen. Durch den Vergleich der UP-Spektren der adsorbierten Teilchen mit den Spektren dieser Teilchen in der Gasphase (also ohne Einfluß des Substrates), können Informationen über die Art der Bindung mit dem Festkörper gewonnen werden. Der Zusam-

menhang der Bindungsenergien in den Spektren der freien und chemisorbierten Teilchen kann beschrieben werden durch:

$$E_{\text{ads.}} = E_{\text{gas}} - \Phi_{\text{Pr}} + E_{\text{Rel}}^{\text{ex}} + E_{\text{Shift}} \quad (22)$$

$E_{\text{ads.}}$ = Bindungsenergie eines Elektrons im adsorbierten Molekül, bezogen auf die Fermienergie

$E_{\text{gas.}}$ = Ionisationsenergie des Moleküls im Gasphasen UP-Spektrum

$\Phi_{\text{Pr.}}$ = Austrittsarbeitspotential der Probe

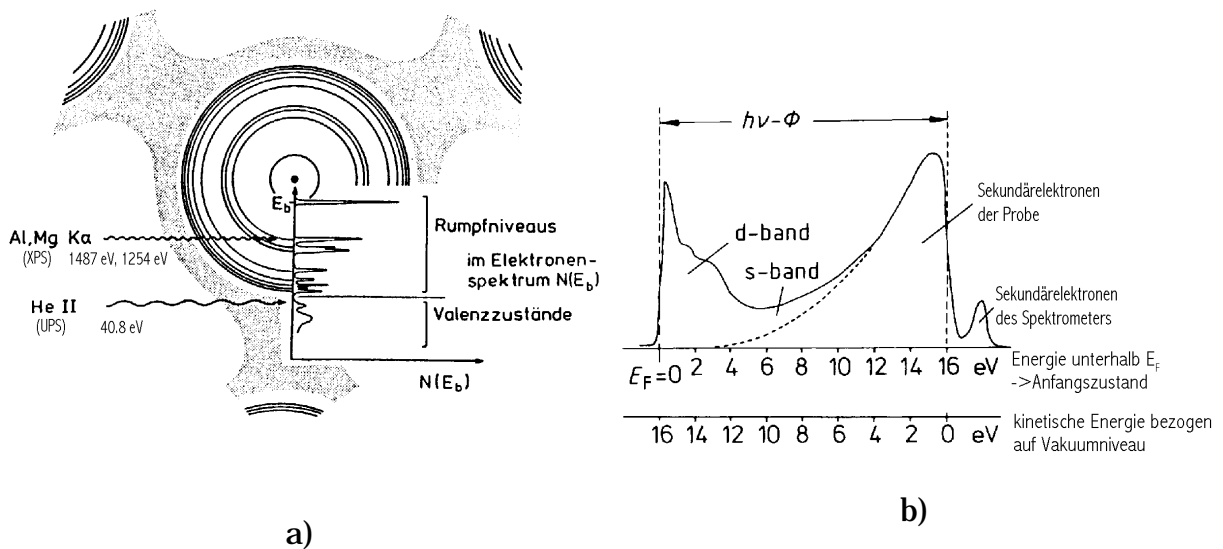


Bild 26: a) Räumliche und energetische Darstellung von Rumpfniveaus und Valenzbandzuständen [HenzGö 91]. b) Typische Merkmale des UP-Spektrums eines d-Band-Metalls [ErtlKüp 85].

Die durch Leitungselektronen erzeugte Abschirmung des durch das emittierte Photoelektron entstandenen positiven Lochs wird durch die externe Relaxationsenergie beschrieben. Die Beeinflussung der Orbitalenergien des adsorbierten Teilchens durch die Bindung mit der Festkörperoberfläche wird durch die chemische Verschiebung E_{Shift} charakterisiert.

Auf reinen Oberflächen kann man mit der UV-induzierten Photoelektronenspektroskopie Untersuchungen über die richtungsabhängigen Zustandsdichten des Festkörpers durchführen. Durch geeignete experimentelle Ausstattung wie etwa eine variable Photonenenergie durch Synchrotronstrahlung und einen drehbaren Analysator \rightarrow ARUPS (angular resolved UPS), ist es sogar möglich, die Band-

struktur eines Metalls vollständig zu vermessen. In Bild 27 ist die Bandstruktur des Rutheniums [LandBörn 64] dargestellt.

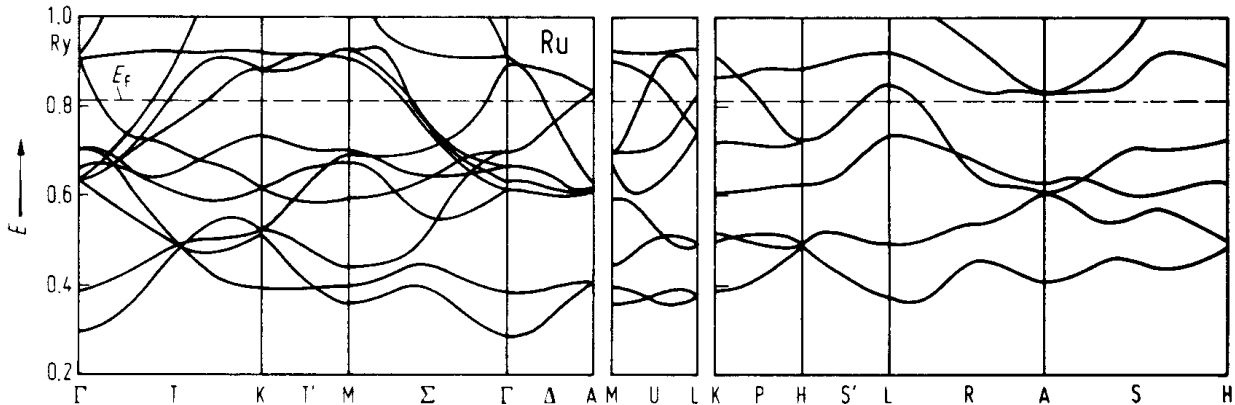


Bild 27: Bandstrukturen des Rutheniums [LandBörn 64]. Zu den reziproken Raumrichtungen siehe auch Bild 30 in Abschnitt 2.4.1.

Durch eine Heliumgasentladung in einer Heliumlampe (Abschnitt 2.2) wurden primär zwei starke Linien zur Spektroskopie an den Rutheniumkristallen verwendet. Die He I- und He II-Linien, deren Eigenschaften in Tabelle 4 aufgeführt sind, wurden hinsichtlich ihrer relativen Intensitäten auf einen Maximalwert von 100, bezogen auf He I, normiert.

Tabelle 4: Tabelle der verwendeten Heliumlinien der Gasentladungslampe.

Linie	E[eV]	λ [nm]	Übergang	rel. Intensität.	E_{Ion} [eV]
He I	21.22	58.43	$2^1p_1 \rightarrow 1^1s_0$	100	24.6
He II	40.82	30.38	$2^2p \rightarrow 1^2s$	33.5	54.5

Die Strahlung ist unpolarisiert mit Linienbreiten der Größenordnung 1 meV - 20 meV ($5 \cdot 10^{-2}$ nm - 10^{-4} nm) und hängt von der jeweiligen Anregungsform ab. Die Strahlung im Gas entsteht dabei durch Übergänge von Elektronen zwischen gebundenen Energieniveaus der Heliumatome (Linienstrahlung, z.B. He I und He II) oder durch Rekombination freier Elektronen (Kontinuumsstrahlung). Das UV-Licht fällt unter dem Einfallswinkel $\Phi = 45^\circ$ zur Probennormalen $[0001]$ - innerhalb der durch die Richtungsvektoren $[0001]$ (Terrassennormale) und $[10\bar{1}0]$ aufgespannten Azimutalebene - ein (Bild 28). Dabei wurden Photoelektronen mittels der He I und He II Übergänge angeregt und unter verschiedenen Emissionswinkeln (Azimutwinkel) Θ beobachtet.

Bild 28 zeigt die atomare Geometrie der Oberfläche und die Richtung $[10\bar{1}0]$, entlang derer die Photoelektronenemission beobachtet wurde. Dieses entspricht der reziproken Raumrichtung ΓT innerhalb der Brillouinzone.

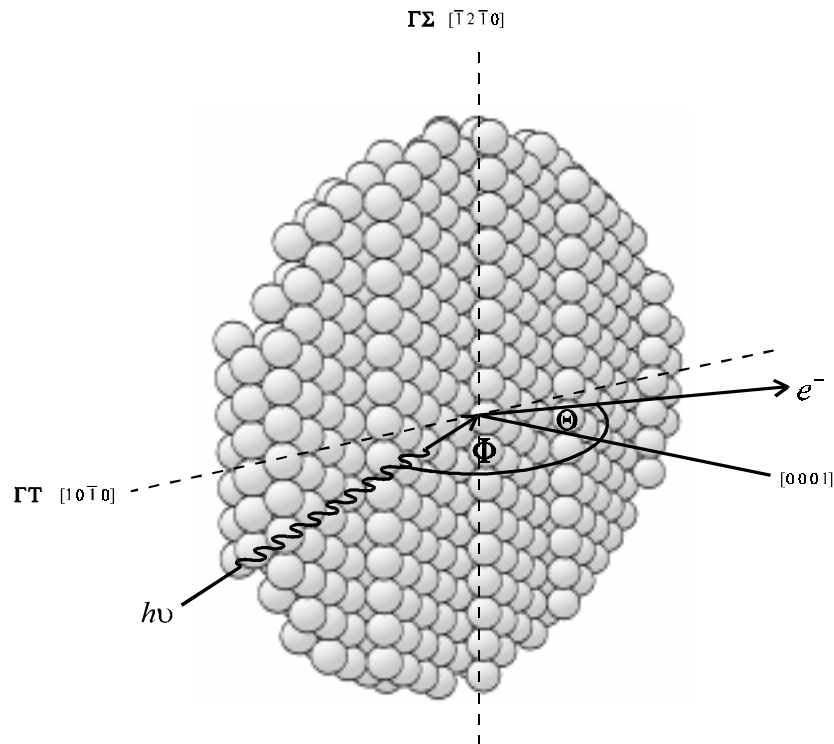


Bild 28: Experimentelle Geometrie der UV-Messungen. In eckigen Klammern sind die Realraumrichtungen festgehalten. Griechische Großbuchstaben bezeichnen die reziproken Raumrichtungen in der Brillouinzone.

2.4 Präparation und Geometrie vizinaler Ru(0001)-Oberflächen

In diesem Abschnitt werden die zur Präparation von gestuften Rutheniumkristallen unterschiedlicher Terrassenweite, mit $[0001]$ -Terrassen und in $[10\bar{1}0]$ -Richtung verlaufenden Stufen, benötigten Informationen gewonnen. Dazu werden zunächst die Grundlagen der hexagonal dichtest gepackten (HCP) Kristallstruktur und deren spezieller Indizierung zur Beschreibung der Raumrichtungen dargestellt. Mittels der Röntgenbeugungsanalyse nach Laue (Abschnitt 2.4.2) werden die Schnittrichtungen der einzelnen Kristalle mit den jeweiligen Terrassenweiten $(0\ 0\ 0\ 1)$, $(10\ \bar{1}\ 22)$, $(10\ \bar{1}\ 12)$ und $(10\ \bar{1}\ 8)$ bestimmt. Im Anschluß daran (Abschnitt 2.4.3) erfolgt die Ermittlung wichtiger geometrischer Größen für den speziellen Fall des Rutheniumgitters.

Nachfolgend werden in Abschnitt 2.4.4 die Vorgehensweisen der Oberflächenpolitur und einer sich im UHV (Ultra Hoch Vakuum) anschließenden 'in situ' - Präparation zur Beseitigung von Oberflächenverunreinigungen erläutert.

2.4.1 Hcp-Kristallsystem des Rutheniums

Ruthenium kristallisiert als hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp, Mg-Typ) mit einer Schichtanordnung der Folge \overline{AB} (Bild 29a). Die primitive Zelle des hexagonalen Gitters (Bild 29b) ist in Bild 29c zusammen mit den Basisvektoren a_i ($i=1,2,4$, die Bedeutung von a_3 folgt später) relativ zur herkömmlichen (Bravais)-Einheitszelle (gestrichelte und durchgezogene Linien) dargestellt.

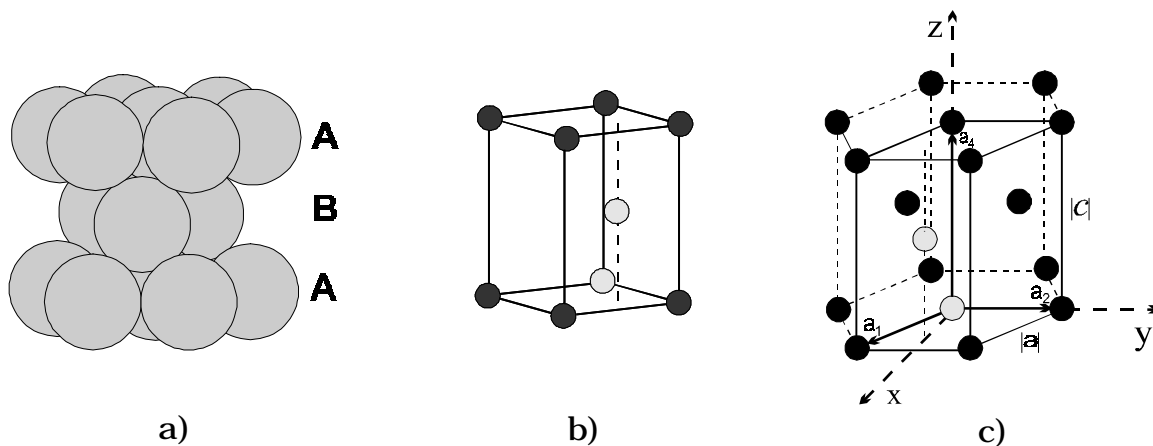


Bild 29: a) Kugelmodell des hcp-Kristalls mit der Schichtfolge \overline{AB} . b) primitive Zelle des hcp-Kristalls mit Basisatomen (hellgrau gezeichnet). c) Bravais-einheitszelle (gestrichelt und durchgezogene Linien).

Die Gitterkonstanten der dichtesten Kugelpackung sind $|a|=2,71\text{\AA}$ und $|c|=4,28\text{\AA}$. Das Gitter besitzt eine Basis aus zwei Atomen, wobei jedes Atom 12 nächste Nachbaratome aufweist. Zur räumlichen Beschreibung der Struktur verwendet man eine „quasi 4-dimensionale“ Indizierung der Richtungen im Kristall. Diese sogenannte Miller-Bravais-Indizierung baut auf ein 4-achsiges Koordinatensystem auf. Die Achsen a_1 , a_2 , a_3 liegen in der hexagonalen Ebene um 120° gegeneinander verdreht, während die Achse $a_4 \perp$ zu dieser Ebene steht. Es ergeben sich durch geometrische Überlegungen die in Bild 30 dargestellten Raumrichtungen.

Da die Miller-Bravais-Indizes $[hki\ell]$ dem Bildungsgesetz

$$h\bar{a}_1 + k\bar{a}_2 + i\bar{a}_3 + \ell\bar{a}_4 \quad , \text{ mit } h + k = -i \quad (23)$$

unterliegen, begegnet man häufig auch neben der Bezeichnung $[hkil]$ der auf drei Komponenten gekürzten Schreibweise $[hk.\ell]$. Da der Vektor \bar{a}_3 nicht linear unabhängig von \bar{a}_1 und \bar{a}_2 ist, deutet in letzterer Schreibweise der Punkt auf die aus der Beziehung $h + k = -i$ einfach zu errechnende Komponente i und wird häufig auch - unter ausdrücklicher Angabe der Verwendung einer Miller-Bravais-Indizierung - weggelassen.

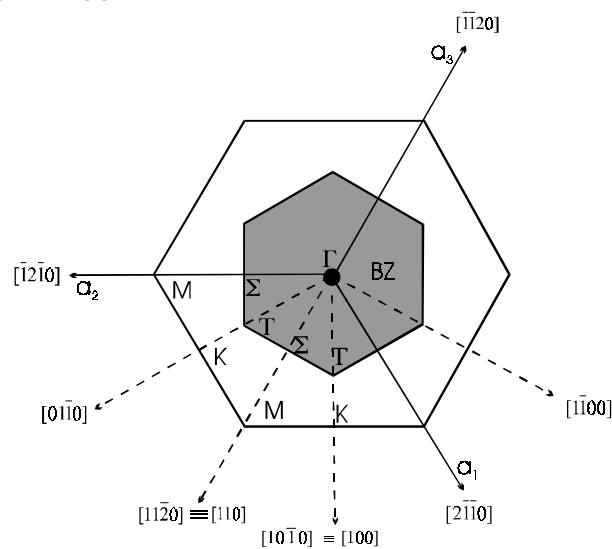


Bild 30: Miller-Bravais-Realraumrichtungen (äußeres Hexagon) und Richtungen des reziproken Raumes (inneres, graues Hexagon) des hcp Gitters.

2.4.2 Methoden zur Charakterisierung der Symmetrie

Für die Herstellung von vizinalen Ru(0001)-Kristallproben werden im folgenden Symmetriebetrachtungen über den Festkörper und dessen Oberfläche, an der ein Symmetriebruch durch fehlende Nachbaratome vorliegt, diskutiert. Ru(0001) und vizinale Oberflächen gehören zur Punktgruppe D_{3h} nach Schoenflies. Diese Symbolik steht für eine 3-zählige Hauptdrehachse mit horizontaler (h) Spiegelebene und drei 2-zähligen Drehachsen, die senkrecht zur Hauptdrehachse ver-

laufen. Bild 31 zeigt die Symmetrieelemente dieser Punktgruppe in der stereographischen Projektion. Da die hexagonale Zelle hier durch die Packungsfolge \overline{AB} ein zusätzliches Atom enthält und somit durch eine Basis definiert ist, verringert sich die Symmetrie.

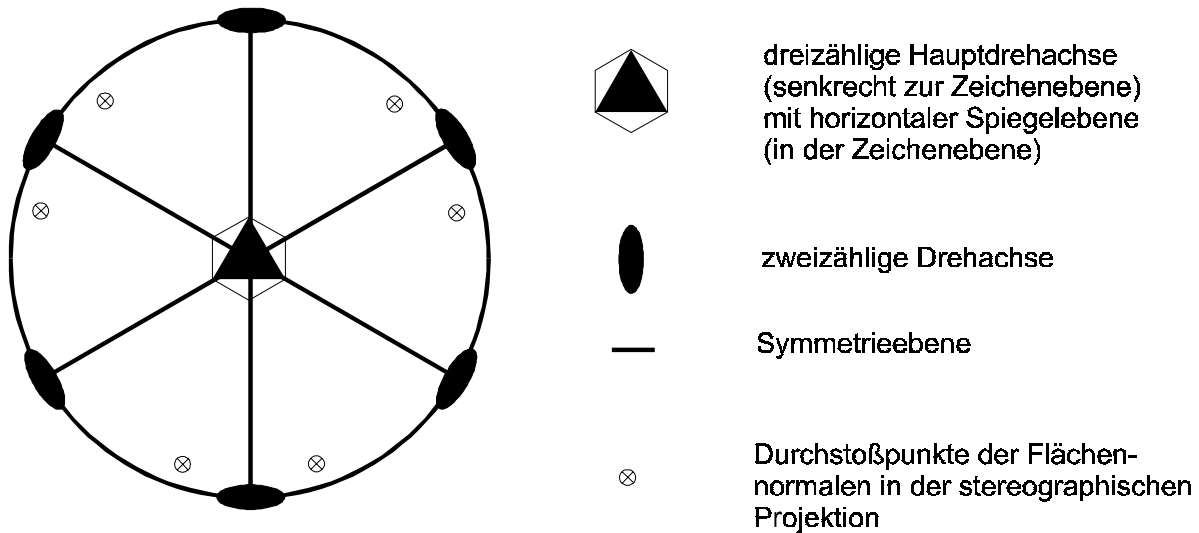


Bild 31: Stereographische Projektion der hexagonalen Kristallklasse mit D_{3h} -Symmetrie

Man erhält dadurch keine 6-zählige-, sondern eine 3-zählige Hauptdrehachse. Um die Kristallsymmetrie des Ru-Einkristallrohrlings (zylindrische Form, Durchmesser = 10 mm, Länge = 20 mm) zu überprüfen, wurde das Laue-Verfahren angewandt (Bild 32).

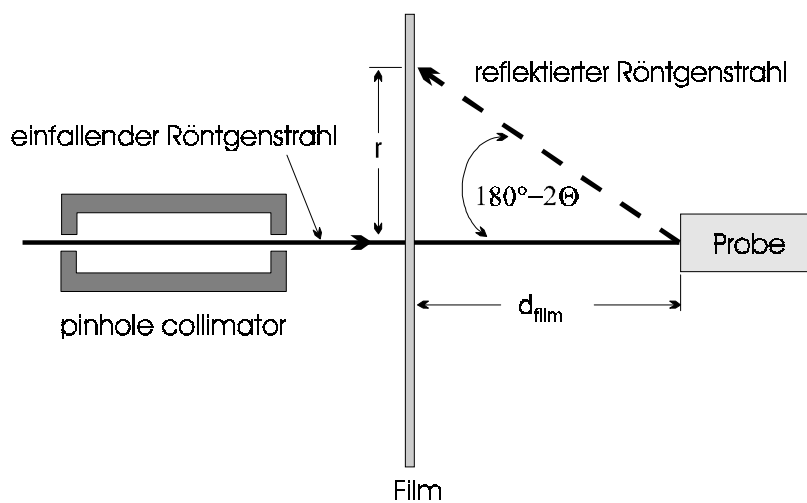


Bild 32: Experimenteller Aufbau für Laue-Rückstreu-Aufnahmen

Bei diesem Verfahren werden Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände (1 \AA) des Kristalls liegen, gebeugt. In der Versuchsanordnung der hier zur Anwendung gekommenen Laue-Rückstrahlmethode, wird ein Röntgenstrahl mit kontinuierlichem Spektrum (Bremsstrahlungsspektrum) auf den Einkristall gerichtet. Jede Netzebene des Kristalls wählt aus diesem Spektrum eine die Braggsche Beugungsbedingung (Gl. 24) erfüllende Wellenlänge λ aus und erzeugt somit einen gebeugten Strahl (Reflex).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (24)$$

Diese Strahlen bilden dann das Beugungsmuster auf einer ebenen Fotoplatte, aus dem dann die strukturellen Eigenschaften und Orientierungen des Kristalls ermittelt werden können. Die Fotoebene befindet sich senkrecht zum einfallenden Strahl zwischen Röntgenquelle und Probe.

Um die exakte Orientierung des Kristalls aus dem Beugungsmuster zu ermitteln, benötigt man den Abstand d_{film} (60 mm). Mit dieser Größe und dem Abstand r eines Spots zum Zentrum kann man mit Gleichung 25 den Braggwinkel der jeweiligen Reflexe bestimmen.

$$\tan(180^\circ - 2\theta) = r/d_{\text{film}} \quad (25)$$

Die Laue Spots liegen beim Rückstrahl-Verfahren auf speziellen Kegelschnittbahnen (Hyperbeln und Geraden) (Bild 33). Diese Bahnen entstehen durch die Anordnung aller gebeugten Strahlen, die durch Drehung der Netzebenen um eine Achse, die senkrecht zu deren Normalen gerichtet ist (Zonenachse), gebildet werden. Bei senkrecht zum einfallenden Strahl gerichteter Zonenachse (Z1) liegen die Laue-Spots auf einer Geraden, während sie bei einer zur Senkrechten gekippten Zonenachse (Z2) auf Hyperbelbahnen liegen. Durch einen Vergleich des erhaltenen Laue-Diagramms mit bereits vorhandenen Beugungsmustern (Laue-Atlas) von Elementen gleicher Struktur - Ruthenium ist mit dem Magnesiumgitter zu vergleichen - erhalten wir die Reflexindizierung für die aktuell vorliegende Struktur.

Die Laue Aufnahme des Kristalls ist in Bild 34a wiedergegeben und läßt deutlich jeweils 3 Kristallrichtungen mit hoher, bzw. sehr geringer Reflexdichte (siehe auch Bild 34b, Skizze) erkennen. Ebenfalls beobachtet man durch Vergleich mit dem Stereogramm (Bild 31) alle zuvor besprochenen Symmetriemerkmale. Der Winkel zwischen den Achsen gleicher Spotdichte beträgt 60° ; Achsen unterschiedlicher Reflexdichte sind um 30° zueinander verdreht.

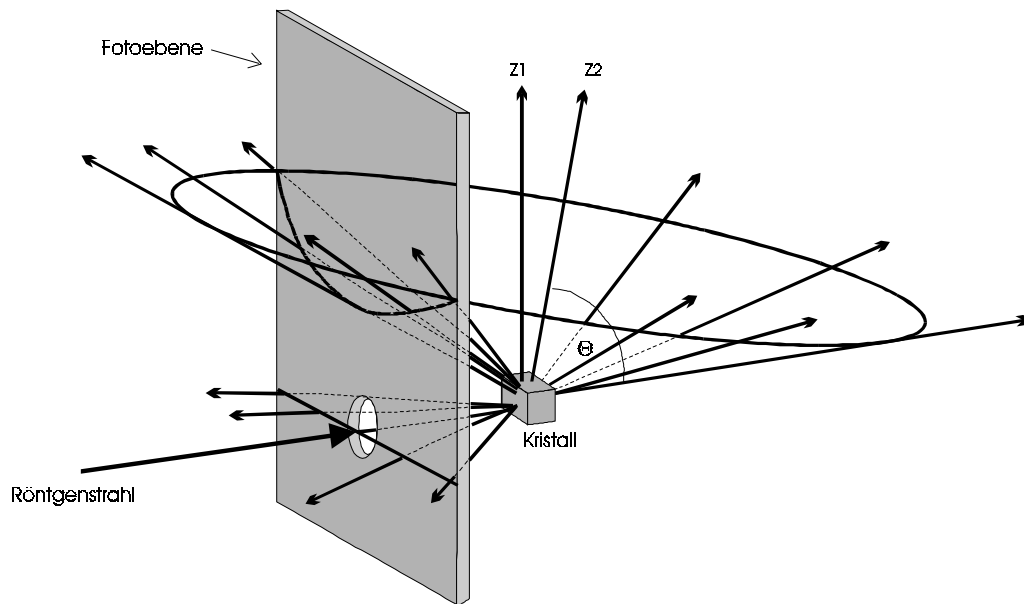


Bild 33: Anordnung der Laue-Spots, die man für bestimmte Zonenachsen (Z_1, Z_2) beim Rückstreuverfahren erhält.

Da die Röntgenbeugung ein Abbild des reziproken- oder Fourierraumes darstellt, ist eine geringe Reflexdichte mit Realraumrichtungen kleineren Netzebenenabstandes zu interpretieren. Hohe Spottedichten in der Laueaufnahme entsprechen folglich Richtungen, in denen die Netzebenen des realen Gitters größere Abstände besitzen, also dicht gepackte Atomreihen bilden (Bild 34).

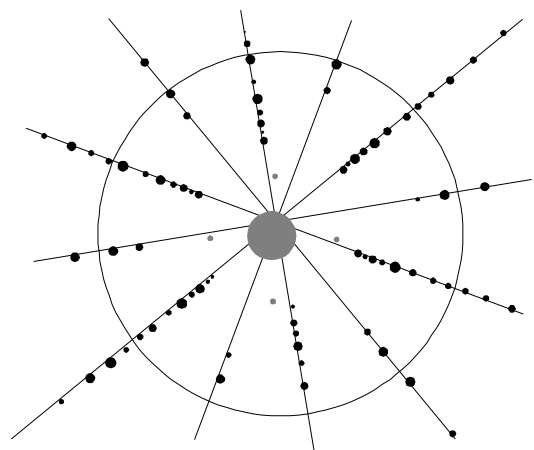
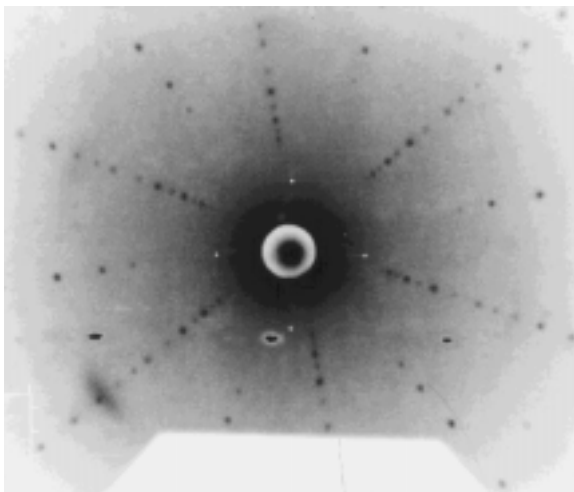


Bild 34a: Laue-Aufnahme von Ru(0001). Der Röntgenstrahl tritt durch die Bildmitte. **Bild 34b:** Schemazeichnung von Bild 34a.

2.4.3 Geometrie der vizinalen Oberflächen

Nach einer Charakterisierung der Röntgenbeugungsstrukturen wurde die gewonnene Information auf den Realraum übertragen d.h., daß nun die für eine Präparation bestimmter gestufter Oberflächen - ausgehend von der vorhandenen Ru(0001)-Oberfläche - notwendigen Schnittrichtungen ermittelt werden können. Dazu betrachten wir ein Kugelmodell der (0001)-Fläche des Rutheniums. In Bild 35 sind dazu die durch das Beugungsbild (Bild 34) repräsentierten Netzebenenabstände (in Symmetrieachsenrichtung) dargestellt.

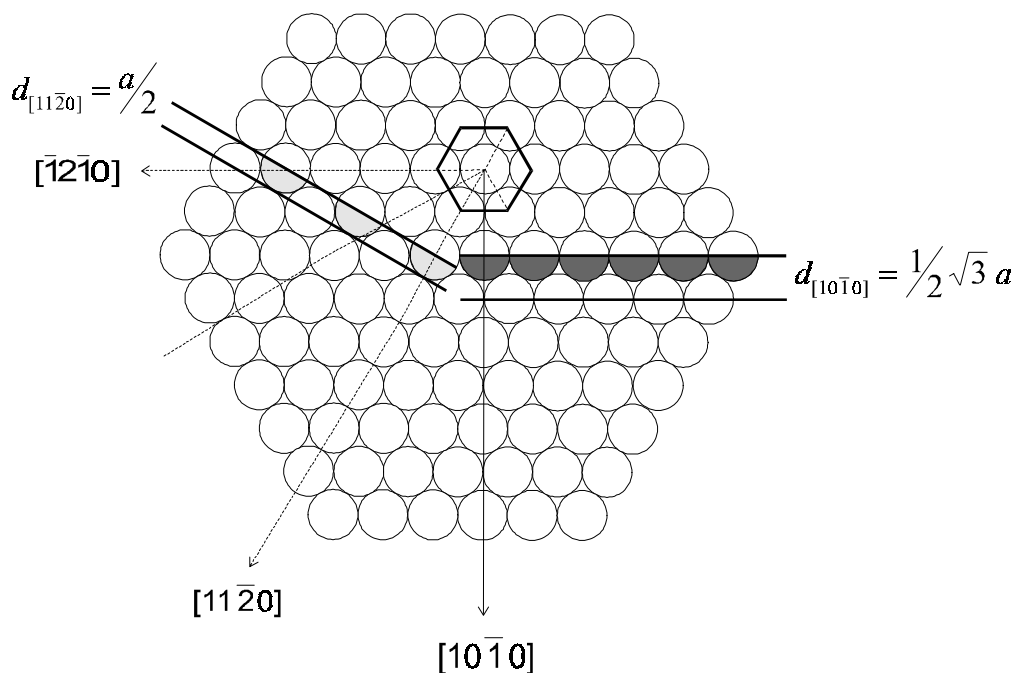


Bild 35: Ru(0001)-Oberflächenmodell mit der Schnittrichtung $[10\bar{1}0]$ für die Präparation, bei der Stufen mit dicht gepackten Atomreihen entstehen (repräsentiert durch dunkelgraue Kugelreihen).

Der größere Netzebenenabstand ist in $[10\bar{1}0]$ -Richtung vorhanden. Würde man den Kristall entlang der $[11\bar{2}0]$ -Richtung ($30^\circ \angle [10\bar{1}0], [11\bar{2}0]$) schneiden, so erhielte man rauhe Stufen (hellgraue Kugelreihe in Bild 35). Glatte Stufen erhält man also nur, wenn die (0001)-Oberfläche des Rutheniums in $[10\bar{1}0]$ -Richtung geschnitten wird. Es müssen somit die aus der Laueaufnahme zu entnehmenden, im reziproken Raum verlaufenden Richtungen mit höherer Punktdichte (Bild 34) als Schnittrichtung des Kristalls gewählt werden.

Betrachtet man die vizinalen Kristalle (Bild 35 und 36a), so erkennt man unter Zuhilfenahme von Bild 30, daß auch im hexagonalen System letztendlich die kubischen Raumrichtungen $[110]$ ($[11\bar{2}0]$) und $[100]$ ($[10\bar{1}0]$) aufgrund der 60° -Symmetrie ($[11\bar{2}0] \equiv [\bar{1}2\bar{1}0]$) senkrecht zueinander stehen.

An der gestuften Oberfläche des hcp-Kristalls (Bild 36a) erkennt man deutlich die hexagonale Symmetrie der Terrassen; jedoch treten hier im Unterschied zu gestuften $\text{Ni}_s(111)$ -Oberflächen aufgrund der hcp-Struktur (Schichtfolge \overline{AB}) zwei verschiedene Anordnungen von Stufen alternierend auf. Bild 36b zeigt die Microfacetten dieser $[10\bar{1}0]$ -orientierten Stufen aus Bild 36a. Diese beiden Anordnungen, die von Terrasse zu Terrasse abwechseln, führen zu alternierenden Terrassenweiten von etwa x bzw. $x+0.5$ Atomen. Somit erhält man aus der Miller-Bravais-Indizierung eine durchschnittliche Terrassenlänge gemittelt über zwei aufeinander folgende Terrassen.

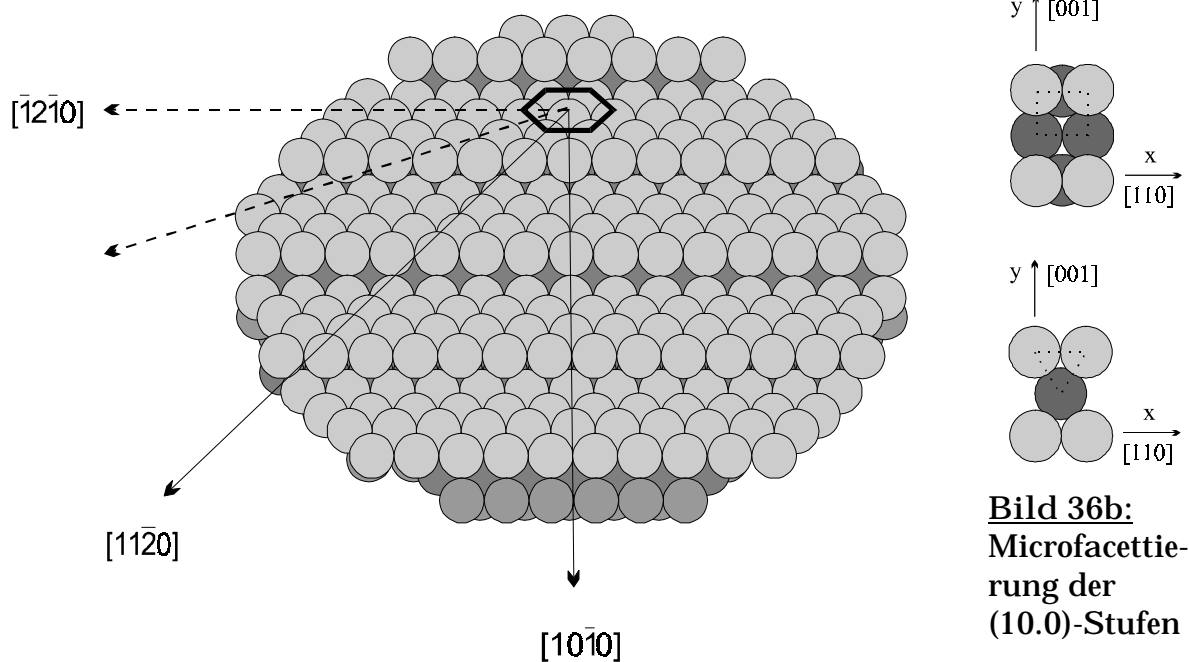


Bild 36a: Das Kugelmodell einer zu $\text{Ru}(0001)$ vizinalen Oberfläche mit der Schnittrichtung $[10\bar{1}0]$. Die $[\bar{1}2\bar{1}0]$ -Richtung stellt die zur $[11\bar{2}0]$ -Richtung um 60° gedrehte Raumrichtung gleicher Symmetrie dar.

Der Ruthenium-Einkristallrohling konnte mittels des Laue-Rückstreuverfahrens so orientiert werden, daß die Zylinderhauptachse während des Schneidevorganges mit einer Genauigkeit von $< 0,7^\circ$ in der $[0001]$ -Richtung des hcp-Gitters lag.

Mit einer Diamant-Innenlochsäge (Schnitt in Richtung höchster Reflexdichte) wurden dann Rutheniumkristalle mit einer Dicke von 1.5 mm und den nominalen Orientierungen $(0\ 0\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ \bar{1}\ 22)$, $(1\ 0\ \bar{1}\ 12)$ und $(1\ 0\ \bar{1}\ 8)$ geschnitten. Die gestuften Kristalle mit diesen Orientierungen sind durch das Sägen in Richtung jener Schnittebenen entstanden, deren Normalenvektoren sich in der von den Richtungsvektoren $[0\ 0\ 0\ 1]$ und $[1\ 0\ \bar{1}\ 0]$ aufgespannten Ebene (Bild 37) befinden und den Winkel α mit der $[0\ 0\ 0\ 1]$ -Richtung bilden. Der Winkel α berechnet sich durch geometrische Betrachtungen aus:

$$\tan\alpha = \frac{|c|}{d_{[10\bar{1}0]} \ell}, \quad \alpha (\angle [0001], [10\bar{1}\ell]) \quad (26)$$

ℓ = Miller-Bravais-Index (absolute Terrassenweite in Einheiten von $d_{[10\bar{1}0]}$),

$|c| = 4,28\ \text{\AA}$

$|a| = 2,71\ \text{\AA}$

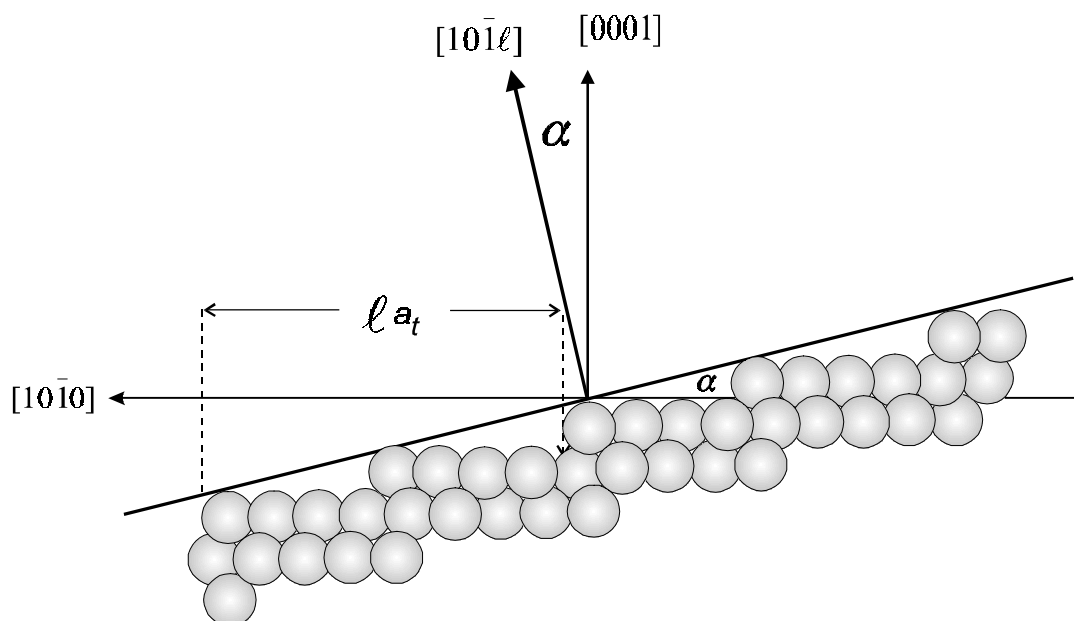
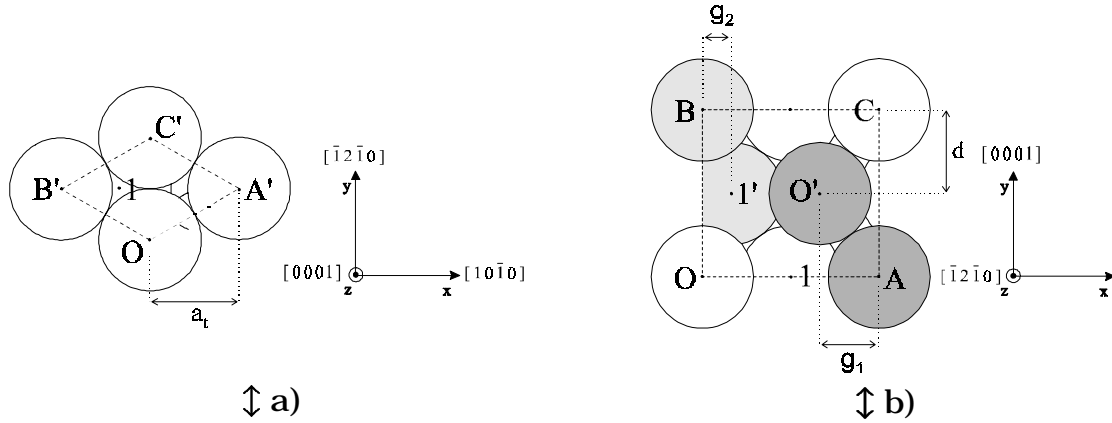


Bild 37: Normalenvektor $[10\bar{1}\ell]$ der Schnittebene im Winkel α zur $[0001]$ -Richtung am Beispiel einer gestuften $[10\bar{1}8]$ -Oberfläche (Seitenansicht).

Die so präparierten Oberflächen weisen alternierende Terrassenweiten auf, deren Terrassen $(0\ 0\ 0\ 1)$ -Orientierung besitzen. In Bild 38 sind die wichtigsten Geometriegrößen der Terrassen und Stufen dieser Oberflächen dargestellt:

In Tabelle 5 werden die geometriestimmenden Faktoren der präparierten vizi-
nalen Ru_s(0001)-Oberflächen zusammenfassend aufgelistet. Die Terrassenweiten
sind dabei durch Atomabstände a_t (Bild 38a) entlang der [10 $\bar{1}$ 0]-Terrassenrich-
tung angegeben.



$$\begin{aligned} \overline{OC'} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} a \\ \overline{OA'} &= \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} a \\ \overline{O1} &= \begin{pmatrix} \sqrt{1/12} & 1/2 & -\sqrt{2/3} \end{pmatrix} a \\ \overline{B'A'} &= \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix} a \\ a_t &= \sqrt{2/3} a = d_{[10\bar{1}0]} \\ a_t &= \sqrt{3}/2 a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{OA} &= \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix} a \\ \overline{OB} &= \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{8/3} & 0 \end{pmatrix} a \\ \overline{OO'} &= \begin{pmatrix} 2/\sqrt{3} & \sqrt{2/3} & 0 \end{pmatrix} a \\ \overline{O1} &= \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} a \\ \overline{O1'} &= \begin{pmatrix} 1/(2\sqrt{3}) & \sqrt{2/3} & -1/2 \end{pmatrix} a \\ g_1 &= \sqrt{3}/3 a \\ g_2 &= \sqrt{3}/6 a \\ d &= \sqrt{2/3} a \end{aligned}$$

Bild 38: a) Atomabstände auf den (0 0 0 1)-Terrassen wobei a_t der Abstand der
Terrassenatome in [10 $\bar{1}$ 0] -Richtung ist. b) Stufenversetzungen (g₁, g₂) und -höhe
(d) der alternierenden Stufen. Die unterschiedlich grau getönten Atompaa-
re stellen die beiden möglichen Stufenübergänge (O' A und B1') dar.

Tabelle 5: Zusammenstellung der geometrischen Parameter der präparierten
vizi-nalen Ru_s(0001)-Oberflächen.

Indizierung	Terrassen- weite T ₁ (→ [10 $\bar{1}$ 0]) in [a _t]	Terrassen- weite T ₂ (→ [10 $\bar{1}$ 0]) in [a _t]	Ø Terrassen- weite T ₁ +T ₂ (→ [10 $\bar{1}$ 0]) in [a _t]	Schnittwinkel α in [°]
(000 1)	∞	∞	∞	0
(10 $\bar{1}$ 22)	10 $\frac{2}{3}$	11 $\frac{1}{3}$	22	4,7
(10 $\bar{1}$ 12)	5 $\frac{2}{3}$	6 $\frac{1}{3}$	12	8,6
(10 $\bar{1}$ 8)	3 $\frac{2}{3}$	4 $\frac{1}{3}$	8	12,8

Die präparierten Kristallorientierungen weisen folgende Oberflächenstruktur auf:

Ru (0 0 0 1), glatt

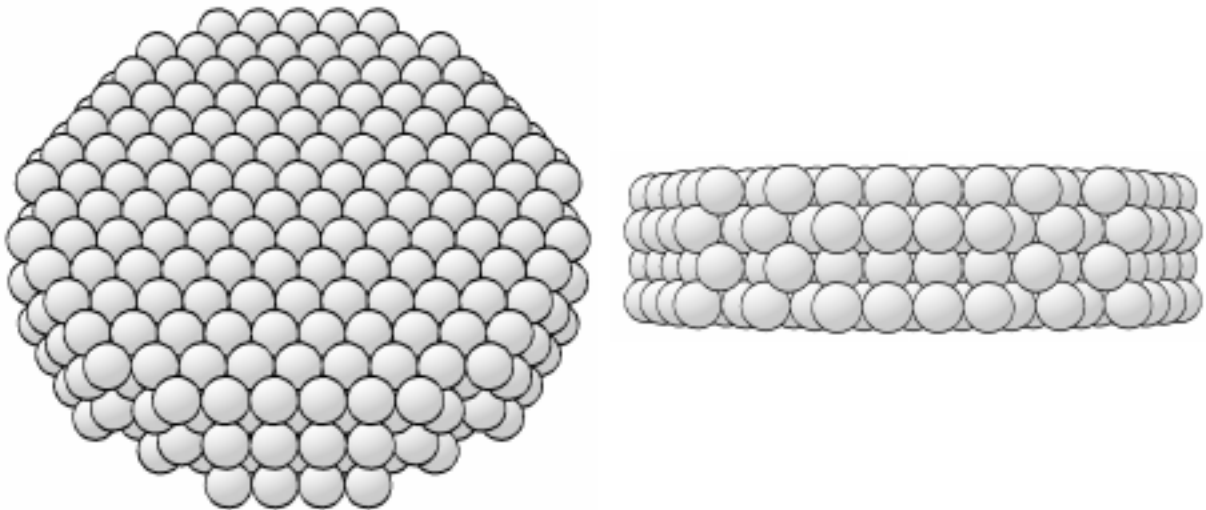


Bild 39: Vorder- (links) und Seitenansicht (rechts) der glatten Ru (0 0 0 1)-Oberfläche.

Ru($10\bar{1}22$) gestuft, mit einer Terrassenweite von ca. 11 Atomen

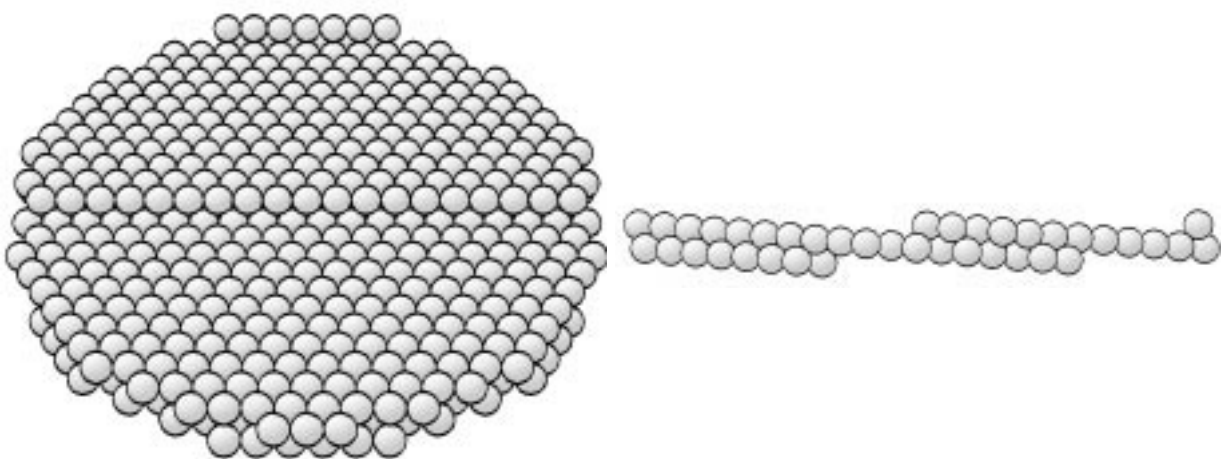


Bild 40: Vorder- (links) und Seitenansicht (rechts) der gestuften Ru($10\bar{1}22$)-Oberfläche.

Ru(10 $\bar{1}$ 12) gestuft, Terrassenweite von ca. 6 Atomen

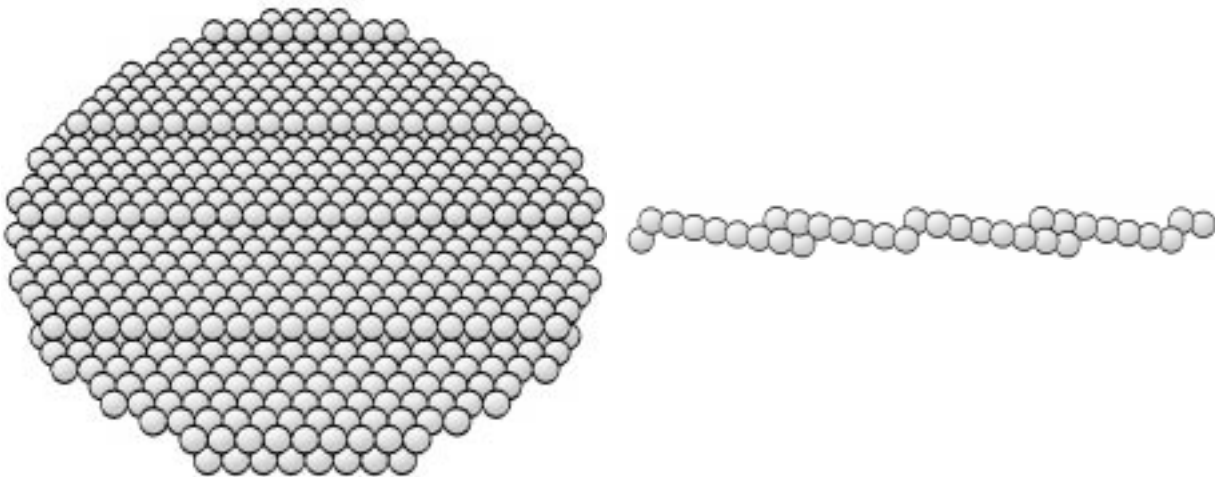


Bild 41: Vorder- (links) und Seitenansicht (rechts) der gestuften Ru(10 $\bar{1}$ 12)-Oberfläche.

Ru(10 $\bar{1}$ 18) gestuft, Terrassenweite von ca. 4 Atomen

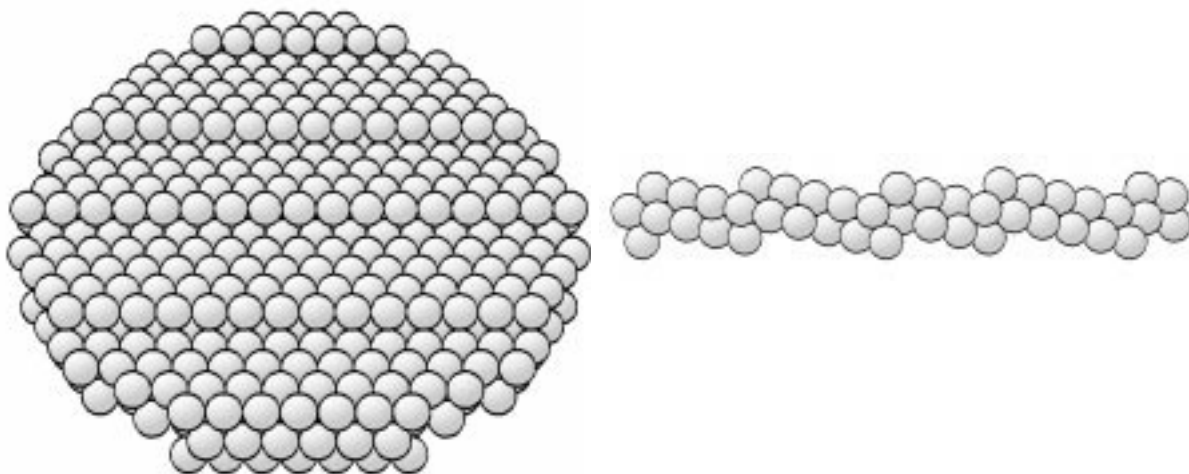


Bild 42: Vorder- (links) und Seitenansicht (rechts) der gestuften Ru(10 $\bar{1}$ 18)-Oberfläche.

2.4.4 In situ-Präparation

Abschließend wurden die Kristallproben mit Diamantpaste abnehmender Körnung ($25\ \mu\text{m} - 1\ \mu\text{m}$) geschliffen, bis deren Oberfläche hohe optische Güte aufwies. Die Reinigung der Proben in der UHV-Kammer wurde durch mehrmalige Sputter-Heizzyklen mit anschließendem Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre erreicht. Der Ar-Ionenbeschuss wurde mit einer Energie von $600\ \text{eV}$, einem Probenstrom von $I_P = 1.5\ \mu\text{A}$ und einem Argonpartialdruck von $p_{\text{Ar}} = 9 \cdot 10^{-5}\ \text{hPa}$ bei einer Temperatur von $1000\ \text{K}$ durchgeführt. Dabei wurden pro Sputterzyklus 8 verschiedene Ortskoordinaten des Kristalls für jeweils ca. 10 min. unter den bereits genannten Parametern behandelt. Um Kohlenstoffverunreinigungen zu beseitigen, wurde der Kristall in einer Sauerstoffatmosphäre bei einem O_2 -Partialdruck von $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-8}\ \text{hPa}$ und einer Temperatur von $T = 1100\ \text{K}$ für ca. 30 min. geglüht. Sauerstoffverunreinigungen konnten bei einer systemspezifischen maximalen Heiztemperatur des Kristalls von $T = 1400\ \text{K}$ desorbiert werden.

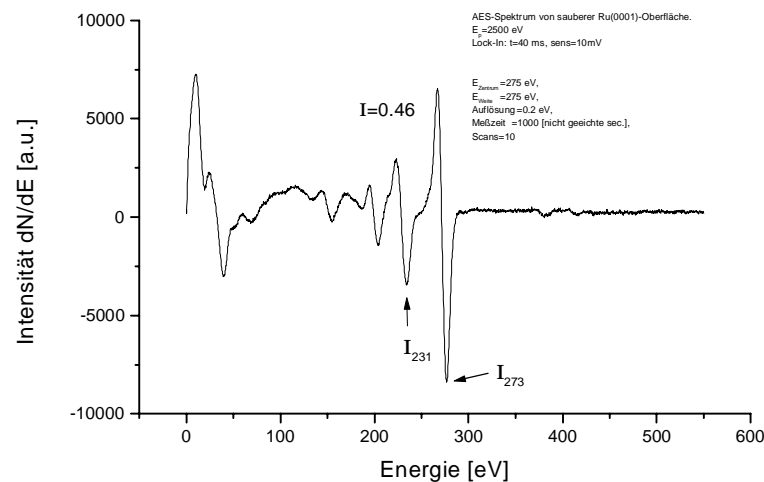


Bild 43: AES-Spektrum einer reinen Ru(0001)-Oberfläche. Die Strukturen zwischen $360\ \text{eV}$ und $420\ \text{eV}$ sind bei einer saubereren Probe sichtbar und entstehen durch Beugung [Badyal 87].

Das Augerspektrum Bild 43 zeigt eine saubere Probe, wenn das Verhältnis I_{231} / I_{273} zwischen den Intensitäten der AES-Übergänge bei $E = 231\ \text{eV}$ bzw. bei $E = 273\ \text{eV}$ größer oder gleich $0,45$ ist. Dieses Entscheidungskriterium wurde aufgrund der Überlagerung des Kohlenstoff-Auger-Überganges ($271\ \text{eV}$) mit dem $273\ \text{eV}$ -Übergang des Rutheniums zur Charakterisierung einer kohlenstofffreien Oberfläche herangezogen. Die AES-Übergänge bei $380\ \text{eV}$ und $420\ \text{eV}$ entstehen bei sauberer Probe durch Beugung [Badyal 87] und sind ebenfalls ein Indiz für Oberflächenreinheit.

3 Probencharakterisierung durch LEED

3.1 Theoretische Betrachtungen zu LEED-Modellrechnungen

3.1.1 Kinematische Streutheorie

Ergebnisse von LEED-Beugungsexperimenten werden durch Auswertung der Beugungsintensitäten hinsichtlich ihrer geometrischen Anordnung und deren relativen Intensitäten (Helligkeitsverteilungen) aus den Beugungsbildern gewonnen. Eine weitere Überprüfung bzw. Interpretationshilfe für solche Experimente kann durch theoretische Betrachtungen geleistet werden. Mit Hilfe der kinematischen Streutheorie [ErtlKüp 85] können in erster Näherung - bei ausschließlicher Berücksichtigung von elastischen Einfachstreuprozessen - experimentelle Ergebnisse aus LEED-Beugungsexperimenten bestätigt werden. Hier nutzt man bei Rechnungen einen Ansatz, der dem Huyghenschen Elementarwellenprinzip der Mechanik zugrundeliegt. Jedes Atom im Gitter des Festkörpers wird als Ausgangspunkt einer elementaren, elektromagnetischen Kugelwelle formuliert. Da bei Einkristallen die vorhandene periodische Anordnung der Atome durch Kenntnis der Gitterparameter geometrisch eindeutig festgelegt ist, kann auf relativ einfache Weise ein Streualgorithmus zur Berechnung der Beugungsintensitäten (Interferenzwellenfunktion $J(\phi)$) an der Festkörperoberfläche erstellt werden. Es werden dabei die Wellenfunktionen der einfallenden Elektronenwelle mit der ausfallenden, gestreuten Elektronenwelle superponiert. Die nachfolgenden Abschnitte sollen Schrittweise zu diesem Algorithmus führen.

3.1.2 LEED-Streuintensitäten an gestuften Oberflächen

Im speziellen sollen hier vizinale $\text{fcc}_s(111)$ - und $\text{hcp}_s(0001)$ -Oberflächen – gestufte Oberflächen mit atomar glatter, hexagonaler Terrassenstruktur und glatten Stufen – betrachtet werden. Bei $\text{fcc}_s(111)$ -Oberflächen liegt eine Struktur mit gleichen Terrassenweiten und Stufenübergängen vor (siehe Bild 44a). Dagegen erhält man bei der Präparation vizinaler $\text{hcp}_s(0001)$ -Oberflächen der Stapelfolge AB – für in $[10\bar{1}0]$ -Richtung verlaufende Stufen – alternierende Terrassenweiten und Stufenübergänge (Bild 45a). Repräsentanten solcher Oberflächen sind für die $\text{fcc}_s(111)$ -Klasse die $\text{Ni}_s(111)$ - und für die $\text{hcp}_s(0001)$ -Klasse die $\text{Ru}_s(0001)$ -Oberflächen, die hier näher untersucht werden sollen.

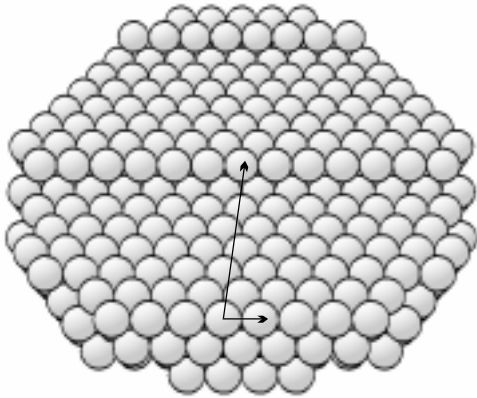


Bild 44a: Kugelmodell Ni(775)

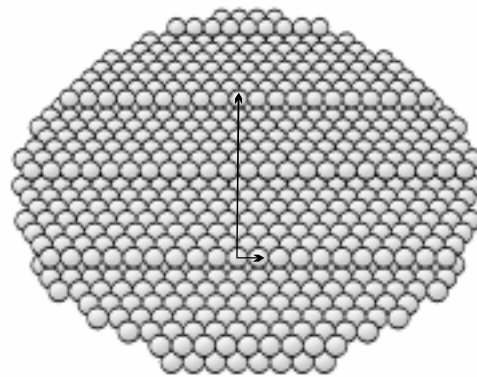


Bild 45a: Kugelmodell Ru($10\bar{1}12$)

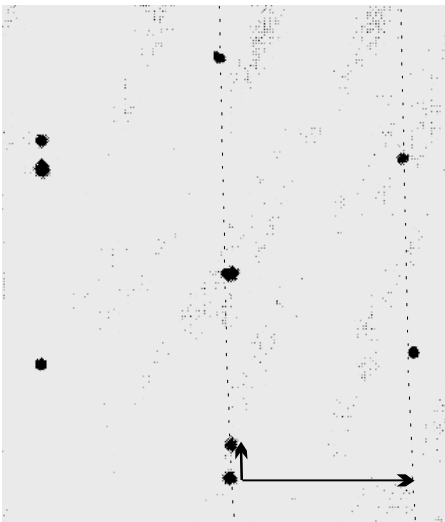


Bild 44b: LEED-Bild Ni(775)

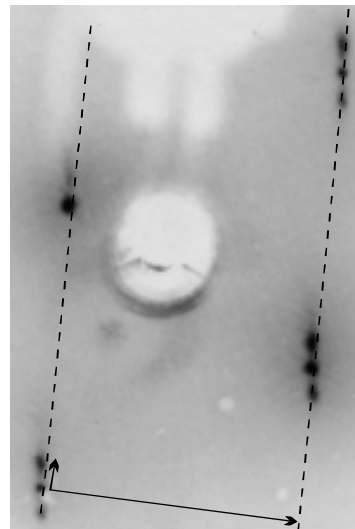


Bild 45b: LEED-Bild Ru($10\bar{1}12$),
T=108K / E=97 eV

Im Gegensatz zu glatten Oberflächen mit hexagonaler Oberflächenstruktur (Bild 46a), bei denen die LEED-Beugungsmuster Einfachreflexe in hexagonaler Anordnung zeigen (Bild 46b), findet man bei vizinalen $\text{Ni}_s(111)$ -Oberflächen Beugungsmuster mit hexagonaler Grundstruktur - die von den (111)-Terrassen erzeugt werden - und eine energieabhängige Aufspaltung der Einzelreflexe in Doppelreflexe (Bild 44b, hier $\text{Ni}(775)$). Diese Dublettaufspaltung wird durch vorhandene Stufen hervorgerufen.

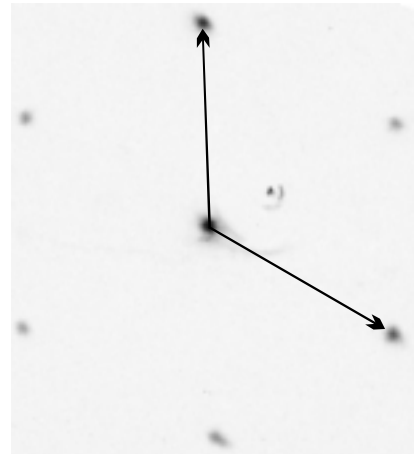
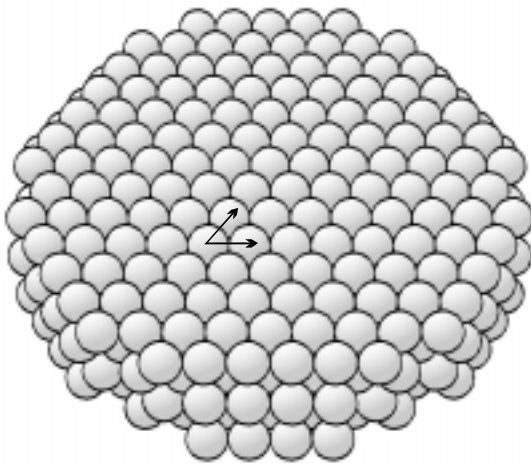


Bild 46a: Kugelmodell Ru(0001)

Bild 46b: LEED-Bild Ru(0001)

Bei vizinalen $\text{Ru}_s(0001)$ -Oberflächen (Bild 45a, hier $\text{Ru}(1\ 0\ \bar{1}\ 12)$) erhält man im Gegensatz zur Dublettaufspaltung der vizinalen $\text{Ni}_s(111)$ -Strukturen eine energieabhängige Triplettaufspaltung der hexagonalen Grundstrukturereflexe, hier am Beispiel von $\text{Ru}(1\ 0\ \bar{1}\ 12)$ in Bild 45b, die durch zwei verschiedene, alternierende Stufenübergänge und Terrassenlängen zustande kommt. Die Bilder 46a und 46b stellen die Ergebnisse für glatte Oberflächen dar. Im folgenden sollen diese experimentellen Unterschiede durch Streurechnungen verifiziert werden.

3.1.3 Streufunktion für vizinale $\text{fcc}_s(111)$ -Oberflächen

Von der Gruppe vizinaler $\text{fcc}_s(111)$ -Strukturen sollen speziell solche mit geraden Stufenkanten am Beispiel einer $\text{Ni}(775)$ -Oberfläche behandelt werden. Seit den Untersuchungen von Ellis und Schwoebel [Ellis 68] ist die energieabhängige Aufspaltung der LEED-Reflexe bei gestuften Einkristalloberflächen bekannt. Beide Spots der Dublettaufspaltung liegen dabei in gleichem Abstand zum ursprünglichen Ort des Einzelreflexes.

Die Ableitung der Intensität der an gestuften Oberflächen – hier Strukturen mit identischen Terrassen und Stufen – gebeugten Elektronen wird zunächst in Anlehnung an Hölzl [Hölzl 79] dargestellt. Detailliertere Betrachtungen hierzu wurden von Spinzig [Spinzig 88] durchgeführt. Dort wird von einem 2-dimensionalen Kugelmodell ausgegangen, wie in Bild 47 dargestellt.

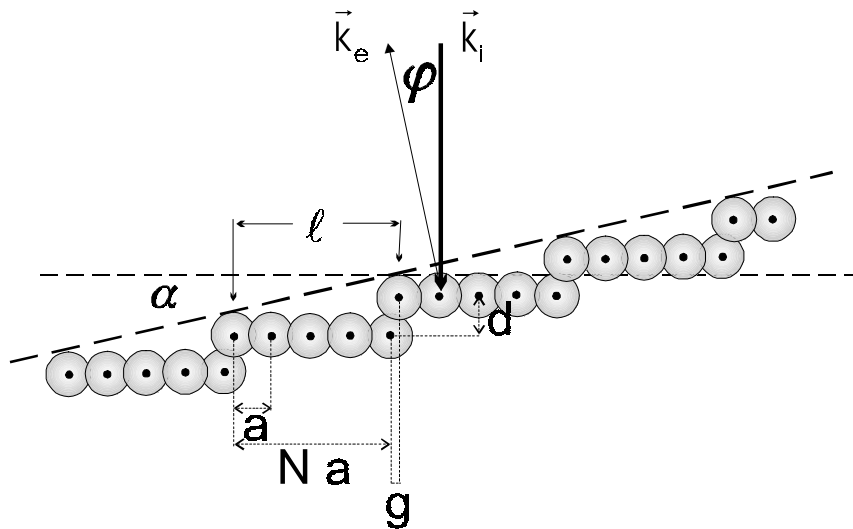


Bild 47: 2-dimensionales Kugelmodell einer gestuften $fcc_s(111)$ -Oberfläche.

Der Normalenvektor einer vizinalen (höher indizierten, benachbarten) Oberfläche ist um den Winkel α zur Normalen der „niedrigst indizierten“ (nicht gestuften) Oberfläche geneigt, wobei die monoatomare Stufenhöhe durch d gegeben sei. Die Entfernung ℓ benachbarter Stufenatome errechnet sich dann aus:

$$\ell = \frac{d}{\tan \alpha} \quad (27)$$

Betrachtet man den Wellenvektor \vec{k} , der sich aus der Differenz der einfallenden Elektronenwelle des Wellenvektors \vec{k}_i , mit der gebeugten Welle des Wellenvektors \vec{k}_e bildet $\rightarrow \vec{k} = \vec{k}_e - \vec{k}_i$, so läßt sich die Streufunktion $J(\varphi)$ und damit die Intensität der gebeugten Elektronenwelle schreiben als:

$$J(\phi) \sim \underbrace{\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N k a \sin\phi\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} k a \sin\phi\right)}}_{\text{Terrassenterm}} \cdot \underbrace{\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} k n \Phi\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} k \Phi\right)}}_{\text{Stufenterm}} \quad (28)$$

$$\Phi = (N a + g) \sin\phi + d (1 + \cos\phi), \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

N = Anzahl der Terrassenatome

n = Anzahl der Terrassen

Da die Streufunktion für bestimmte Werte von ϕ Nullstellen im Nenner der Terrassen- bzw. Stufenterme aufweist, ist eine Grenzwertbildung notwendig. Für folgende Werte treten Nullstellen im Nenner der Streufunktion auf:

$$\text{Terrassenterm: } a \sin\phi = z \lambda \quad (29)$$

$$, z = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\text{Stufenterm: } \Phi = z \lambda$$

Zur Grenzwertbildung bietet sich hier die Regel von de l'Hospital [Bronstein 84] an:

$$\text{Terrassenterm: } \lim_{x \rightarrow z\pi} \frac{\sin^2(Nx)}{\sin^2x} = N^2$$

$$, z = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\text{Stufenterm: } \lim_{x \rightarrow z\pi} \frac{\sin^2(nx)}{\sin^2x} = n^2$$

$$(30)$$

Da diese Grenzwerte die maximalen Beugungsintensitäten der Streufunktion $J(\phi)$ darstellen, kann die Gesamtintensität durch Multiplikation der Gleichung 28 mit dem Faktor $(N \cdot n)^{-2}$ auf den Wert 1 normiert werden.

Im Anhang A1 dieser Arbeit ist ein - mittels des Programmes Mathematica 2.2 - programmierter Algorithmus ('formel0.ma') dieser Streufunktion für eine gestufte Ni(775)-Geometrie formuliert und aufgelistet. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Rechnungen dargestellt.

In Bild 48 sind für unterschiedliche Elektronenenergien die Intensitäten der Gesamtstreuungsfunktionen $J(\phi)$ mit ihren Stufen- und Terrassenstreutermen - einer Oberfläche mit 6 Stufen und 5 Terrassen, die jeweils eine Weite von 6 Atomen aufweisen - dargestellt. In Teil (a,d) dieses Bildes sind jeweils die Beugungs-

intensitäten einzelner, 6 Atome weiter Terrassen, zu sehen. In (b,e) sind die Streuamplituden von 6 Stufen gezeigt. Das Produkt aus a)•b) bzw. d)•e) repräsentieren die Bilder 48c bis 48f.

Deutlich zu sehen, ist im Gesamtstreuterm (Bild 48c) eine Dublett-Aufspaltung des $(\bar{1}|0)$ -Reflexes, die (siehe auch Bild 48f) energieabhängig ist. Die Extremwertbedingung (Gl.29) des Stufentermes Φ aus Gl.28 liefert für den $(0|0)$ -Reflex ($\phi=0$):

$$\Phi_{(\phi=0)} = 2 d = z \lambda \quad , z = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (31)$$

eine Beziehung zur Ermittlung der Stufenhöhe d.

Ordnet man nun der Variablen λ aus Gleichung 31 die De Broglie -Wellenlänge mit $\lambda = \frac{h}{mv}$ zu, so folgt für die Energieabhängigkeit der Elektronenwellenlänge:

$$\lambda[\text{nm}] = \sqrt{\frac{1.504}{U}} \quad , U = \text{Elektronenenergie [eV]} \quad (32)$$

Durch Einsetzen von Gl.31 in Gl.32 erhält man schließlich:

$$U_{(0|0)} [\text{eV}] = \frac{1.504 z^2}{4 d^2} \quad , d = \text{Stufenhöhe [nm]} \quad (33)$$

$U_{(0|0)}$ ist die Energie des $(0|0)$ -Reflexes, bei der im Beugungsbild Doppel- bzw. Einzelreflexe mit jeweils lokal maximaler Helligkeit entstehen. Ganzzahlige z (1, 2, 3 ...) liefern Elektronenenergien, bei denen Einzelreflexe erscheinen, während halbzahlige z (0.5, 1.5, 2.5 ...) Energiewerte für das Auftreten von Doppelreflexen bestimmen.

Gleichung 33 wurde erstmals von Henzler [Henzler 70] abgeleitet und ermöglicht die Bestimmung der Stufenhöhe. Sie liefert für halbzahlige Werte von z eine symmetrische Dublettaufspaltung des $(0|0)$ -Reflexes mit lokaler, maximaler Intensität. Einzel- oder Dublettnebenmaxima der Beugungsreflexe erscheinen hierbei mit höheren normierten Intensitäten im Spektrum (siehe Bild 48f) und die Aufspaltungen sind nicht symmetrisch hinsichtlich ihrer Streuamplituden. Bei ganzzahligen Werten von z verhält es sich konträr. Der $(0|0)$ -Reflex spaltet nicht auf und tritt als Einzelreflex mit höchster normierter Intensität hervor (siehe Bild 48c), wobei die lokalen Intensitäten von Dublettaufspaltungen der Nebenmaxima symmetrisch sind.

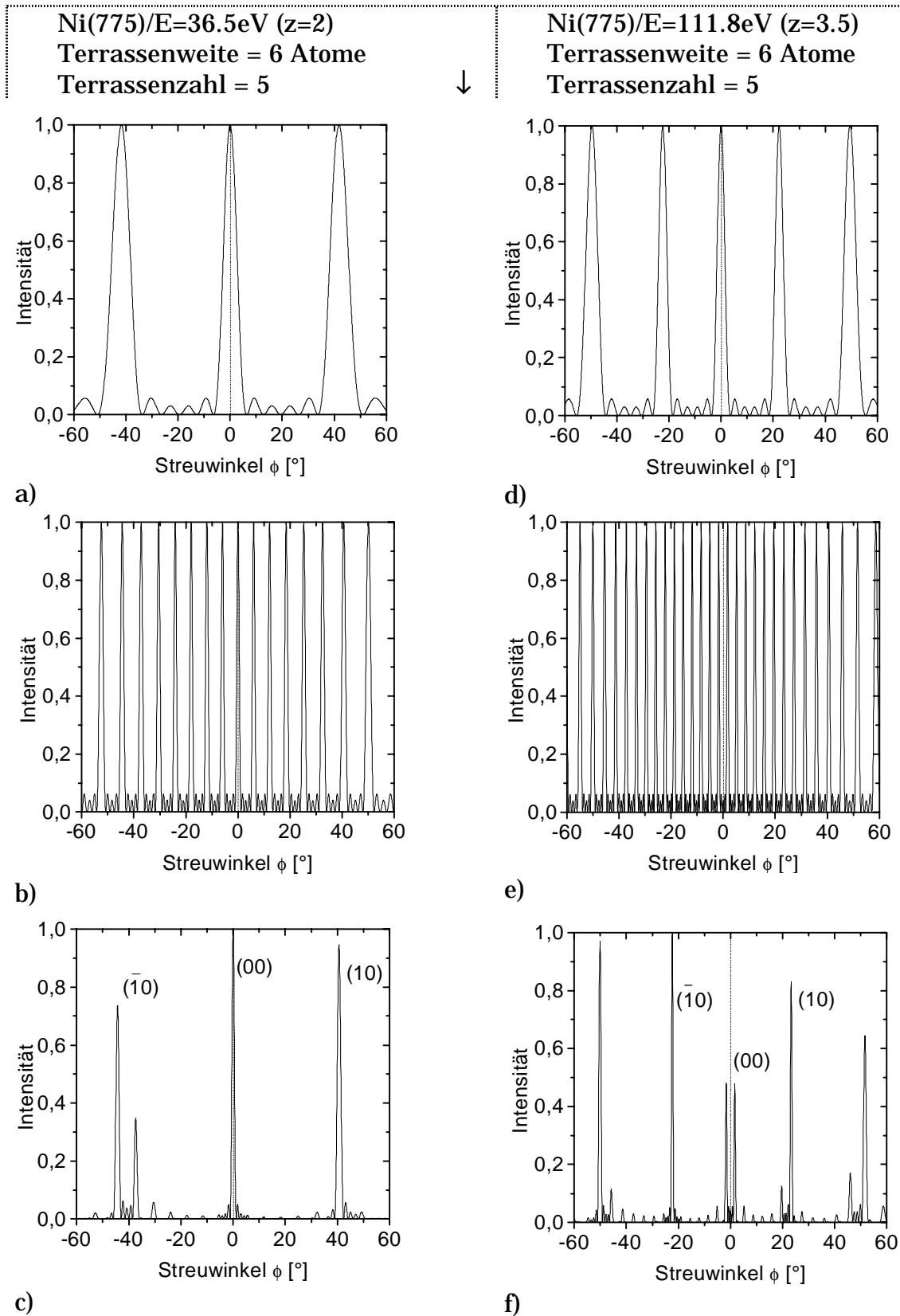


Bild 48: Die Spektren a)-c) wurden mit einer Elektronenenergie von 36.5 eV, die Spektren d)-f) mit 111.8 eV gerechnet [Anhang]. Bei Annahme einer Ni(775)-Geometrie erhält man in a) und d) die Streuamplitude einer separierten Terrasse mit einer Tiefe von 6 Atomen, in b) und e) die Streuamplitude der Stufenatome und in c) und f) das Produkt der jeweiligen Streuintensitäten von a).b) bzw. d).e).

Auswerte-Kriterien:

- Trägt man die Elektronenenergien, bei denen der $(0|0)$ -Reflex mit maximaler Helligkeit mehrfach aufspaltet bzw. als Einzelintensität auftritt, gegen z^2 auf, so kann aus der Steigung dieses Graphen die Stufenhöhe d [nm] ermittelt werden (siehe Gl.33).
- Betrachtet man die Breite der Aufspaltung von Multireflexen, so erhält man ein weiteres Kriterium für die Charakterisierung der Oberfläche - die Tiefe der Terrassenfläche.
- Diese beiden Kriterien wurden bisher mit guten Ergebnissen auf Doppelreflexe angewendet und ergeben ebenfalls bei Triplettaufspaltungen gute Ergebnisse hinsichtlich der Oberflächencharakterisierung - wie später am Beispiel des $\text{Ru}(1\ 0\ \bar{1}\ 12)$ gezeigt wird.

3.1.4 Streufunktion für vizinale $\text{hcp}_s(0001)$ -Oberflächen

Die vizinalen $\text{hcp}_s(0001)$ -Strukturen mit AB Schichtung zeigen statt der Dublett- (bei vizinalen $\text{fcc}_s(111)$ -Strukturen), Triplettaufspaltungen in den Beugungsbildern. Bei bestimmten Energien sind diese Reflexe in ihrer Intensität maximal, während bei anderen Energien deren relative Helligkeiten stark unterschiedlich sind, so daß sie dann nur doppelt oder einfach, statt dreifach erscheinen. Die in dieser Arbeit untersuchten, vizinalen Ruthenium (0001) -Oberflächen gehören zu dieser Klasse von Strukturen, die solche Beugungseffekte hervorrufen. Anhand einer kinematischen Analyse des Beugungsbildes mittels mathematischer Modellrechnungen wurden die Beugungsexperimente für verschiedene Elektronenenergien an einem in Bild 49 dargestellten Oberflächenmodell simuliert. Da es sich hierbei aufgrund der Packungsfolge AB um eine Oberfläche mit alternierenden Stufen und Terrassen handelt, erstreckt sich ihre Periodizitätslänge über jeweils zwei Stufen und Terrassen. Im folgenden soll anhand von Bild 49 die Entwicklung eines mathematischen Algorithmus zur Simulation von Beugungsexperimenten gezeigt werden.

Zunächst sollen die zur Beschreibung der in Bild 49 skizzierten Oberflächengeometrie verwendeten Parameter, ähnlich wie bei Ellis und Schwoebel [Ellis 68], definiert werden:

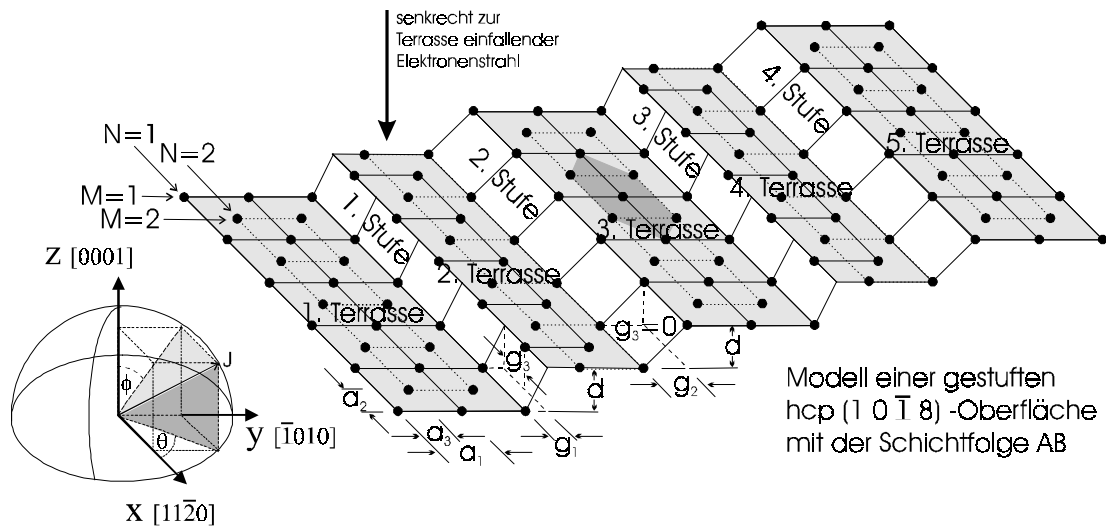


Bild 49: Das Modell einer hcp (1 0 1 8)-Oberflächenstruktur der Schichtfolge AB.

- a_1 = Abstand von N+1 Gitterstellen entlang jeder zur y-Achse \parallel Reihe
 a_2 = Abstand von M+1 Reihen in Richtung der x-Achse
 a_3 = Versetzung alternierender Reihen in y-Richtung

Hiernach beschreiben die Parameter a_1 , a_2 , a_3 , N und M die Größe und Anordnung der Gitterplätze einer Terrasse. Die Position der darauf folgenden Terrasse relativ zur ersten - unter Berücksichtigung der Gitterplatzanordnung an der Stufe - wird durch $N \cdot a_1$, g_1 , g_2 , g_3 und d festgelegt. Im speziellen Fall der hier vorliegenden Geometrie sind für alle Stufen nur die Parameter d und a_1 konstant. N, g_1 , g_2 und g_3 ändern sich mit den alternierenden Terrassen bzw. Stufen.

Berechnung des Streufaktors einer Terrasse:

Zunächst betrachtet man jedes Beugungszentrum (einzelnes Atom) einer einzelnen Reihe der Terrasse und dann den Beitrag der Summe aller vorhandenen Atomreihen dieser Terrasse. Der Streufaktor der ersten Reihe von N+1 Gitterstellen der ersten Terrasse entlang der y-Richtung ist:

$$s_y(x, z) = s_{y_1}(0, 0) = f \sum_{r=0}^N e^{iK(r a_1)} \quad (34)$$

$$\Rightarrow f(1 + e^{iK(a_1)} + e^{iK(2a_1)} + \dots + e^{iK(Na_1)})$$

$$, r \in \mathbb{N} \\ , N \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$$

K steht für die Differenz zwischen gestreutem und einfallendem Wellenvektor und f bezeichnet den atomaren Streufaktor, der in der Simulation aufgrund der Invarianz relativer Streuintensitäten bedenkenlos auf den Wert 1 gesetzt werden darf. Ähnlich ist das Vorgehen zur Beschreibung der zweiten Reihe:

$$\begin{aligned}
 s_{y_2}(a_2, 0) &= f \sum_{r=0}^N e^{iK(ra_1 + a_2 + a_3)} \\
 &\Rightarrow f(e^{iK(a_2 + a_3)} + e^{iK(a_1 + a_2 + a_3)} + \dots + e^{iK(Na_1 + a_2 + a_3)})
 \end{aligned} \tag{35}$$

, $r \in \mathbb{N}$
, $N \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$

und für die dritte Reihe:

$$\begin{aligned}
 s_{y_3}(2a_2, 0) &= f \sum_{r=0}^N e^{iK(ra_1 + 2a_2)} \\
 &\Rightarrow f(e^{iK(2a_2)} + e^{iK(a_1 + 2a_2)} + \dots + e^{iK(Na_1 + 2a_2)})
 \end{aligned} \tag{36}$$

, $r \in \mathbb{N}$
, $N \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$

Der Streufaktor der ersten Terrasse (für ungerade M) lautet:

$$\begin{aligned}
 s_{(1)} &= f(1 + e^{iK(a_2 + a_3)}) \sum_{r=0}^N e^{iK(ra_1)} \sum_{s=0}^{\frac{1}{2}(M-1)} e^{iK(2sa_2)} \\
 &\quad , r, s \in \mathbb{N} \\
 &\quad , n, N \in \mathbb{N} \text{ und } M=2n-1
 \end{aligned} \tag{37}$$

Zur Berücksichtigung der wechselnden Terrassen- bzw. Stufenart werden folgende Zusatzterme - Unterschied zu Ellis und Schwoebel [Ellis 68] - definiert, deren verwendete Laufvariablen von nun an mit der Nomenklatur im Programmscript 'formel1.ma' [siehe Anhang] der Simulation übereinstimmen.

Zur Beschreibung der Summe aller Streuzentren einer Atomreihe der längeren Terrassenart in $[\bar{1} 0 1 0]$ -Richtung (\perp zu den Stufenkanten) gilt:

$$s_{12} = \sum_{l_2=0}^N e^{iK(l_2 a_1)} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} &, l_2 \in \mathbb{N} \\ &, N \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \end{aligned}$$

Die Summe aller Streuzentren einer Atomreihe der kürzeren Terrassenart in $[\bar{1} 0 1 0]$ -Richtung (\perp zu den Stufenkanten) ist gegeben durch:

$$s_{11} = \sum_{l_1=0}^{N-1} e^{iK(l_1 a_1)} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} &, l_1 \in \mathbb{N} \\ &, N \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \end{aligned}$$

und die Teilsumme von Streuzentren einer Atomreihe in $[1 1 \bar{2} 0]$ -Richtung (\parallel zu den Stufenkanten) ist definiert durch:

$$s_2 = \sum_{l=0}^{\frac{1}{2}(M-1)} e^{iK(2l a_2)} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} &, l \in \mathbb{N} \\ &, n \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \quad \text{und } M=2n-1 \end{aligned}$$

Substituiert man Teile von Gleichung 37 mit Gl.38 und Gl.40, so ergibt sich der Streuterm aller Streuzentren einer längeren Terrasse:

$$T_1 = f_0 (1 + e^{iK(a_2 + a_3)}) s_{12} s_2 \quad (41)$$

Analog ist der Streuterm aller Streuzentren einer kürzeren Terrasse:

$$T_2 = f_0 (1 + e^{iK(a_2 + a_3)}) s_{11} s_2 \quad (42)$$

Berechnung des Streufaktors einer Stufe:

Zur Berechnung des Stufenversatzes zweier aufeinander folgender Terrassen werden für die alternierende Oberflächenstruktur analog zu den bereits formulierten zwei Terrassentermen (unterschiedlicher Länge) hier zwei verschiedene Stufenterme definiert.

Anhand von Bild 49 verdeutlicht man sich die nachfolgend aufgeführten Summen zur Beschreibung des jeweils durch verschiedene Stufen hervorgerufenen

Terrassenversatzes. Die Variable 'dtz' steht dabei für die durchschnittliche Terrassenzahl, die durch ganzzahlige Vielfache einer Periodizitätslänge - hier also eine lange- und eine kurze Terrasse - festgelegt wird. Der Streuterm der ersten (flachen) Stufenart lautet:

$$S_1 = \sum_{j_1=0}^{dtz-1} e^{iK[(N(j_1+1)-2)a_1 + j_1g_1 + (j_1+1)g_2 + (2j_1+1)d]} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} &, j_1, \in \mathbb{N} \\ &, n, N \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \text{ und } dtz=2n \end{aligned}$$

Der Streuterm der zweiten (steilen) Stufenart ist:

$$S_2 = \sum_{j_2=0}^{dtz-2} e^{iK[(N-1+(N-1)j_2)a_1 + (j_2+1)g_1 + (j_2+1)g_2 + (2j_2+2)d + g_3]} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} &, j_2, \in \mathbb{N} \\ &, n, N \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \text{ und } dtz=2n \end{aligned}$$

Die Gesamtstreuungsfunktion J setzt sich dann zusammen aus:

$$J = T_1 S_1 + T_2 S_2 \quad (45)$$

Da die Stufen parallel zur x-Achse verlaufen, ist es sinnvoll die gestreute Intensität J als $J(\theta, \phi)$ zu formulieren. Der Winkel θ kennzeichnet den Winkel zwischen der Streurichtung und der x-Achse, während ϕ den Winkel zwischen einer Projektion von J auf die yz-Ebene mit der z-Achse bildet (Bild 49, links).

$$\lambda = \sqrt{\frac{1.504}{U}} \quad , \quad K d(\phi) = \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta \cos \phi + \frac{2\pi d}{\lambda}$$

$$K a_2(\theta) = \frac{2\pi a_2}{\lambda} \cos \theta \quad , \quad K g_3(\theta) = \frac{2\pi g_3}{\lambda} \cos \theta$$

$$K a_1(\phi) = \frac{2\pi a_1}{\lambda} \sin \theta \sin \phi \quad , \quad K a_3(\phi) = \frac{2\pi a_3}{\lambda} \sin \theta \sin \phi$$

$$K g_1(\phi) = \frac{2\pi g_1}{\lambda} \sin \theta \sin \phi \quad , \quad K g_2(\phi) = \frac{2\pi g_2}{\lambda} \sin \theta \sin \phi$$

Bei Annahme eines senkrecht zu den Terrassen einfallenden Elektronenstrahls und des in Bild 49 dargestellten Koordinatensystems erhält man die links unten (S. 64) stehenden Beziehungen zur Anwendung in den Summentermen der Gesamtstreuungsfunktion J und damit eine in die Simulation einfließende Winkelabhängigkeit.

Um die Simulationsrechnungen vom Umfang her in einem zeitlich vertretbaren Rahmen durchführen zu können, wurde mit $\theta = 90^\circ$ ein Streuintensitätsprofil entlang der in Bild 50 dargestellten reziproken Raumrichtung k_x berechnet, welche der Realraumrichtung $[\bar{1} 0 1 0]$ (y-Achse \rightarrow Bild 49) entspricht. Die Intensitätsprofile sind für alle in dieser Arbeit untersuchten, vizinalen $Ru_s(0001)$ Oberflächen über einen Streuwinkelbereich von $-60^\circ \leq \phi \leq +60^\circ$ — folglich entlang der Reflexe $(\bar{1}0)$, (00) und (10) — berechnet worden.

Um den physikalischen Ursprung der im Experiment beobachteten Triplettaufspaltung eindeutig zuordnen zu können, wurde in der Simulation das in Bild 49 dargestellte Oberflächenmodell vereinfacht, mit gleicher Terrassentiefe (kurze Terrassen = lange Terrassen) aber alternierenden Stufen unterschiedlichen Übergangs, berechnet !

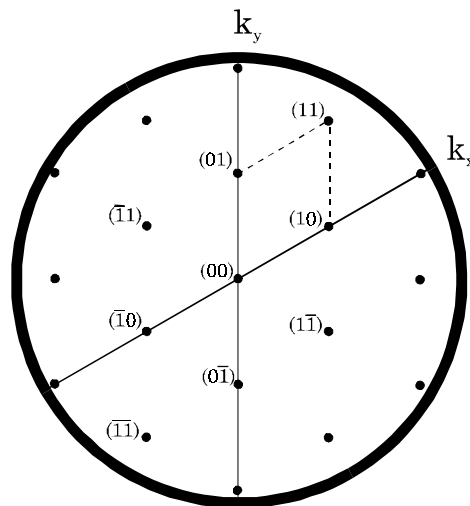


Bild 50: Reziproke Raumrichtungen und Reflexindizierung einer hexagonalen (0001)-Struktur.

Ergebnisse der Simulation:

In den Simulationsrechnungen wurden die Energien der einfallenden Elektronen mit dem für gestufte $Ru_s(0001)$ -Oberflächen theoretischen Wert d der Stufenhöhe (Bild 38b) nach Gl.33 für ganz- und halbzahlige z -Werte — d.h. Energien für maximale Intensitäten von Singulett- bzw. Multiplettaufspaltungen der

Reflexe — verwendet. Die nachfolgende Tabelle 6 zeigt Elektronenenergien, bei denen die jeweiligen Reflexarten mit maximaler Intensität auftreten.

Tabelle 6: Elektronenenergien bzw. z-Werte, bei denen maximale Beugungsintensität erreicht wird.

Z _{ganz} ⇒	2		3		4		5	
Z _{halb} ⇒		2.5		3.5		4.5		5.5
E _{Singulett} [eV] ⇒	30.7		69.1		122.9		192.0	
E _{Multipllett} [eV] ⇒		48.0		94.1		155.5		232.3

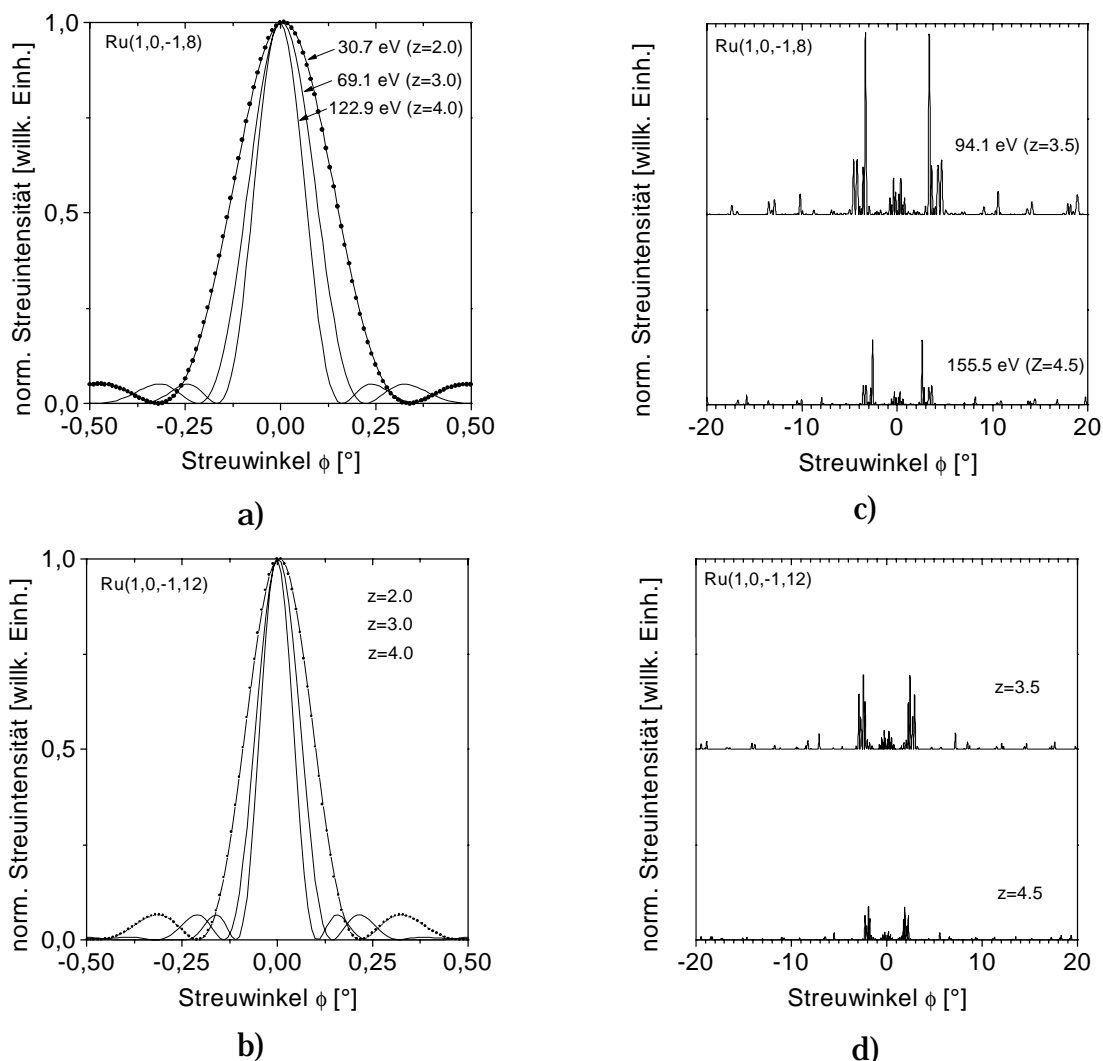


Bild 51: Die Spektren a)-b) stellen die Breite des nicht aufgespaltenen (00)-Reflexes (Singulett) für Energien mit ganzzahligem z und steigender Terrassentiefe dar. c)- d) zeigen den aufgespaltenen Tripletzustand des (00)-Reflexes für Energien mit halbzahligem z und zunehmender Terrassentiefe.

Die hier verwendete Bezeichnung des Multipllettreflexes entspricht der bei gestuften Ru_s(0001)-Oberflächen auftretenden Triplet- oder Dreifachaufspal-

ung (Bild 45b). In Bild 51 sind zunächst ausschließlich die $(0|0)$ -Reflexe und deren Abhängigkeiten von der Energie und der Terrassentiefe dargestellt. Die Variation der Terrassentiefe ist hier angegeben durch die vierstellige Miller-Bravais-Indizierung der Oberflächen. Halbiert man in diesem Fall den 4ten Index l , so erhält man anschaulich die durchschnittliche Terrassentiefe der gestuften Oberfläche in Anzahl von Atomen, d.h. die Oberfläche $\text{Ru}(1\ 0\ \bar{1}\ 8)$ besitzt (0001) -Terrassen mit einer durchschnittlichen Tiefe von 4 Atomen.

Deutlich zu sehen ist in Bild 51 eine mit abnehmender Elektronenenergie verbundene Verbreiterung der $(0|0)$ -Reflexe, während beim $(0|0)$ -Tripletreflex zusätzlich eine Erhöhung der Aufspaltungsbreite stattfindet. Gleiches Verhalten ist bei abnehmender Terrassentiefe zu erkennen. Weiterhin beobachtet man ein deutliches Abfallen der Triplet-Intensität mit Erhöhung der eingestrahnten Elektronenenergie.

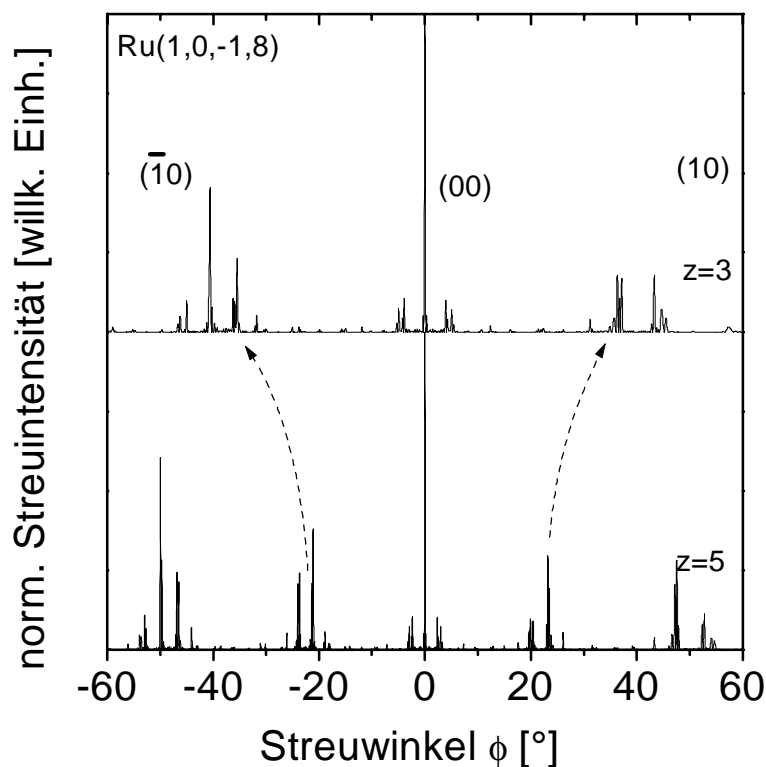


Bild 52: Streuspektren einer $\text{Ru}(10\bar{1}8)$ -Oberfläche (\emptyset Terrassentiefe:4 Atome) für Energien, bei denen der (00) -Reflex nicht aufspaltet (Singulettstrespektren). Die Achsenbeschriftung bezieht sich auf das Spektrum für $z=5$, wogegen die obere Streukurve — der Übersichtlichkeit halber — um einen konstanten Faktor nach oben verschoben ist.

In Bild 52 sind Singulettstrespektren unterschiedlicher Energien für eine 'schmal' gestufte Rutheniumoberfläche über dem gesamten Winkelbereich darge-

stellt. Der $(0|0)$ -Reflex dieser Spektren besitzt maximale Intensität und ist auf den Wert 1 normiert.

Mit zunehmender Energie (höhere z -Werte) wandern die Satellitenreflexe $(\bar{1}|0)$ und $(1|0)$ näher an den $(0|0)$ -Reflex und werden intensitätsschwach. Diese energieabhängige Wanderung ist durch die eingezeichneten Pfeile gekennzeichnet. Auch für diese Reflexe — ebenso wie für den $(0|0)$ -Peak — gilt: sie spalten nicht oder nur unwesentlich auf, d.h. sie besitzen stärkere Singulettintensitäten. Bild 53 zeigt die Tripletstreuintensitäten dieser Oberfläche.

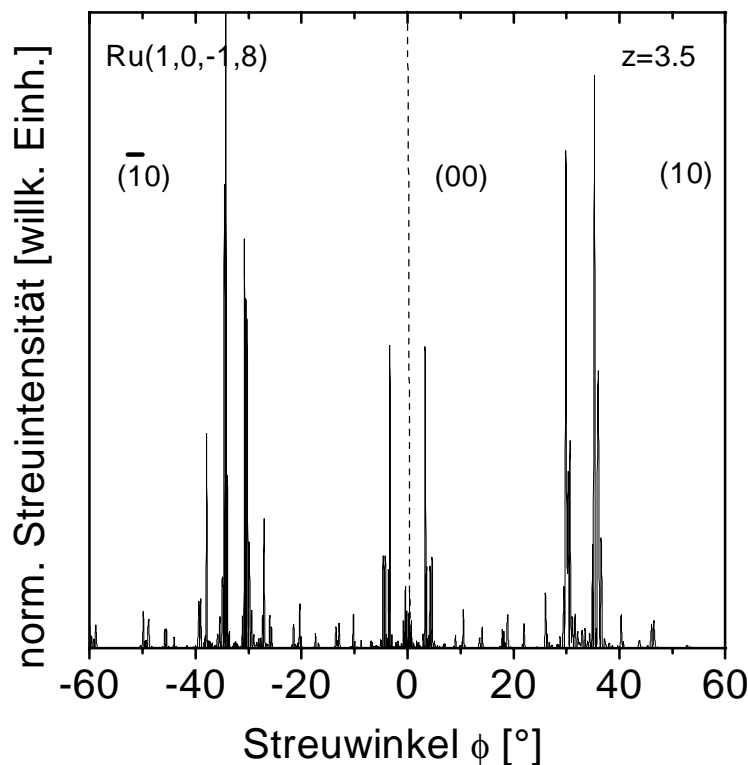


Bild 53: Streuspektren einer $\text{Ru}(10\bar{1}8)$ -Oberfläche (\emptyset Terrassentiefe:4 Atome) für eine Energie ($z=3.5$), bei der der $(0|0)$ -Reflex aufspaltet (Tripletstreupektrum).

Bei dieser Energie ist die maximale Streuintensität — anders als bei den Singulettenergien — durch die Satellitenpeaks repräsentiert. Die Triplettaufspaltung tritt hier bei allen Beugungsreflexen auf, ist jedoch durch die relativen Intensitäten beim $(0|0)$ -Reflex am deutlichsten charakterisiert.

3.2 Experimentelle Probencharakterisierung mittels LEED

Nach der in Abschnitt 2.4.4 beschriebenen ‘in situ’ -Präparation der Oberflächen wird nun überprüft, ob die strukturellen Parameter (Terrassentiefe, (0001)-Terrassen mit Grundgitterstruktur, Stufenqualität und Stufenhöhe) die geforderten Größen aufweisen und keine Oberflächenverunreinigungen bzw. -defekte vorliegen. Zur Charakterisierung dieser strukturellen Oberflächeneigenschaften wird die in Abschnitt 2.3.4 beschriebene Meßmethode der ‘Beugung langsamer Elektronen’ (LEED) angewendet.

Nach Van Hove und Somorjai [VanHoSom 80] kann das LEED-Bild von gestuften Oberflächen interpretiert werden als ein Interferenzbild von Terrassenatomen mit - speziell in diesem Fall - lokaler (0001)-Orientierung und den Reflexen des $(1\ 0\ \bar{1}\ \ell)$ -Grundgitters ($\ell = 8, 12, 22$). Diese Interferenz führt zu einem LEED-Bild, welches die hexagonale Symmetrie des Grundgitters (herrührend von den Ru(0001)-Terrassenatomen) widerspiegelt, wobei die regelmäßig alternierende Stufen- bzw. Terrassenabfolge (siehe Abschnitt 2.4.3) zu einer Dreifachaufspaltung dieser Reflexe führt (Bild 54).

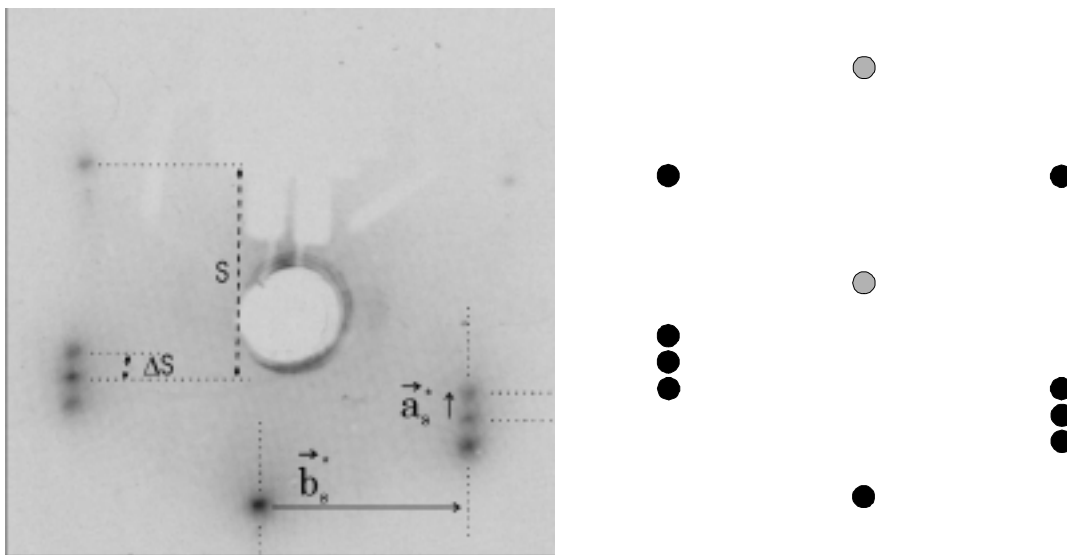


Bild 54: LEED-Bild der Dreifachaufspaltung einer Ru(101̄8)-Oberfläche (links) und schematische Darstellung der Beugungsreflexe (rechts).

Dabei verläuft die Richtung der LEED-Reflexaufspaltung im Beugungsbild entlang des reziproken Gittervektors \vec{a}_S^* - senkrecht zu den Richtungen der Stufenkanten des realen Gitters (Bild 55). Ein erster Strukturparameter kann durch das Verhältnis der Reflexaufspaltung im LEED $|\vec{a}_S^*|$ zu den Abständen der Reflexreihen $|\vec{b}_S^*|$ bestimmt werden, d.h. das Verhältnis der Beträge der die Ein-

heitszelle dieser Oberflächenstruktur bestimmenden Gittervektoren \vec{a}_s und \vec{b}_s (Gl.34). Diese Größen können direkt aus den Photos der LEED-Schirmbilder entnommen werden. Für die Ru $(1\ 0\ \bar{1}\ \ell)$ -Oberfläche erwartet man einen theoretischen Wert von:

$$\frac{|\vec{b}_s^*|}{|\vec{a}_s^*|} = \frac{|\vec{a}_s|}{|\vec{b}_s|} = \frac{\sqrt{(\ell \frac{1}{2} \sqrt{3} a)^2 + c^2}}{a} = \sqrt{\frac{3}{4} \ell^2 + \left(\frac{c}{a}\right)^2} \quad (34)$$

$$\ell = \text{Miller/Bravais-Index}, \quad c = 4.28 \text{ \AA}, \quad a = 2.71 \text{ \AA}$$

In Tabelle 6 sind die nach Gl.34 theoretisch berechneten Quotienten mit den experimentell (aus LEED-Bildern) ermittelten Werten der verschiedenen gestuften Oberflächen aufgeführt.

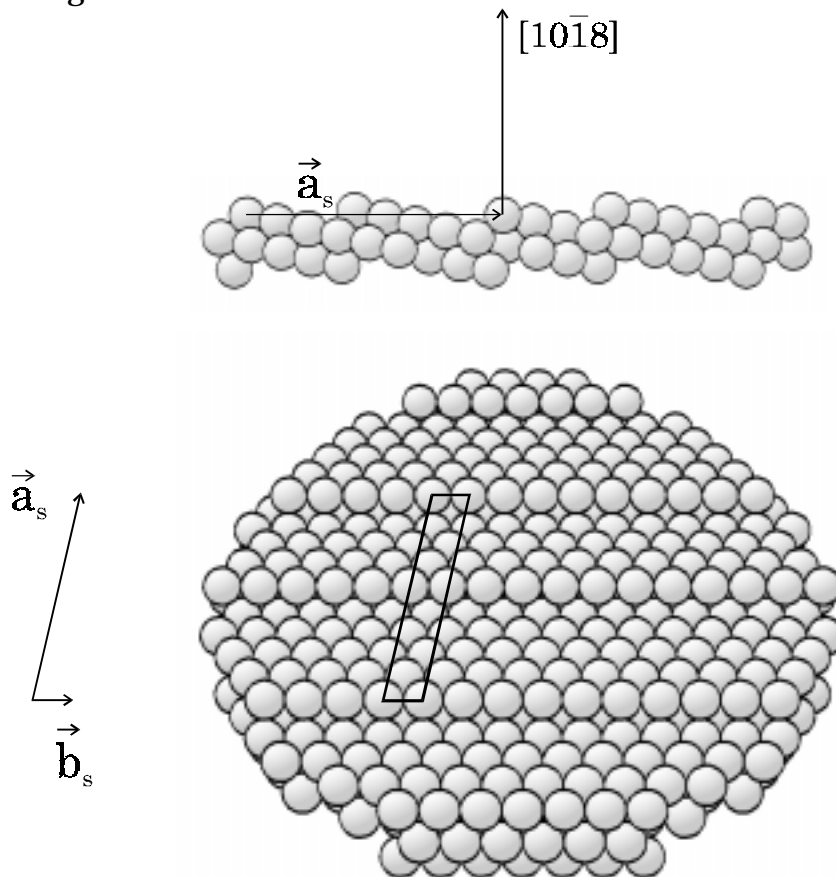


Bild 55: Seitenansicht des Kugelmodells einer Ru $(1\ 0\ \bar{1}\ 8)$ -Oberfläche (oben) und die perspektivische Aufsicht (unten).

Tabelle 6: Verhältnis der Reflexaufspaltungen $|\vec{a}_s^*|$ zu den Abständen der Reflexreihen $|\vec{b}_s^*|$.

Miller/Bravais-Index $\ell \Rightarrow$	8	12	22
$\left(\begin{array}{c} \vec{b}_s^* \\ \vec{a}_s^* \end{array} \right)_{\text{theor.}} \Rightarrow$	7.11	10.51	19.12
$\left(\begin{array}{c} \vec{b}_s^* \\ \vec{a}_s^* \end{array} \right)_{\text{exper.}} \Rightarrow$	7.43	10.28	konnte nicht erfasst werden, da Aufspaltung zu klein

Ermittlung der Stufenhöhe und Terrassentiefe:

Unter Berücksichtigung von Gl.33 (Kapitel 3.1.3) können die Energien der einfallenden Elektronen für ganz- und halbzahlige z-Werte — d.h. Energien für zu erwartende maximale Intensitäten von Singulett- bzw. Multiplettaufspaltungen der Reflexe — errechnet werden. Tabelle 6 (Abschnitt 3.1.4) zeigt Elektronenenergien, bei denen die jeweiligen Reflexarten theoretisch mit maximaler Intensität auftreten.

Aus der durch Gl.33 hervorgehenden Geradengleichung erhält man die in Bild 51 gestrichelt dargestellte Gerade bzw. aus deren Steigung den für gestufte $\text{Ru}_s(0001)$ Oberflächen theoretischen Wert d der Stufenhöhe (Bild 38, Abschnitt 2.4.3). Ermittelt man die Energien, bei denen die Beugungsintensitäten mit maximaler Intensität aufspalten, aus dem LEED-Experiment, so erhält man bei äquivalenter Auftragung ($z^2 \rightarrow E$) aus der Regressionsgeraden den experimentell gewonnenen Wert der Stufenhöhe. Exemplarisch ist dieses am Beispiel der $\text{Ru}(1\ 0\ \bar{1}\ 12)$ -Oberfläche in Bild 56 dargestellt.

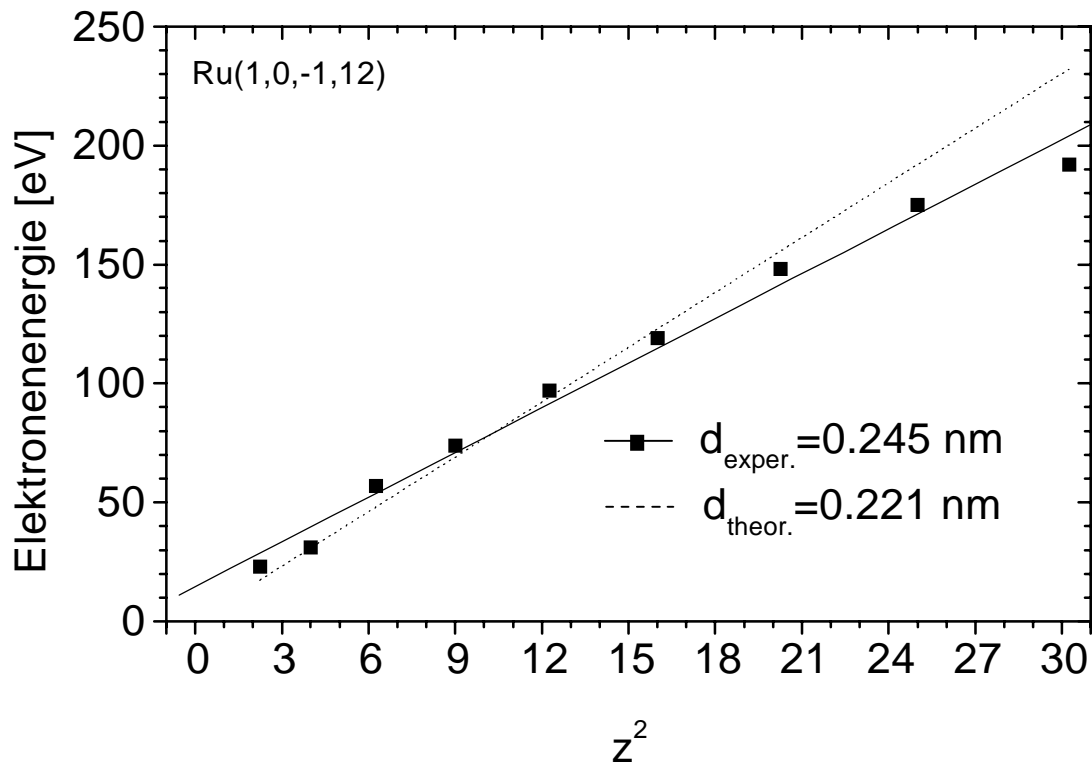


Bild 56: Ermittlung der Stufenhöhe aus dem LEED-Experiment mittels Gl.33.

Tabelle 7 zeigt die Auflistung der so ermittelten Stufenhöhen der jeweiligen Oberflächenstrukturen. Vergleicht man diese mit dem theoretischen Wert, so kommt man zu dem Ergebnis, daß Stufenhöhen mit relativ hoher Genauigkeit experimentell aus Beugungsbildern bestimmt werden können.

Tabelle 7: Experimentell ermittelte Stufenhöhen aus den energieabhängig aufgespaltenen Beugungsintensitäten der präparierten Oberflächen.

Miller/Bravais-Index $\ell \Rightarrow$	8	12	22
$d_{\text{theor.}} = 0.221 \text{ nm}$			
$d_{\text{exper.}} \Rightarrow$	0.238 nm $\pm 0.017 \text{ nm}$	0.245 nm $\pm 0.024 \text{ nm}$	konnte nicht experimentell erfaßt werden, da Aufspaltung zu klein

Um die durchschnittliche Terrassentiefe T_{\emptyset} ($T_1 + T_2$, Tabelle 5) der vizinalen $\text{Ru}_s(0001)$ Oberflächen experimentell zu ermitteln, bildet man den Quotienten aus dem in Bild 54 dargestellten Abstand S der Grundgitterreflexe und der Aufspaltungsbreite ΔS . Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zu sehen.

Tabelle 8: Experimentell ermittelte durchschnittl. Terrassentiefen T_\emptyset aus dem Verhältnis des Abstandes der Grundgitterreflexe zur Aufspaltungsbreite der präparierten Oberflächen.

Miller/Bravais-Index $\ell \Rightarrow$	8	12	22
$T_\emptyset = \frac{S}{\Delta S} \Rightarrow$	8.01	11.58	konnte nicht experimentell erfaßt werden, da Aufspaltung zu klein

Die ermittelten Werte für die durchschnittliche Terrassentiefe zeigen auch hier sehr geringe Abweichungen zu den geforderten Größen, d.h. der polare Schnittwinkel α ($\angle([1\ 0\ \bar{1}\ \ell], [0\ 0\ 01])$) konnte während der Präparation (Tabelle 5) mit hoher Genauigkeit eingehalten werden.

Ermittlung der Stufenqualität:

Ein weiteres wichtiges Kriterium, welches aus den Beugungsbildern erhalten werden kann, ist die Beschaffenheit der Stufen (evtl. vorhandene Versetzungen \rightarrow Kinks). Der meridiane Schnittwinkel β (laterale Abweichung von der $[1\ 0\ \bar{1}\ 0]$ -Richtung in der (0001)-Ebene) kann aufgrund der Transformationsinvarianz von Winkelgrößen (abgesehen vom Übergang zu Komplementärgrößen) bei Fouriertransformationen (Übergang von realem,- zu reziprokem Gitter) direkt aus dem Beugungsbild abgelesen werden (Bild 57).

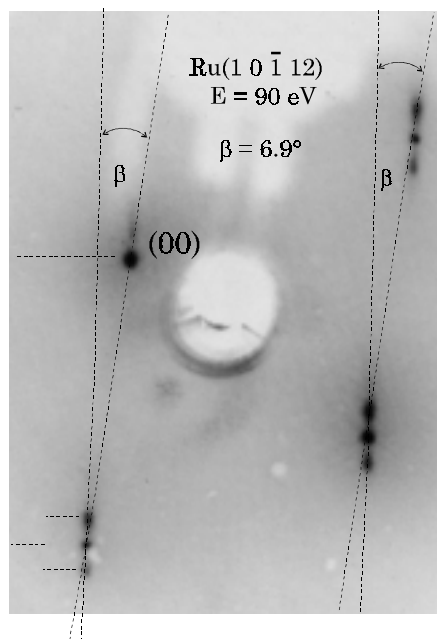
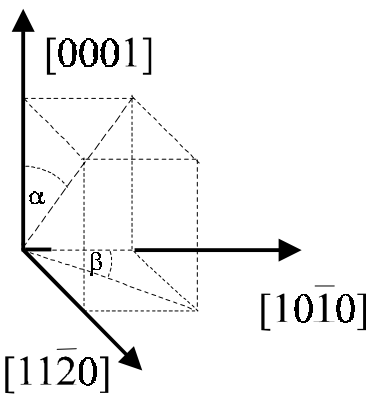
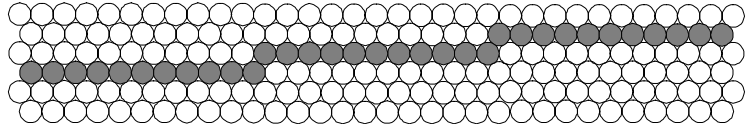


Bild 57: Ermittlung des Winkels β aus dem Beugungsbild, zur Bestimmung der Stufenqualität.

Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse der Auswertung. Man erkennt, daß die Stufen der Oberflächen mit hinreichend großen Bereichen glatter Kanten - in einer Reihe liegender Atome - vorliegen. An den Stufen der Ru (1 0 $\bar{1}$ 8)-Oberfläche kommt statistisch gesehen erst an jedem 11ten Gitterplatz ein in Terrassenebene verlaufender Stufenversatz vor.

Tabelle 9: Darstellung der Stufenqualität der präparierten Oberflächen. Der Quotient $Z_{\text{Stufe}} / Z_{\text{Kinks}}$ steht für das Verhältnis der Zahl von aufeinanderfolgenden Stufenatomen zur Anzahl von Kink-Atomen entlang einer Stufe.

Miller/Bravais-Index $\ell \Rightarrow$	8	12	22
	$\beta = 5.1^\circ$ $\frac{1}{\tan \beta}$ \Downarrow $\frac{Z_{\text{Stufe}}}{Z_{\text{Kinks}}} = \frac{11}{1}$	$\beta = 6.9^\circ$ $\frac{1}{\tan \beta}$ \Downarrow $\frac{Z_{\text{Stufe}}}{Z_{\text{Kinks}}} = \frac{8}{1}$	konnte nicht experimentell erfaßt werden, da Aufspaltung zu klein
			

4 Experimentelle Grundlagen

4.1 Grundlagen über Wasserstrukturen auf gestuften Oberflächen

Die strukturelle Oberflächengeometrie der in dieser Arbeit untersuchten, vizi-nalen $Ru(0\ 0\ 0\ 1)$ -Oberflächen (allgemeine Klassifizierung: $hcp_s(0001)$) ist ver-gleichbar mit den $fcc_s(111)$ -Oberflächen (z.B. $Ni(111)$, $Pt(111)$, $Rh(111)$), die in den letzten Jahren intensiver auf ihr Verhalten in Verbindung mit Wasserad-sorptionsstrukturen untersucht wurden. Da bisher sowohl auf 'atomar glatten' als auch auf 'rauhem' Oberflächen intensiver geforscht wurde, sollen die vizi-nalen Strukturen der oben genannten Klasse von Oberflächen ($hcp_s(0001)$) nun genauer untersucht werden. Da bei denen in dieser Arbeit untersuchten Ruthe-niumoberflächen die glatten (0001)-Terrassen nur durch monoatomare Stufen voneinander getrennt (bzw. 'gestört') sind, stellen diese strukturell eine Zwi-schenposition zwischen den 'glatten' und 'atomar rauhen' Oberflächen dar. Hier kann der Einfluß von Oberflächendefekten auf die Adsorptionsstrukturen geziel-ter, auch speziell in Hinsicht auf Stufenefekte, untersucht werden.

4.1.1 Wasseradsorptionsstrukturen auf 'glatten' Oberflächen

Adsorptionsmechanismen

Eine theoretische Grundlage für die Adsorptionsstruktur von Wassermolekülen auf Metalloberflächen bilden die BFP-Regeln (Bernal, Fowler & Pauling) [Bernal 33; Doering 82] für Oberflächen:

1. Das H_2O -Molekül bindet durch ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs ('lone pair') mit der Oberfläche.
2. Alle gebundenen Wassermoleküle sind tetraedisch koordiniert.
3. Jedes H_2O -Molekül ist über zwei Bindungen mit dem System verbunden
4. Eventuell vorhandene, freie Elektronenpaare eines in einem Cluster gebundenen Wassermoleküls sind senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet.

Diese Regeln legen allerdings nicht fest, welchen Größenumfang die Molekülsammlungen des Wassers während der Adsorption an der Oberfläche einnehmen. Aus der Gasphase werden der Oberfläche hauptsächlich H_2O -Monomere, z.T. aber auch H_2O -Dimere, angeboten. Mögliche Varianten für eine Adsorptionsgeometrie auf dem Substrat sind:

- Ein einzelnes H_2O -Molekül (Wasser-Monomer) bindet mit der Oberfläche.
- Zwei miteinander gebundene H_2O -Moleküle (Wasser-Dimer) binden mit der Oberfläche.
- Kleine Cluster aus H_2O -Molekülen binden mit der Oberfläche.
- Große Cluster aus H_2O -Molekülen binden mit der Oberfläche.

Wassermonomere konnten bisher aufgrund der relativ starken Wasserstoffbrückenbindung zwischen benachbarten Wassermolekülen nur bei sehr geringen Bedeckungen ($\theta_{\text{H}_2\text{O}} < 0.1$ Monolagen) und tiefen Temperaturen (10 K) beobachtet werden (auf $\text{Cu}(100)$ und $\text{Pd}(100)$) [Anderssen 84]. Bei tiefen Temperaturen ist die kinetische Energie der einzelnen Moleküle zu gering, um genügend Mobilität auf der Oberfläche zu besitzen und so eventuell mit anderen Molekülen wasserstoffbrückengebundene H_2O -Cluster zu bilden. In diesem Zustand können also ausschließlich die Wechselwirkungen zwischen H_2O und Metall untersucht werden. Durch diese Messungen schlossen Anderssen et al. auf sehr schwache Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und dem Substrat und gelangten so zu der in Bild 58 gezeigten Adsorptionsgeometrie. Das H_2O -Molekül ist über ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms an die Metalloberfläche gebunden.

Die gestrichelt eingezeichnete Achse des Moleküls ist dabei um den Winkel $\psi = 30^\circ$ zur Oberflächennormalen gekippt.

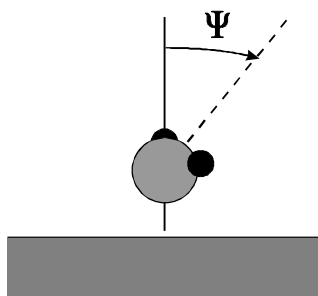


Bild 58: Modell der H₂O-Adsorption eines Wassermonomers auf einer Metalloberfläche [Anderssen 84].

Die zur Metalloberfläche geneigte Achse des H₂O-Moleküls kann durch das Streben nach maximalem Überlapp zwischen den beteiligten Wassermolekülorbitalen und den d-Orbitalen des Metalls erklärt werden [Ribarsky 85]. Die hierbei hauptsächlich beteiligten 3a₁ und 1b₁ Molekülorbitale wurden bereits in Bild 4 (Kapitel 1.1) dargestellt. Die bereits erwähnte Orientierung des H₂O-Moleküls und der Ladungstransfer zum Substrat ergeben eine negative Austrittsenergieänderung, d.h. die Austrittsenergie der Metalloberfläche wird durch die adsorbierten Wassermoleküle abgesenkt - Bindungselektronen aus der Metalloberfläche haben es leichter, in das Vakuumniveau zu gelangen.

Die hier beschriebene Adsorption von H₂O-Monomeren auf Oberflächen von Übergangsmetallen [Anderssen 84] konnte nur unter den erwähnten Bedingungen ($T = 10 \text{ K}$, $\theta_{\text{H}_2\text{O}} < 0.1$) beobachtet werden. Eine geringe Temperaturerhöhung auf 20 K oder eine geringfügige Erhöhung der angebotenen Wassermengen führte sofort zur Bildung von wasserstoffbrückengebundenen H₂O-Clustern. Aufgrund der höheren Mobilität des Moleküls auf der Oberfläche (durch Temperaturerhöhung) bzw. höherer Wahrscheinlichkeit eines Gasphasenmoleküls auf ein bereits adsorbiertes Wassermolekül zu treffen (durch Erhöhung der angebotenen Wassermenge), werden nun die konkurrierenden Bindungen vergleichbarer Stärke - Wasser/Metallbindung und Wasserstoffbrückenbindung - zugunsten der Wasserstoffbrückenbindung verlagert. Die Wassermoleküle bilden nun sogenannte Cluster, in denen nur noch ein Teil der H₂O-Moleküle direkt mit der Oberfläche bindet (Bindung nach BFP-Regel 1). Dieser Teil des Clusters bildet die erste Schicht (first layer). Die zweite darüberliegende Schicht (second layer) besteht ausschließlich aus Wassermolekülen, die über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem zweiten freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der

ersten Schicht – das erste freie Elektronenpaar dieses Atoms bindet mit der Oberfläche – gebunden sind. So können die Moleküle der ersten Schicht ihre energetisch bevorzugte Lage (geneigte Molekülachse) beibehalten. Diese aus mindestens zwei Schichten bestehenden Cluster werden als Bilayer-Struktur bezeichnet (Bild 59).

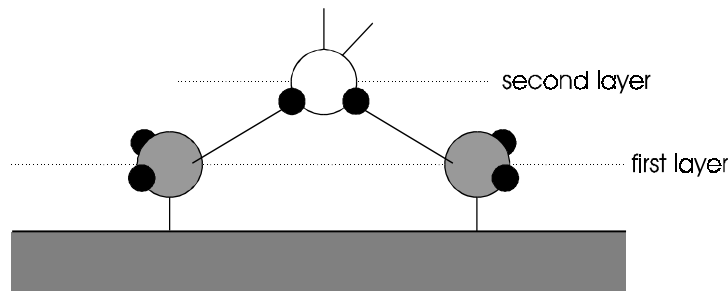


Bild 59: Modell eines H₂O-Bilayer Cluster auf einer Metalloberfläche [Thiel 87].

Es entsteht bei höheren Belegungsmengen von Wasser ein Clusterwachstum, welches zu mehreren Doppelschichten (Bilayern) übereinander führt, die wiederum über Wasserstoffbrücken aneinander gebunden sind. Dieses ist der Beginn der Ausbildung einer Eisstruktur und wird auch als Multilagenwachstum bezeichnet. Die häufigsten Kristallisationsstrukturen des Eises sind I_h (hexagonal) und I_c (kubisch) (Bild 60).

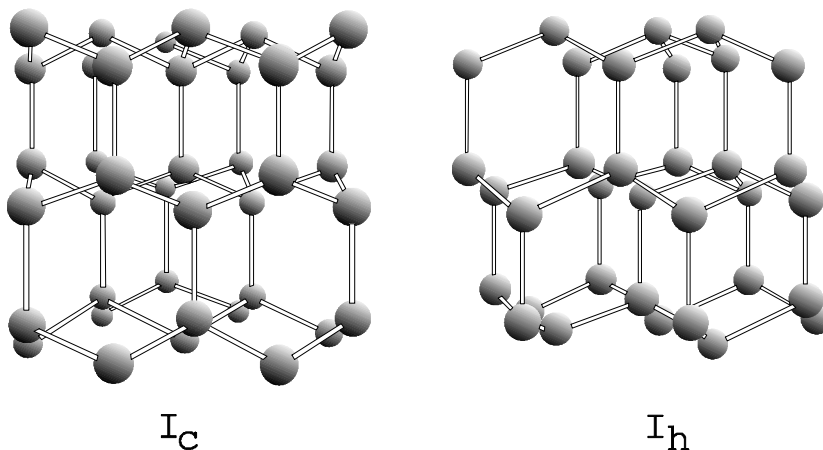


Bild 60: Positionen der Sauerstoffatome in I_c - bzw. I_h - Eisstrukturen [Whalley 76].

Die in der Natur vorkommende Eisstruktur ist ausschließlich die Form I_h mit hexagonaler Einheitszelle. Die kubische Modifikation I_c erhält man nur durch Erhitzen eines metastabilen, glasartigen Eiszustandes oder einer kristallinen Phase auf ca. 140 K oder durch direkte Kondensation des Wassers bei dieser

Temperatur. Die Sauerstoff \leftrightarrow Sauerstoff-Bindungslänge beträgt in beiden Modifikationen 2.76 \AA bei 273 K (bei $p = 1013 \text{ hpa}$) bzw. 2.74 \AA bei 90 K [Eisenberg 69]. Die Eismultilagenschichten auf einer Metalloberfläche weisen also bei Adsorptionstemperaturen von 100 K (in dieser Arbeit verwendete Adsorptionstemperatur) hexagonale Struktur auf und sind in Bild 61 durch die Lage ihrer Sauerstoffatome in den einzelnen Bilayern skizziert.

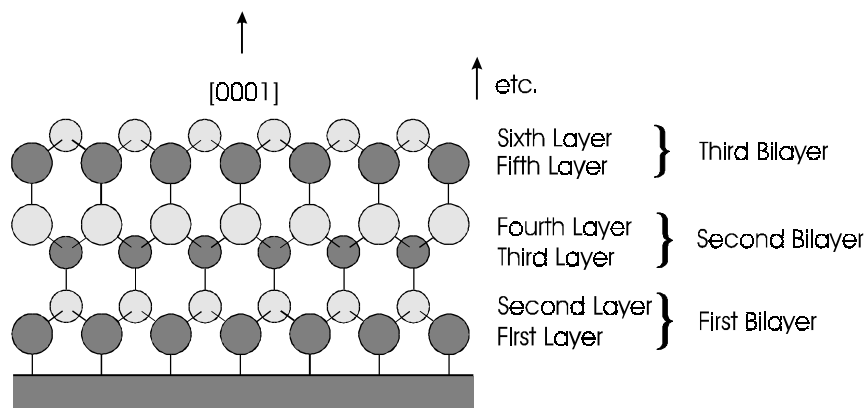


Bild 61: Eismultilagenschichten (I_h -Form) [Thiel 87]. Dunkle Kreise zeigen Sauerstoffatome der unteren Schicht eines Bilayers. Helle Kreise stellen die Sauerstoffatome der oberen Schicht des Bilayers dar. Die Wasserstoffatome der Moleküle sind hier nicht dargestellt. Größere Kreise stellen Atome dar, die in der Zeichnungsebene liegen.

Zusätzlich zur Größe der Chemisorptionsbindung H_2O -Metall trägt eine geringfügige geometrische Anpassung der Bilayerstruktur an die Oberflächenstruktur des Substrates zur Stärke der Bindung Bilayer/Metall entscheidend bei. Das H_2O -Molekül an der Oberfläche fungiert dabei als Elektronengeber und besetzt die elektronenarmen 'on-top' Plätze des Metalls bevorzugt. Es entsteht eine besonders starke Bindung des Bilayers an das Substrat, wenn alle Moleküle der untersten Schicht einen on-top-Platz finden. Eine wesentliche Veränderung der Struktur innerhalb des darüberliegenden Eisgitters wird dadurch nicht hervorgerufen. Diese im Vergleich zur Volumenstruktur des Eises nur leicht modifizierte Bindungsanordnung der Wassermoleküle (Anpassung des Eisgitters an das Oberflächengitter des Substrates) in der ersten Schicht des untersten Bilayers ist nur bei hexagonalen Oberflächen ((111) bei fcc und (0001) bei hcp) möglich. Dieses gilt speziell für Oberflächen mit vorhandenen $\sqrt{3}a$ -Abständen zwischen 3.5 \AA und 5 \AA (siehe Bild 38a) [Thiel 87].

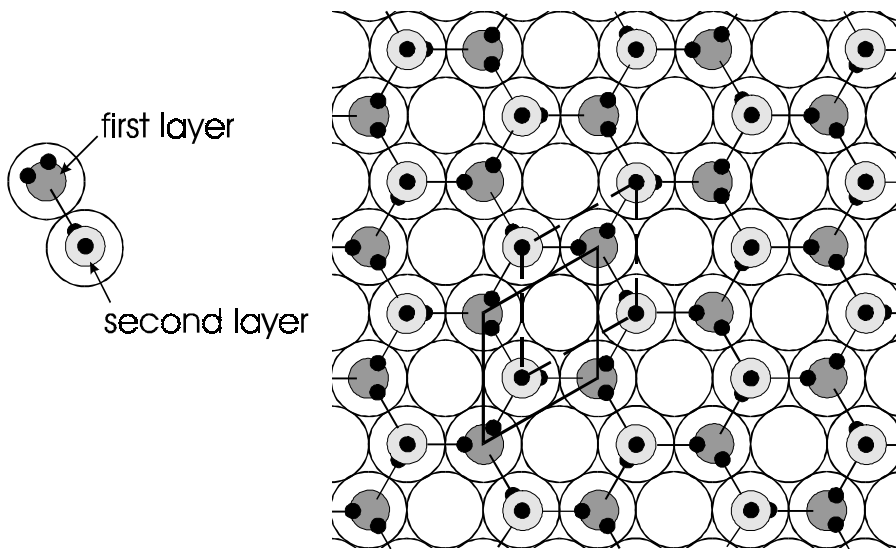


Bild 62: Adsorbierte Bilayerstruktur auf einer Ru(0001)- Oberfläche [Doering 82].

Bild 62 zeigt die Aufsicht einer für solche Oberflächen typischen Wasser-Bilayerstruktur am Beispiel des Ru(0001) [Doering 82]. Dunkelgraue Kreise stehen hier für die Sauerstoffatome der mit der Substratoberfläche on-top gebundenen Wassermoleküle (erste Schicht des untersten Bilayers), während die hellgrauen Sauerstoffatome Wassermolekülen der zweiten (nicht mit dem Substrat verbundenen) Schicht dieses Bilayers zugeordnet sind. Die in Bild 62 eingezeichneten Rauten stellen die Zellen der Teilstrukturen dar. Die Einheitszelle der gesamten Struktur (erste und zweite Schicht des ersten Bilayers) besteht immer aus zwei Molekülen, von denen eines aus der untersten Schicht und das andere aus der zweiten Schicht stammt. Untersuchungen von Held und Menzel bestätigten diese Ergebnisse auch für das System $D_2O/Ru(0001)$ [Held 94a].

Die bereits erwähnte Anpassung des Eisgitters an das Oberflächengitter des Substrates erfordert quasi eine Expansion bzw. Kontraktion der ersten Bilayerschicht auf dem Substrat. Je besser die Struktur auf das Substrat paßt (geringer 'lattice-mismatch'), um so größer ist die direkte Bindungsstärke mit dem Substrat. Dieser bindungsstärkende Einfluß verschwindet bei zu großem Geometrieunterschied (siehe Tabelle 10) zwischen beiden Gittern (Eis/Substrat), so daß man schließlich nur eine Eismultilagensorption (lediglich ein Desorptionspeak im TD-Spektrum) beobachtet (z.B. beim System $H_2O/Ag(111)$ [Klaua 84]).

Tabelle 10: Lattice-mismatch der Bilayerzustände auf verschiedenen hexagonalen Übergangsmetalloberflächen.

Oberfläche	lattice-mismatch des Bilayers [Å]	höchste Desorptionstemperatur [K]	Referenz
Ni (111)	+ 0.19 (kontrahiert)	170 K	[Netzer 81; Madey 82; Pache 89]
Rh (111)	- 0.16 (expandiert)	190 K	[Hedge 85]
Ru (0001)	- 0.19 ↓	212 K - 220 K	[Doering 82; Williams 83; Thiel 84; Pirug 91a]
Re (0001)	- 0.28	180 K	[Jupille 84]
Pt (111)	- 0.30	170 K	[Fisher 80; Langenbach 84; Firment 79]

Betrachtet man die Bilayerstruktur im LEED, so erhält man eine durch die Wassermoleküle gebildete $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur (Bild 63, links). Der Vorsatz p steht für die primitive Zelle, $\sqrt{3}$ entspricht dem Gitterabstand $\sqrt{3}a$ in der Adsorbatstruktur und $R 30^\circ$ kennzeichnet die um 30° verdrehte Orientierung des Adsorbates gegenüber des Substrates.

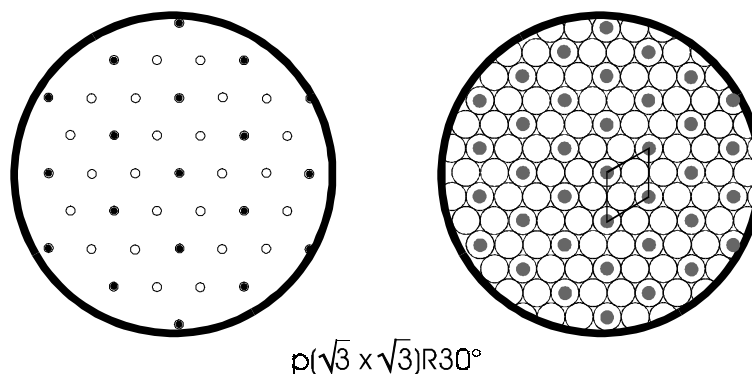


Bild 63: links: Beugungsbild einer hexagonalen Oberfläche mit $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur (ausgefüllte Kreise entsprechen den Substratreflexen und leere Kreise den Beugungsintensitäten der Überstruktur), rechts: Adsorbatplätze der die Überstruktur erzeugenden Spezies.

Vergleicht man die Realraumbilder der speziellen Adsorbatüberstruktur des Wassers aus Bild 62 mit der allgemeinen $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur aus Bild 63 (rechts), so erkennt man, daß sich die Wasserstruktur aus einer $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur der H_2O -Moleküle der untersten Schicht des ersten Bilayers und aus einer $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur der zweiten Schicht dieses

Bilayers zusammensetzt. Die obere Schicht ist lediglich durch eine Linearverschiebung im Vergleich zur Anordnung in der unteren Schicht verschoben. In allen weiteren Bilayern eines Multilagenclusters alterniert diese Verschiebung. Aus diesem Grund bleibt die LEED-Überstruktur unverändert eine $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Desorptionsmechanismen

Grundsätzlich sind bei der Desorption von Wasser auf hexagonalen Oberflächen zunächst folgende Desorptionsschritte denkbar:

1. Multilagensdesorption aus dem Eiszustand: Desorption der Schichten höher gelegener Bilayer, die sich zuvor zu einem Multilayer - einer Eisschicht - übereinander gestapelt haben. Diese Art von Desorption geschieht bei Erreichen der Eissublimationsenergie.
2. 'Direkte' Bilayerdesorption \Rightarrow gilt für großflächige Bilayercluster, die zuvor durch Diffusion aus kleineren Multilayerclustern entstanden sein können:
 - a) Desorption aus der zweiten Schicht des untersten Bilayers (freigelegt durch vorangegangene Multilagensdesorption).
 - b) Desorption aus der ersten Schicht des untersten Bilayers mit direktem Kontakt zur Oberfläche (dadurch höhere Bindungsenergie).
3. 'Verzögerte' Bilayerdesorption: \Rightarrow gilt für kleine Bilayercluster: Bei höheren Temperaturen (höhere Mobilität) erfolgt zunächst eine diffusionsgesteuerte Umorientierung von großen zu kleineren Bilayerclustern höherer Bindungsenergie (Minimierung der Oberflächenenergie). Anschließend bei weiter steigender Temperatur erfolgt die Desorption aus diesen stärker gebundenen Zuständen [Doering 82].

Bei der Desorption der erwähnten Wasserstrukturen zeigt Ru(0001) zwei grundlegende Besonderheiten unter den glatten, hexagonalen Übergangsmetalloberflächen [Doering 82; Kretschmar 82; Thiel 81; Schmitz 87; Held 95; Hoffmann 97]:

- drei Desorptionszustände (C, A₂, A₁) beim System H₂O/Ru(0001), von denen der dritte A₁-Zustand eine starke Oberflächenbindung aufweist und erst bei 212 K desorbiert.
- nur zwei Desorptionszustände (C, A₂) beim System D₂O/Ru(0001) ⇒ Isotopie-Effekt.

Zusätzlich zur Desorption von Multilagenzuständen (Desorptionszustand C) wird bei vielen hexagonalen Übergangsmetalloberflächen ein weiterer Desorptionszustand A₂ beobachtet, der direkt durch Desorption aus einem Bilayer stammt. Das System H₂O/Ru(0001) zeigt zusätzlich noch einen zweiten Bilayerdesorptionszustand A₁, welcher möglicherweise aus der beschriebenen, 'verzögerten' Bilayerdesorption - also aus kleineren Clustern stammt. Auf diesen Effekt wird intensiver im Kapitel (Austrittsarbeitsmessungen) eingegangen. Die Nomenklatur des Indexes der Zustände A₂, bzw. A₁, richtet sich nach den Angaben der Literatur.

4.1.2 Wasseradsorptionsstrukturen auf atomar rauhen und gestuften Oberflächen

Nachdem in den letzten Jahren viele 'atomar rauhe' Oberflächen hinsichtlich ihres Einfluß auf das Adsorptionsverhalten von Wasser untersucht wurden, zeigten sich dort neben den bereits bei glatten Strukturen beobachteten Adsorptionszuständen zusätzlich stärker gebundene Zustände, die sich in den Thermodesorptionsspektren bei höheren Temperaturen messen ließen. Solche Untersuchungen wurden an mehreren fcc(110)- Oberflächen wie Cu, Pd und Ni durchgeführt [Bange 84; Nöbel 85; Benndorf 88; He 90; Pirug 94]. Erklärbar sind diese zusätzlichen, höher energetischen Desorptionszustände der rauhen Oberflächen durch das Säure/Base-Bild [Stair 82]. Durch fehlende Koordinationspartner besitzt eine raue fcc(110)- Oberfläche im Vergleich zu einer glatten fcc(111)- Struktur, Plätze mit geringerer Elektronenladungsdichte (siehe Bild 64).

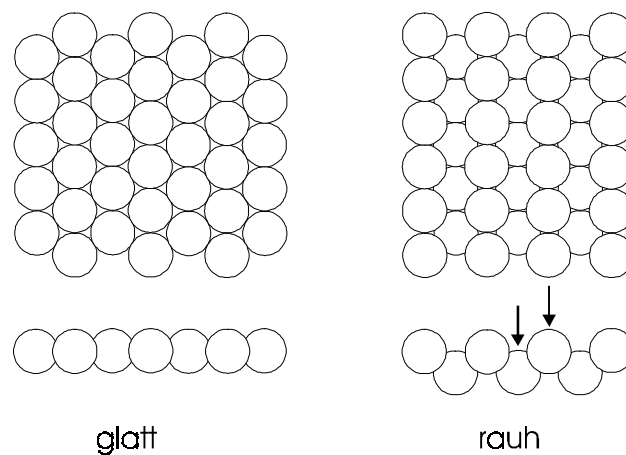


Bild 64: Vergleich der Dichte gleichwertiger Koordinationspartner bei glatten (hier fcc(111)) und rauhen (hier fcc(110)) Oberflächen. Die auf der rauhen Struktur entstandenen Plätze geringerer Elektronenladungsdichte sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Diese Adsorptionsplätze begünstigen den Elektronentransfer (über Sauerstoff 'lone pair'-Orbitale) des hier als Lewis-Base wirkenden Wassermoleküls zur Oberfläche (Lewis-Säure). Rechnungen von Ribarsky et. al [Ribarsky 85] zeigten dieses anhand des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(110)$ und unterstützen dieses Bild. Dort wurde gezeigt, daß die Bindungsstärke eines $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}$ -Komplexes im Vergleich zu einem $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}_5$ -Verbund ungefähr doppelt so hoch ist.

Betrachten wir nun in diesem Zusammenhang die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Grundlagen der Wasseradsorptionsstrukturen auf den glatten, hexagonalen Übergangsmetalloberflächen am Beispiel des $\text{Ru}(0001)$, so geben die dort beschriebenen Besonderheiten der Wasserstrukturen auf dieser Oberfläche (zusätzlicher Hochtemperatur-Desorptionszustand A_1 bei $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ und Isotopieeffekt) Anlaß, zu weiteren Untersuchungen. Dazu ist die Verwendung einer Oberflächenstruktur sinnvoll, die beide Eigenschaften der in Bild 64 dargestellten Typen (glatt und rauh) aufweist. Aus diesem Grund fiel die Wahl auf verschieden weit gestufte Rutheniumoberflächen mit glatten (0001)- Terrassen sowie geraden Stufenkanten – den vizinalen $\text{Ru}_s(0001)$ - Oberflächen mit Stufen in [100]- Richtung verlaufend (Bild 36a). Diese Untersuchungen werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

5 Meßergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt beginnt die Darstellung der Ergebnisse der Wasseradsorption auf der glatten und den gestuften Rutheniumoberflächen. Vor Beginn eines jeden Experimentes wurden die Proben gesputtert (Argonionenbeschuß) und durch mehrere Heizzyklen ($T = 1100 \text{ K}$), wie in Abschnitt 2.4.4 beschrieben, ausgeheilt und gereinigt. Zur Überprüfung der Oberflächenreinheit wurden LEED-Bilder und AES-Spektren herangezogen. In den Beugungsbildern waren nach der oben genannten Reinigungsprozedur keine Überstrukturen von evtl. Fremdadsorbaten zu sehen. Die AES-Spektren zeigten ebenfalls keine Spuren von Verunreinigungen (siehe Bild 43).

Zur Adsorption wurde Wasser (H_2O , $m = 18$) bzw. schweres Wasser (Deuteriumoxid: D_2O , $m = 20$) verwendet, um auch Isotopie-Effekte untersuchen zu können. Dazu wurde das bidestillierte Wasser zunächst mehrmals eingefroren und dann jeweils die Gasphase abgesaugt, um evtl. gelöste Gase aus der Flüssigkeit zu entfernen. Mit dem deuterierten Wasser wurde genauso verfahren. Tabelle 11 zeigt die wichtigsten Daten der jeweiligen Wasserspezies, betreffend ihrer Reinheit und der Unterschiede der makroskopischen Eigenschaften.

Tabelle 11: Qualitative Reinheitsdaten und makroskopische Eigenschaften der verwendeten Wasserspezies unter Standardatmosphäre.

Wasserspezies	Masse m [u]	Reinheit [at%]	ρ_{max} bei [°C]	$T_{\text{schmelz.}}$ [°C]
H_2O	18.00	> 99.98	4	0
D_2O	20.03	> 99.98	11,2	3,82

Das Wasser wurde aus der Gasphase (oberhalb des Flüssigkeitsspiegels des Behälters) über ein Dosierrohr direkt vor die Probe geführt. Dadurch konnte lokal

ein relativ hoher Wasserpartialdruck zur Adsorption an der Probenoberfläche gewährleistet werden, während sich der Basisdruck innerhalb des Rezipienten nicht übermäßig erhöhte. Der Druck im Rezipienten variierte bei verschiedenen Adsorptionsexperimenten je nach Dosiermenge während des Dosiervorgangs von $2 \cdot 10^{-10}$ hPa bis $2 \cdot 10^{-8}$ hPa und wurde während jedes einzelnen Experiments konstant gehalten. Die Bedeckung wurde über die Dosierzeit variiert. Da der Haftkoeffizient von adsorbiertem Wasser auf Rutheniumoberflächen mit $S_{H_2O} \approx 1$ angegeben ist [Thiel 81], entspricht die in Langmuir angegebene Belegung der Oberfläche ebenfalls der relativen Bedeckung θ . Angaben über eine absolute Bedeckung θ_a können aufgrund eines frühen Multilagenwachstums (Konkurrenzprozeß zur Ausbildung von einfachen Bilayern begrenzter Ausdehnung mit direktem Kontakt zur Oberfläche) nicht gemacht werden.

5.1 LEED- Untersuchungen

5.1.1 Wasseradsorption auf Ru(0001)

Zur Adsorption von Wasser (im folgenden wird der Ausdruck 'Wasser' auf beide Isotope bezogen, zur Unterscheidung eines bestimmten Isotopes werden die chemischen Formeln benutzt) wurde die Probe, wie bereits beschrieben, gereinigt und anschließend auf 110 K heruntergekühlt, denn nur bei Temperaturen unterhalb von 150 K bilden sich Wasseradsorptionsstrukturen auf Ruthenium aus. Die Wasserbelegung geschah über einen Dosier (Querschnitt des Zuführungsrohrs ca. $\varnothing_{\text{Probe}}$), der sich ca. 3 cm seitlich neben der Probe befand.

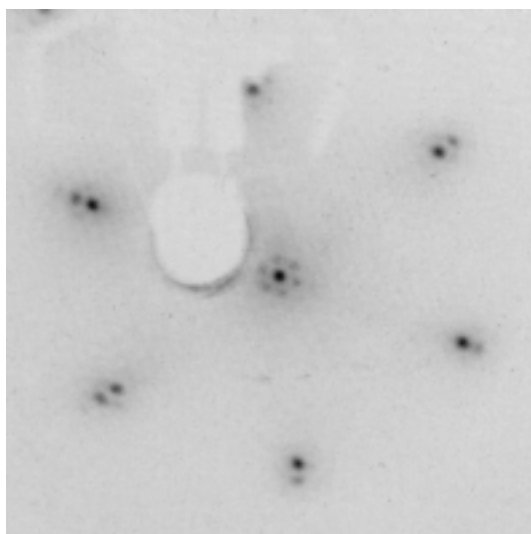
Die Adsorptionsexperimente von H_2O und D_2O auf der glatten Oberfläche ergeben für sehr geringe Wasserbelegungen beider Spezies (< 0.1 L oder $\theta < 0.1$) bei einer Adsorptionstemperatur von 110 K jeweils sehr schwache $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Überstrukturen (Bild 63, links) mit hohem diffusen Untergrund [Thiel 81; Doering 82 ;Held 95]. Bei einer solchen Überstruktur und einer Haftwahrscheinlichkeit von 1, erhält man eine Bedeckung der Oberfläche durch die erste Schicht des Bilayers von theoretisch $\theta = 1/3$. Bei Vervollständigung der zweiten Schicht erhält man $\theta = 2/3$ (0.67 L). Spätestens bei diesem Wasserangebot beobachtet man eine scharfe $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Überstruktur. Tatsächlich aber beginnt ein Multilagenwachstum (wie später aus den TD-Spektren ersichtlich [Hoffmann 97]) bereits bei geringeren Bedeckungen. Das ist ein klares Indiz dafür, daß sich zunächst Bilayercluster begrenzter Größe auf der Oberfläche bilden und

bereits Multilagen aufwachsen, bevor die gesamte Oberfläche lückenlos mit Wasser bedeckt ist. Eine 'lückenlose' Bedeckung wird - wie spätere Messungen noch zeigen - allerdings nicht stattfinden.

Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse der Wasseradsorption auf Ru(0001) im Überblick. Die Messungen liefern für beide Wasserspezies bei Adsorptionstemperaturen unterhalb von $T = 155$ K gleiche, nur sehr schwache, geordnete Strukturen mit hohem diffusen Untergrund. Dieser diffuse Untergrund kann als ungeordnetes Clusterwachstum interpretiert werden. Erhöht man die Temperaturen nach der erfolgten Adsorption (bei 110 K) im Bereich zwischen $110 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$, so bildet sich die für den Bilayer bereits diskutierte $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ stärker aus. Ein deutlicher Unterschied (Tabelle 12, grau unterlegt) - der Isotopie-Effekt - ist bei Bedeckungen $\theta > 2$ zu beobachten. Aus den Halos der Substratspots bildeten sich bei höheren H_2O -Bedeckungen und höherer Temperatur (dadurch höhere Mobilität zur Ordnung auf der Oberfläche) hexagonale Satellitenspots um die Reflexe erster Ordnung. Diese Struktur kann als $p(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R0^\circ$ (kurz: $6\sqrt{3}$) gedeutet werden. Das System $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ dagegen zeigt weiterhin eine $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (kurz: $\sqrt{3}$). Die in Bild 65 dargestellte $6\sqrt{3}$ -Überstruktur wird durch langreichweitig angeordnete Cluster hervorgerufen (Gitterparameter der $6\sqrt{3}$ -Überstruktur: 28.1 \AA), die beim System $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ bisher nicht beobachtet wurden. Die Gruppen Thiel [Thiel 81], Doering [Doering 82] und Held [Held 95] fanden ebenfalls eine hexagonale Satellitenstruktur, die allerdings eine Drehung um 30° zum Substrat und über IV-LEED-Messungen zusätzlich festgestellte Intensitäten zwischen den Substratspots aufwies. Diese Ergebnisse können nicht vollständig bestätigt werden, so daß das vorgeschlagene Strukturmodell von Held hier nicht verwendet wird. Diese im Vergleich zur $\sqrt{3}$ -Struktur in ihrer Ausdehnung sechsmal so große $6\sqrt{3}$ -Überstruktur ist sehr stabil und löst sich erst nach Desorption des bindungsstärksten A_1 -Zustandes (im TD-Spektrum) oberhalb von 212 K.

Tabelle 12: Ergebnisse der LEED-Untersuchungen der Wasseradsorption auf Ru(0001)- Oberflächen. Die Temperaturen in der linken Spalte entsprechen der nach der Adsorption (bei 110 K) auf T getemperten Oberfläche.

T ↓ [K]	steigende H ₂ O Belegung ⇒			steigende D ₂ O Belegung ⇒		
	$\theta < 0.33$ ↓	$\theta > 0.33$ ↓	$\theta > 2$ ↓	$\theta < 0.33$ ↓	$\theta > 0.33$ ↓	$\theta > 2$ ↓
110	leichte Verbreiterung der Substratspots	Halos um Substratspots schwache $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, diffus,	vollständig diffus	leichte Verbreiterung der Substratspots	Halos um Substratspots schwache $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, diffus,	vollständig diffus
	Beginn der Bilayerdesorption H ₂ O			Beginn der Bilayerdesorption D ₂ O		
155	(1x1)	$p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	Hex-Satelliten	(1x1)	$p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	scharfe $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$
175	(1x1)	$p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	Hex-Satelliten	(1x1)	$p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	scharfe $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$
210	(1x1)	(1x1)	Hex-Satelliten	(1x1)	schwache $p(2 \times 2)$	schwache $p(2 \times 2)$
300	(1x1)	(1x1)	schwache $p(2 \times 2)$	(1x1)	schwache $p(2 \times 2)$	schwache $p(2 \times 2)$
480	(1x1)	(1x1)	(1x1)	(1x1)	(1x1)	(1x1)



a)

2 L H₂O
 Adsorption bei 110 K
 $E_p=120\text{eV}$
 $T=155\text{ K}$

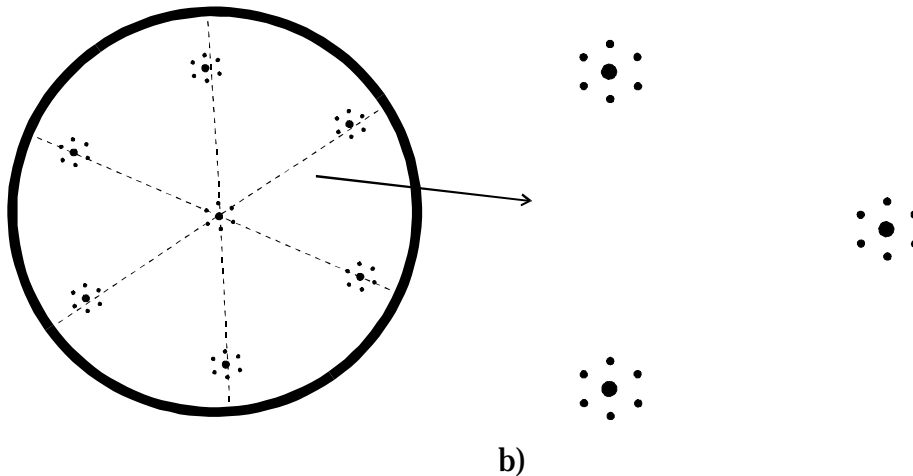


Bild 65: a) Wasseradsorptionsstruktur $p(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R 0^\circ$ auf Ru(0001). b) vollständige Schemazeichnung des Beugungsbildes mit Ausschnittvergrößerung.

Zum Aufbau der $6\sqrt{3}$ -Überstruktur wird ein Strukturmodell vorgeschlagen, dessen Einheitszelle sich aus einer geordneten Ansammlung von möglichen Clustern [Doering 82] gleichen Typs zusammensetzt (Bild 66). Diese Anordnung korreliert mit den Ergebnissen der TDS- bzw. in Kapitel 5.3 vorgestellten $\Delta\phi$ -Messungen der Austrittsenergieänderung. Die Entstehung eines solchen hexagonalen Clusters wird später erklärt (Kapitel 5.3). Anzeichen für die Bildung größerer hexagonaler Wassercluster wurden bei STM-Untersuchungen auf Pt(111) gefunden [Morgenstern 97] und stützen dieses Modell.

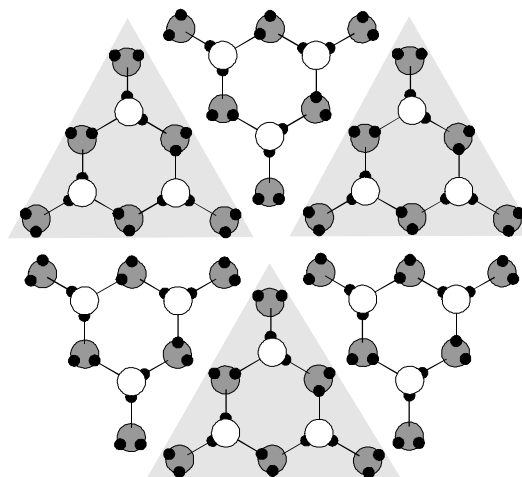


Bild 66: Separat dargestellte hexagonale Clusterformation, bestehend aus sechs kleinen, stabilen 9-Molekül-Clustern.

Ein größerer Bereich der Ru(0001)-Oberfläche, der mit dieser Überstruktur belegt ist, wird in Bild 67 dargestellt.

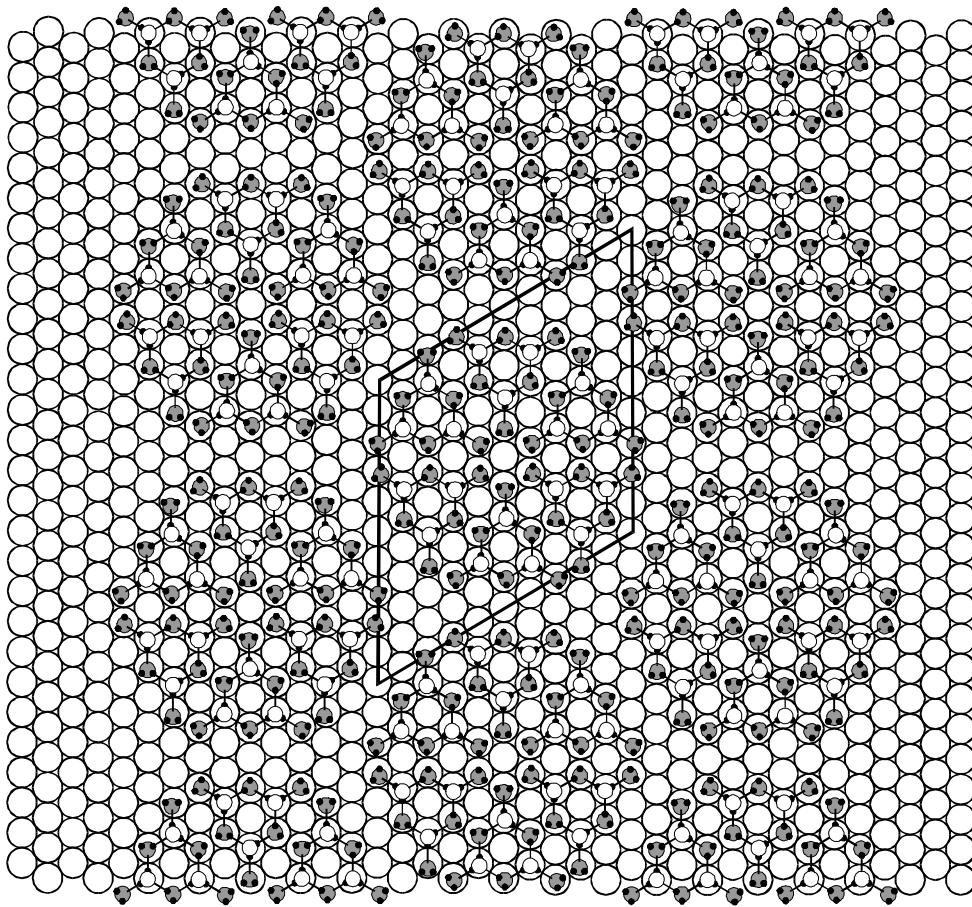


Bild 67: Strukturmodell der Wasseradsorptionsstruktur $p(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R 0^\circ$ auf Ru(0001), bestehend aus hexagonalen Clusterformationen.

5.1.2 Wasseradsorption auf vizinalen Ru_s(0001)

Die auf der glatten Ru(0001)- Oberfläche beobachteten $6\sqrt{3}$ - Wasserstrukturen des geordneten Bilayers weisen eine Gittergröße von $28,1\text{\AA}$ auf. Um festzustellen, welchen Einfluß die Struktur der Oberfläche auf diese Überstruktur ausübt, wurden die Untersuchungen an gestuften Substraten fortgesetzt. Alle gestuften Oberflächen zeigten jedoch ausschließlich diffuse LEED-Bilder – auch nach moderater Temperaturerhöhung zwecks Vergrößerung der Mobilität, um die Herstellung geordneter Strukturen zu fördern. Nach einiger Zeit wurden im LEED-Experiment Substratspots durch ESD (electron stimulated desorption) sichtbar. Dieses zeigt, daß sich geordnete Wasserbilayerstrukturen erst bei geringerer Stufendichte, d.h. höher indizierten Ru_s(0001)- Oberflächen ausbilden können.

Eine Erklärung dieses Phänomens ist für den Fall der $6\sqrt{3}$ -Struktur die geometrische Ausdehnung der Einheitszelle. Mit $28,1 \text{ \AA}$ überspannt sie auf einer Ru(0001)-Terrasse jeweils 11 Atomreihen in den Richtungen $[\bar{1} 2 \bar{1} 0] \parallel$ - bzw. $[1 0 \bar{1} 0] \perp$ zu den Stufenkanten. Ru($1 0 \bar{1} 2 2$) erfüllt mit einer Terrassentiefe von 11 Atomen diese Bedingungen ebenfalls nicht, da durch die alternierenden Stufen ein weiterer 'Symmetriebruch' vorhanden ist. Auch konnte eine $\sqrt{3}$ -Struktur auf den vizinalen Rutheniumoberflächen nicht beobachtet werden. Mit einem Gitterparameter von $4,67 \text{ \AA}$ konnten auch hier keine geordneten Strukturen gebildet werden. Dazu sollten höher indizierte $\text{Ru}_s(0001)$ -Oberflächen mit $\ell \gg 22$ untersucht werden.

5.2 Thermodesorptionsmessungen (TDS)

Dieser Abschnitt stellt die Thermodesorptionsmessungen an den vizinalen Systemen Wasser/ $\text{Ru}_s(0001)$ dar. Zunächst soll bemerkt werden, daß Messungen von H_2O auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche von anderen Arbeitsgruppen [Arthur 73, Badayal 87] hinsichtlich der relativen Intensitäten der TDS-Zustände zueinander im Bereich von hohen Wasserbelegungen übereinstimmen. Bei sehr geringen Wassermengen sind dort jedoch Unterschiede vorhanden, die sehr empfindlich von der jeweiligen Oberflächenqualität abzuhängen scheinen. Durch das Vorhandensein von Fehlstellen kann die Adsorption des Wassers begünstigt werden, so daß sich in den Spektren die relativen Intensitäten der Desorptionszustände bei geringeren Belegungen im Detail unterscheiden können. Dieses gilt insbesondere für den Zeitpunkt der Entstehung von Eismultilagenzuständen. So kann bereits bei den geringsten Wasserbelegungsmengen neben den Bilayer-Zuständen A_1 und A_2 auch der Multilagenzustand C zu sehen sein. Dieses Verhalten – die Abhängigkeit der Intensitäten der Desorptionszustände von der Oberflächenbeschaffenheit – läßt auf Keimbildungs- und Wachstumsprozesse der Cluster schließen, die vom Kristallwachstum (Phasenübergang flüssig/fest) bereits bekannt sind. Betrachtet man die Eisbildung von Wasser auf der Festkörperoberfläche, so liegt die Vermutung nahe, daß ähnliche Prozesse die Adsorptionszustände steuern. Dieses Phänomen soll später ausführlicher betrachtet werden (Avrami-Kinetik).

5.2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie an Wasserstrukturen auf der Ru(0 0 0 1)- Oberfläche

Durch temperaturprogrammierte Desorption von Wasser an der glatten Ru(0001)- Oberfläche sollen die unterschiedlichen Bindungszustände innerhalb der vorliegenden Wasseradsorptionsstrukturen quantitativ, durch Ermittlung der Aktivierungsenergien dieser Zustände, untersucht werden.

H₂O-Adsorption

Bild 68 zeigt TD-Spektren von H₂O auf Ru(0001). Hier wurden der Oberfläche H₂O-Belegungen bis zu 1.43 L angeboten.

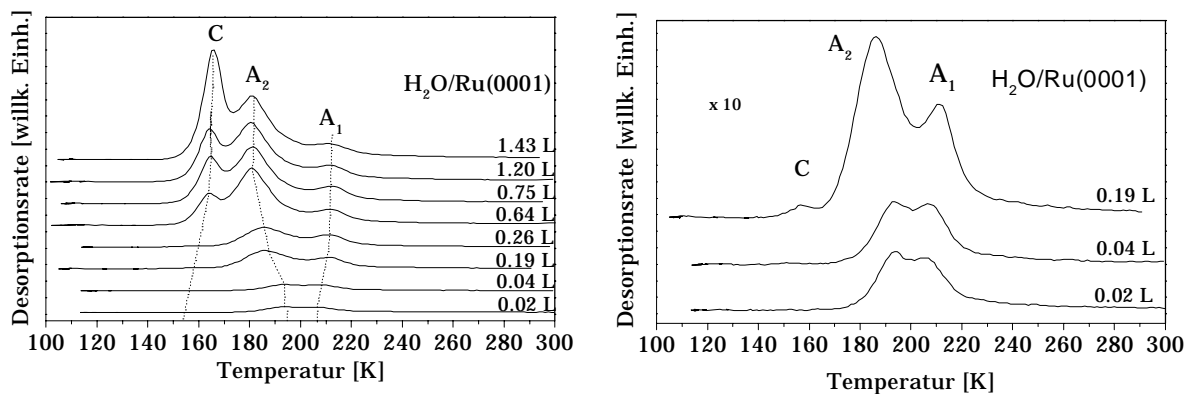


Bild 68: Links: TD-Spektren von H₂O auf Ru (0 0 0 1) für kleine Belegungen von 0.02L-1.43L. Rechts: Vergrößerte Darstellung der unteren Belegungsmengen. Die Temperaturverschiebung der Desorptionszustände C, A₂ und A₁ ist durch punktierte Grenzlinien dargestellt.

Der Adsorptionsdruck wurde dabei konstant auf $5 \cdot 10^{-9}$ hPa gehalten, mit variabler Adsorptionszeit (5s-120s) bei einer Temperatur von $T = 120$ K. Die Desorption wurde durch eine Aufheizrate von $\beta = 3.5$ K/s gesteuert. Bei der geringsten H₂O-Belegung von 0.02 L sind zunächst zwei nahe zusammenliegende Zustände erkennbar. Diese Zustände werden dem Bilayer zugeordnet. Mit steigender H₂O-Belegung trennt sich dieser gemeinsame Zustand sehr deutlich in A₂ und A₁ auf. Diese Nomenklatur stammt ursprünglich von Doering et al [Doering 82] und soll hier ebenfalls verwendet werden. Bis zu einer Belegung von 0.45 L laufen diese Peaks zu tieferen - bzw. höheren Temperaturen auseinander. Bei weiter ansteigenden Belegungen ändert sich die Temperatur dieser Zustände nicht mehr wesentlich und erreicht für A₂ den Wert $T_m = 181$ K bzw. für A₁ $T_m = 212$ K. Ein bei 0.19L hinzukommender Tieftemperaturzustand C bei 155 K ist schwach ausgeprägt und verschiebt sich mit steigender Belegung zu höheren Temperaturen (bei 1.4 L, $T = 165$ K). Dieser Zustand entsteht durch desorbierende

Eismultilagen und verschiebt bei höheren Belegungen eindeutig zu höheren Temperaturen von 155 K bis 165 K.

Die relativen Intensitäten der beiden Zustände A_2 und A_1 ändern sich anfangs bis zu Beginn der Eisdesorption kaum, während sich bei nachfolgenden höheren Belegungen interessante Merkmale hinsichtlich der relativen Peakintensitäten der einzelnen Zustände ergeben. Dort wächst zunächst der A_2 -Peak über den Zustand A_1 hinaus. A_1 und A_2 erreichen jedoch bereits bei ca. 0.64 L eine Sättigung, wogegen C das für Eismultilagen typische Verhalten – es wird keine Sättigung erreicht – aufweist und stetig weiter ansteigt. Für Belegungen oberhalb von 1.3 L wächst der Multilagen-Peak C über den stärksten Bilayerzustand A_2 hinaus und wird stetig intensiver.

Ein zu beobachtendes „leading edge“ - Verhalten (alle Spektren haben eine gemeinsame Anstiegsflanke und verschieben das Desorptionsmaximum zu hohen Temperaturen) des Multilagenzustandes C (siehe Bild 69) deutet zunächst auf eine Desorption 0-ter Ordnung, die typisch für Multilagendesorption ist. Hierzu soll zunächst angemerkt werden, daß Austrittsarbeitsmessungen bei isothermer Desorption einen quantitativ höheren Informationsgehalt über Desorptionsordnungen liefern, auf Grund ihrer höheren Oberflächensensitivität, als Peakformen und Verläufe von Desorptionsspektren. Dennoch darf hier in guter Näherung mit einer Desorptionsordnung von 0 weitergerechnet werden.

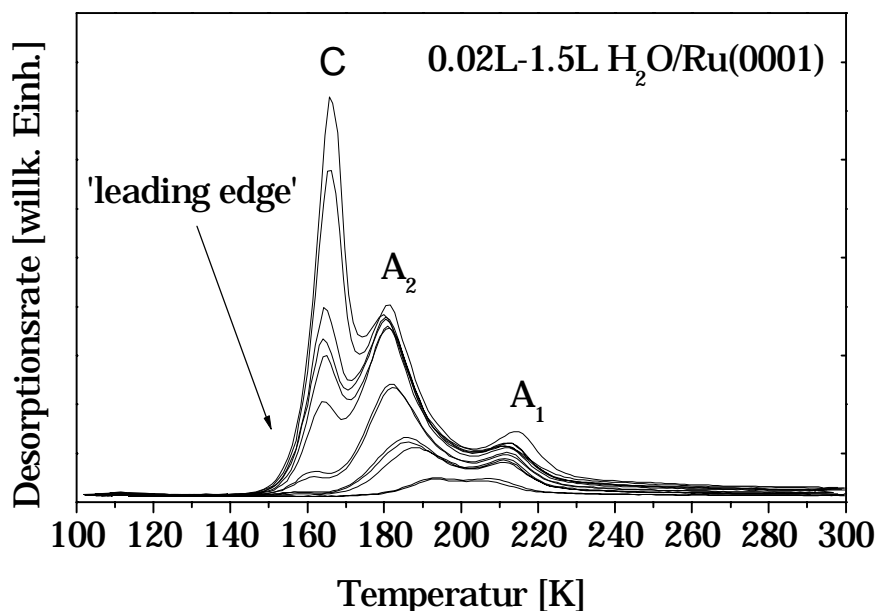


Bild 69: TD-Spektren von H₂O auf Ru (0 0 0 1) zur Darstellung des 'leading edge' - Verhaltens des Multilagendesorptionszustandes bei tiefen Temperaturen.

D₂O-Adsorption

Um Störeinflüsse, wie desorbierendes H₂O von den Wänden der Experimentierkammer zu minimieren, wurde vor den D₂O-Adsorptionsexperimenten die Apparatur ausgeheizt. Dieses stellte sicher, daß eine eventuelle Isotopenmischung durch Restwasser (H₂O) aus den vorhergehenden Experimenten klein gehalten werden konnte. Die um den Faktor 3 höheren D₂O-Belegungen – verglichen mit den H₂O-Spektren und deren vergleichbaren Intensitäten – sind systembedingt durch die unterschiedlichen Einbaulagen der H₂O- bzw. D₂O-Doser zustande gekommen. Die Adsorption wurde in beiden Fällen nicht direkt vor, sondern in einem definierten Abstand zum Doser durchgeführt, um ähnliche Größenordnungen für die einzelnen Belegungen zu erhalten.

Wie die beim System H₂O/Ru(0001) beobachteten drei Zustände (Bild 68), bei denen der „Tieftemperaturpeak“ C der Desorption von Eismultilagen entspricht [Doering 82] und die beiden „Hochtemperaturzustände“ A₂, A₁ dem ersten Bilayer entstammen, würde man zunächst auch diese für H₂O charakteristischen Desorptionszustände im D₂O-Spektrum erwarten. Belegt man die Oberfläche mit deuteriertem Wasser (D₂O), so scheint der Zustand A₁ nahezu vollständig unterdrückt zu werden (Bild 70).

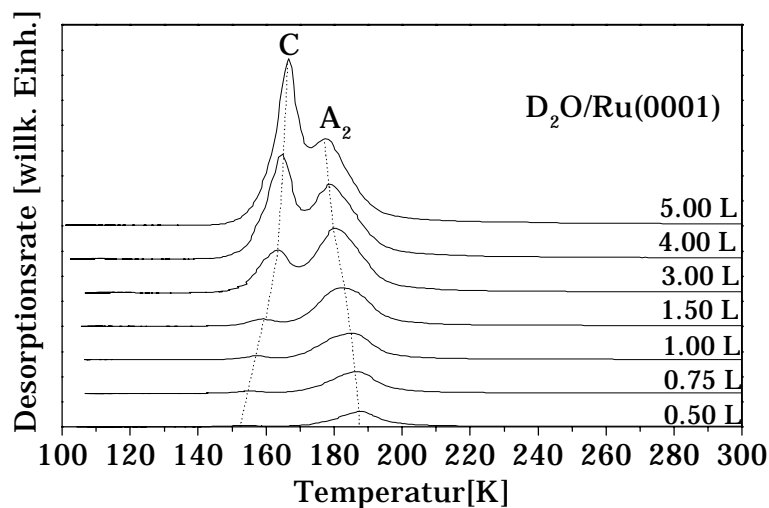


Bild 70: TD-Spektren von D₂O auf Ru (0 0 0 1) mit einer Heizrate von 3.5 K/s aufgenommen. Die Belegungsmengen reichen von 0.5L-5.0L.

Hier liegt ein deutlicher Isotopie-Effekt vor, der ebenfalls von Held und Menzel [Held 94] gemessen wurde. Der A₁-Peak konnte nicht detektiert werden (Isotopie-Effekt!) und scheint vollständig unterdrückt zu sein, während der A₂-Zustand bei anfänglich T = 188 K (0.5L D₂O) sich mit höheren D₂O-Belegungen zu niedrigeren Temperaturen verlagert (bei 5.0L, T = 178 K) und damit das gleiche Verhalten wie der A₂ (H₂O)-Peak – ebenfalls Erreichen einer Sättigung

und keine weitere Temperaturverschiebung für höhere Belegungen – aufweist. Der Multilagenpeak C zeigt ein identisches Verhalten hinsichtlich der relativen Intensitäten und seiner Temperaturlagen mit den H₂O-Spektren. Die Temperaturlagen stimmen mit anfänglich T = 155 K (0.5L D₂O) bis zu T = 168 K (5.0L D₂O) im Rahmen der Meßgenauigkeit (1 K) mit den H₂O-Spektren überein. Das „leading edge“ Verhalten des Multilagenzustandes der D₂O-Spektren (Bild 71) ist identisch zu den H₂O-Spektren in Bild 69 und läßt in guter Näherung ebenfalls auf eine Desorption 0-ter Ordnung schließen. Letztendlich ist hier speziell das Verschwinden des A₁-Zustandes von großem Interesse.

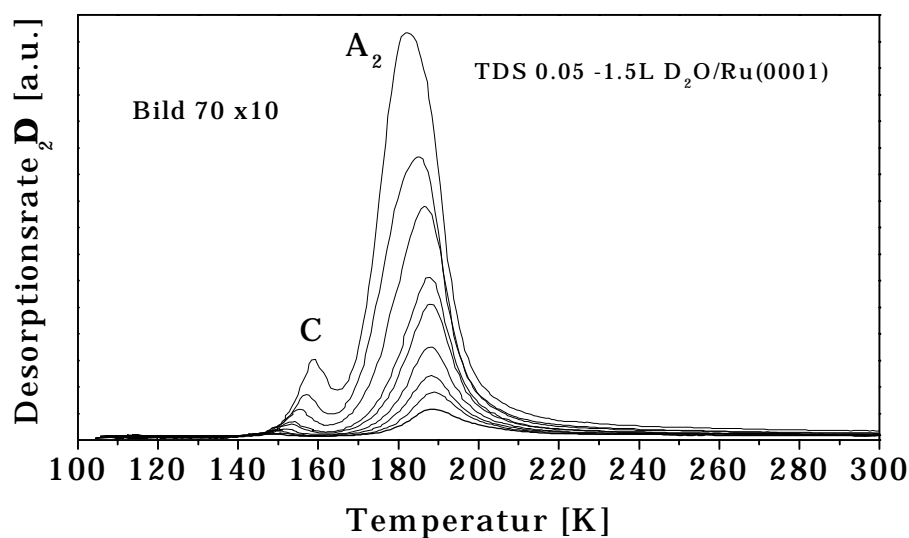


Bild 71: TD-Spektren von D₂O auf Ru (0 0 0 1) mit einer Heizrate von 3.5 K/s aufgenommen. Die Belegungsmengen reichen von 0.05L-1.5L.

Berechnung der Desorptionsenergien

Bei Desorptionen 0-ter Ordnung ist die Desorptionsgeschwindigkeit unabhängig von der Belegung (siehe auch Kapitel 2.3.2) und man erhält die Aktivierungsenergie der Desorption aus der allen Spektren gemeinsamen vorderen Flanke (leading-edge) über die Beziehung:

$$\Delta p \propto k_0 e^{-\left(\frac{E_D}{RT}\right)} \quad (46)$$

$$\Leftrightarrow \Delta p = p_0 k_0 e^{-\left(\frac{E_D}{RT}\right)} \quad (47)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{\Delta p}{p_0}\right) = \ln k_0 - \frac{E_D}{RT} \quad (48)$$

Eine Arrheniusauftragung (Bild 72) der gemeinsamen Peakflanke des Desorptionszustandes 0-ter Ordnung ergibt eine Geradengleichung (letzte Äquivalenzumformung), aus deren Achsenabschnitt $\ln(k_0)$ und damit der präexponentielle Faktor k_0 und aus deren Steigung $-E_D/R$ die Aktivierungsenergie berechnet werden kann.

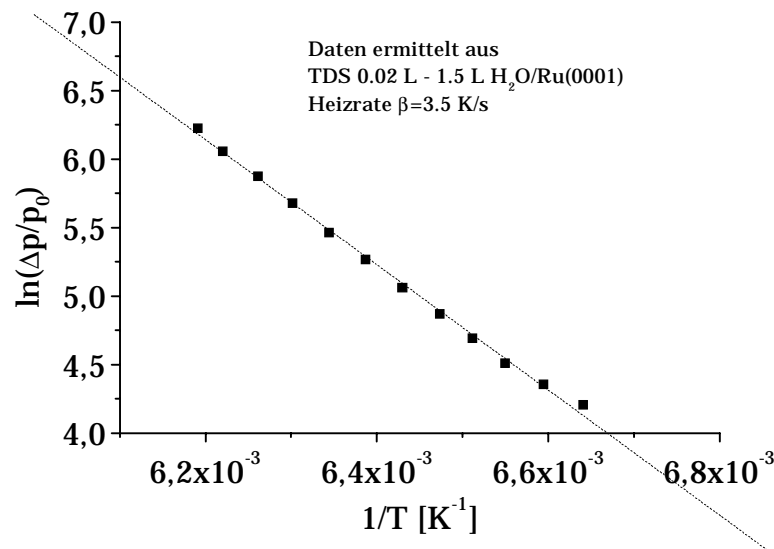


Bild 72: Arrheniusplot zur Bestimmung des präexponentiellen Faktors k_0 des Multilagenzustandes C.

Es ergibt sich somit am Beispiel des Multilagenzustandes C der H_2O -Spektren ein präexponentieller Faktor (auch Frequenzfaktor) von $k_0 = 9.4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und damit eine Aktivierungsenergie von $E_D = 48.6 \text{ kJ/mol}$ ($T = 168 \text{ K}$, $\beta = 3.5 \text{ K/s}$). Nimmt man für die Desorptionszustände A_2 und A_1 den selben präexponentiellen Faktor an, so erhält man unter Annahme einer Desorption erster Ordnung, aus der Redhead-Gleichung (12) (Kapitel 2.3.2), die Aktivierungsenergien $E_D = 52.5 \text{ kJ/mol}$ (A_2 , $T = 181 \text{ K}$) bzw. $E_D = 61.7 \text{ kJ/mol}$ (A_1 , $T = 212 \text{ K}$).

Tabelle 13: Zusammenstellung der Desorptionszustände des Systems Wasser/-Ru(0001)

Zustand	Temperatur-Shift mit steigender	Desorptionsenergie [kJ/mol]
	H_2O -Belegung, $\theta \nearrow$	
C	156 K $T \nearrow$ 168 K	45.0 - 48.6
A_2	195 K $T \searrow$ 181 K	56.7 - 52.5
A_1	208 K $T \nearrow$ 212 K	60.5 - 61.7
	D_2O -Belegung, $\theta \nearrow$	
C	155 K $T \nearrow$ 168 K	44.7 - 48.6
A_2	188 K $T \searrow$ 178 K	54.6 - 51.6

Diese Werte stimmen sehr gut mit denen von Doering und Madey [Doering 82] überein. In Tabelle 13 sind die errechneten Desorptionsenergien der Wasseradsorptionszustände auf der Ru(0001)- Oberfläche zusammengestellt. Die beobachteten isotopenabhängigen Unterschiede der TDS-Ergebnisse des Adsorbatsystems Wasser/Ru(0001) korrelieren mit den Unterschieden aus den LEED-Experimenten. Die bei $D_2O/Ru(0001)$ nicht beobachtete $6\sqrt{3}$ -Überstruktur - bei $H_2O/Ru(0001)$ sehr stabil und ausgeprägt zu sehen - stimmt überein mit dem bei $D_2O/Ru(0001)$ fehlenden A_1 -Zustand. Der Bilayerdesorptionszustand A_1 erzeugt folglich die langreichweitig geordnete $6\sqrt{3}$ -Überstruktur im Fall der H_2O -Adsorption. Weitere quantitative Aussagen über kinetische Daten der Adsorptionszustände A_2 und A_1 konnten mit Hilfe von Austrittsarbeitsmessungen bei isothermer Desorption gewonnen werden (Kapitel 5.3).

5.2.2 Thermische Desorptionsspektroskopie der Wasseradsorption auf den gestuften $Ru(10\bar{1}8)$, $Ru(10\bar{1}12)$ - und $Ru(10\bar{1}22)$ - Oberflächen

Die thermische Desorptionsspektroskopie an vizinalen $Ru_s(0001)$ - Kristallen der Orientierungen $(10\bar{1}8)$, $(10\bar{1}12)$ und $(10\bar{1}22)$ soll den Einfluß der Stufen auf die Wasseradsorptionsstrukturen zeigen. Es soll unter anderem untersucht werden, welche Adsorptionsplätze an den Stufen bevorzugt besetzt werden und ob eventuell Wassermonomere existieren können.

Bild 73 zeigt die Desorptionsspektren von H_2O auf der gestuften $Ru(10\bar{1}8)$ - Oberfläche. Das Wasser wurde bei $T = 100$ K adsorbiert und die anschließende Desorption mit einer Heizrate von 3.5 K/s gesteuert.

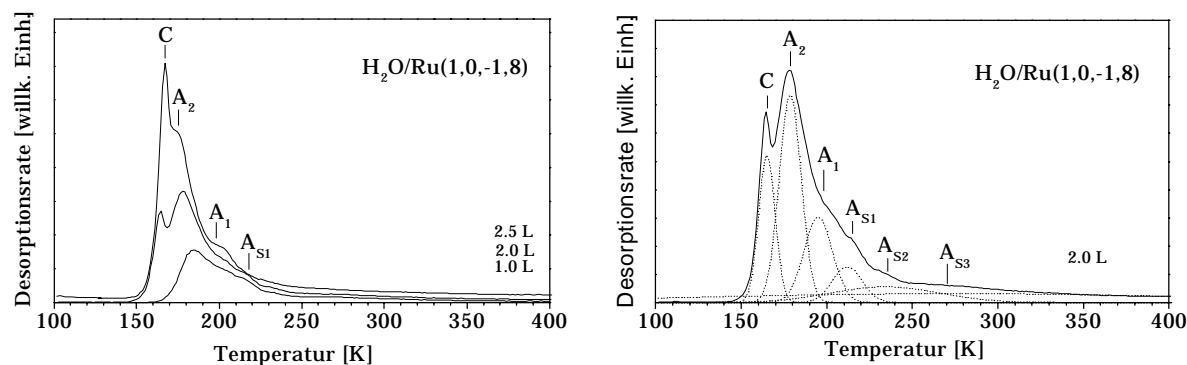


Bild 73: Thermodesorptionspektren von $H_2O/Ru(10\bar{1}8)$. Links: hohe H_2O -Belegung (1.0L-2.5L). Rechts: Darstellung der Stufenzustände A_{sx} durch Gaußfit.

Auffallend sind hier drei charakteristische, bei niedrigen Belegungen erscheinende Zustände (Bild 73, rechts). Diese sollen hier mit A_{S1} bis A_{S3} bezeichnet werden. Verglichen mit den Ergebnissen der glatten Ru(0001) Oberfläche kann das Vorhandensein dieser drei zusätzlichen Desorptionszustände auf die bevorzugte Adsorption an Stufenplätzen zurückgeführt werden. Bei höheren H_2O -Belegungen findet man die bereits von der nicht gestuften Oberfläche Ru(0001) bekannten Bilayerzustände A_2 und A_1 sowie den Multilagendesorptionszustand C (Bild 73, links).

Bei sehr geringen H_2O -Belegungen (0.005 L - 0.20 L, Bild 74) bildet sich bereits ein sehr breiter Zustand bei hohen Temperaturen aus, der durch die Stufen induziert wird. Dieser Desorptionszustand hat ein Maximum bei $T = 250$ K (0.005 L) und spaltet mit nachfolgend höheren Belegungen in drei weitere Zustände (A_{S1} bei $T = 220$ K, A_{S2} bei $T = 240$ K und A_{S3} bei $T = 270$ K) auf.

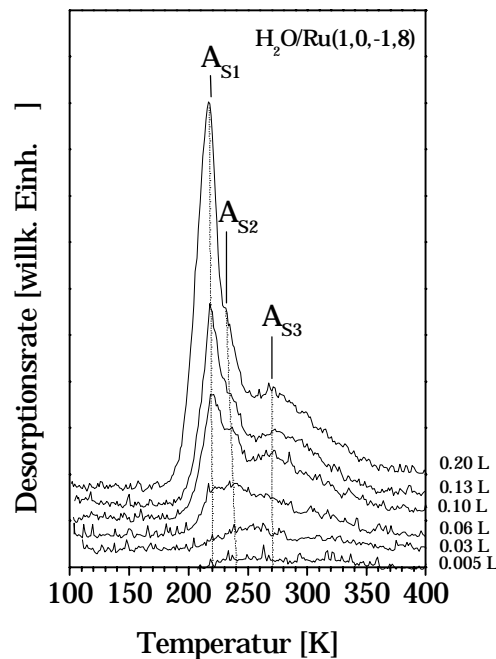


Bild 74: Thermodesorptionsspektren zwischen 0.005 L und 0.20 L $H_2O/Ru(1018)$

Die Aktivierungsenergien berechnen sich unter Annahme des experimentell ermittelten präexponentiellen Faktors $k_0 = 9.4 \cdot 10^{14} s^{-1}$ zu $E_D = 64,1$ kJ/mol ($T = 220$ K), $E_D = 70,1$ kJ/mol ($T = 240$ K) und $E_D = 79,1$ kJ/mol ($T = 270$ K). Um zu überprüfen, ob diese sehr verbreiterten Zustände bei hohen Desorptionstemperaturen zum Teil aus Dissoziationsprodukten des H_2O stammen, wurden die Peakflächen (Gesamtspektrum) gegen die H_2O -Belegung aufgetragen. Diese Darstellung (Bild 75) zeigt einen linearen Verlauf mit einem Ordinatenabschnitt von Null.

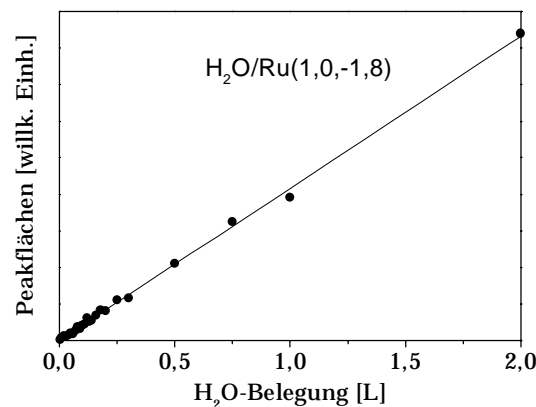


Bild 75: Peak-Fläche des gesamten Spektrums gegen die Belegungsmenge H₂O/Ru(1018). Die Belegungsmengen reichen von 0.005L - 2.0L H₂O.

Dieser lineare Verlauf durch den Koordinatenursprung läßt nicht auf Dissoziationsprodukte schließen, da sonst eine irreversible Adsorption mit einem von Null verschiedenen (positiven) Ordinatenabschnitt zu erwarten wäre. Um zu zeigen, daß diese Zustände durch Stufen-Adsorptionsplätze hervorgerufen werden, ist eine Entfaltung der Desorptionsspektren mittels Gaußkurven durchgeführt worden. Dazu ist Bild 76 zu betrachten:

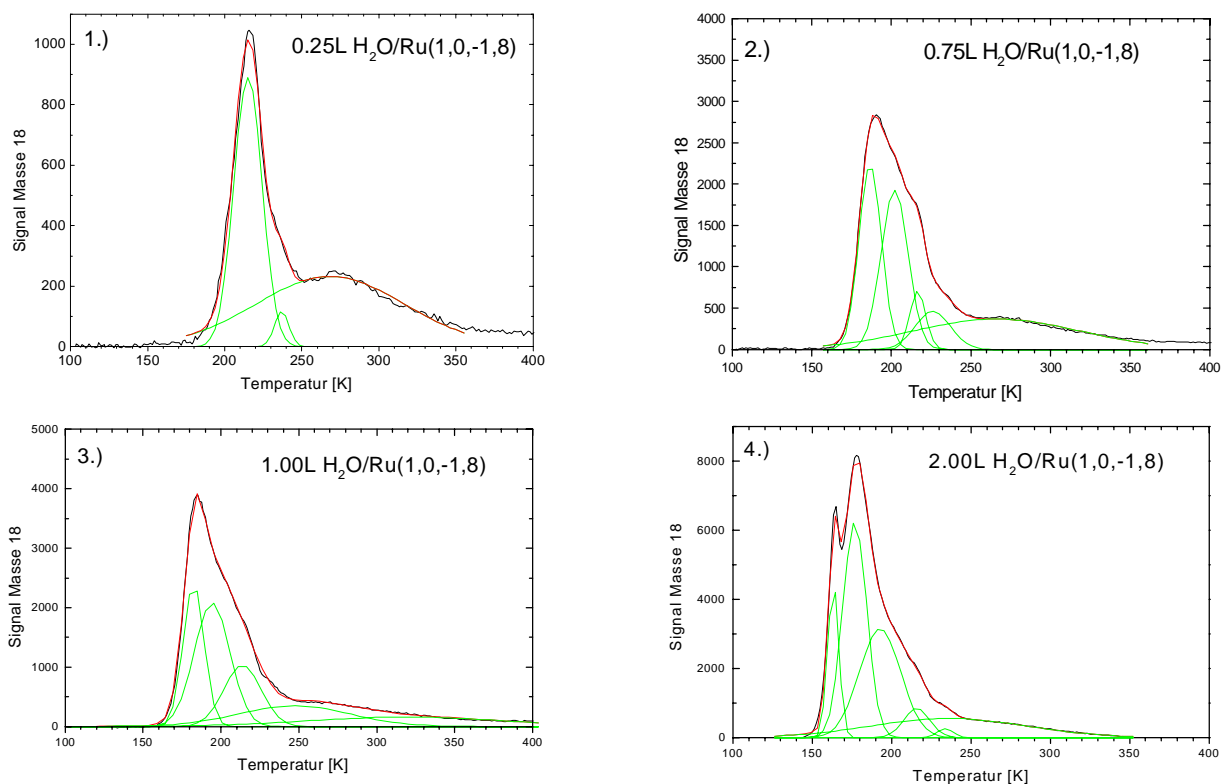


Bild 76: Vergleich der Peakflächen bei geringer H₂O-Belegung (0.25L) - die nahezu ausschließlich Stufenzustände besetzt - mit hohen Belegungsmengen (0.75L - 2L) bis zum Einsetzen der Multilagendesorption.

Da bei der Adsorption die Stufenplätze bei niedrigen Belegungen bevorzugt besetzt werden, vergleicht man die Spektren mit den H₂O-Mengen für die Sättigungsbelegung der Stufenplätze (kurz vor Beginn der Desorption aus den untersten Bilayern (A₂- und A₁- Zustände)), mit denen für die Sättigungsbelegung der Terrassenplätze (kurz vor Beginn der Multilagensdesorption C). Tabelle 14 zeigt die Spektren mit den entsprechenden Sättigungsbelegungen in denen mit Kleinbuchstaben angeführten Auflistungen der beteiligten Desorptionszustände (Kleinbuchstaben sollen die noch nicht oder gerade erst begonnene Desorption des jeweiligen Zustandes signalisieren).

Tabelle 14: Darstellung der Peakflächenverhältnisse ausgewählter TD-Spektren des Systems H₂O/ Ru(10 $\bar{1}$ 8)

Spektrum Nr. aus Bild 76	beteiligte Desorptionszustände	Σ Peak-Flächen	H ₂ O-Belegung	Flächenverhältnis: Spektrum (Nr.X/Nr.1)
4	C, A ₂ , A ₁ , A _{S1} , A _{S2} , A _{S3}	281113.4	2.00 L	Nr.4/Nr.1 => 5.64
3	c, A ₂ , A ₁ , A _{S1} , A _{S2} , A _{S3}	186921.0	1.00 L	Nr.3/Nr.1 => 3.75
2	A ₁ , A _{S1} , A _{S2} , A _{S3}	150242.1	0.75 L	Nr.2/Nr.1 => 3.01
1	A ₁ , A _{S1} , A _{S2} , A _{S3}	49851.5	0.25 L	Nr.1/Nr.1 => 1.00

Spektrum Nr.1 (H₂O-Belegung von 0.25L, Bild 76) repräsentiert die zuvor in Bild 74 gezeigten drei Stufenzustände A_{S1} bis A_{S3}. Bei höheren H₂O-Mengen ist bereits ein erster Terrassendesorptionszustand A₁ sichtbar. Spektrum Nr.3 (1.00L H₂O, Bild 76) zeigt die Sättigungsbelegung der Terrassenplätze (kurz vor Beginn des Multilagenwachstums C).

Auf der Ru(10 $\bar{1}$ 8)-Oberfläche mit alternierender Stufenfolge und einer durchschnittlichen Terrassenweite von ca. 4 Atomen wird ein Verhältnis von besetzbaren Stufen- zu Terrassenplätzen von 1:4 erwartet. Überprüft man dieses anhand der Peakflächen von Spektrum Nr.1 und Nr.3, so erhält man ein Verhältnis von 1:3.75 aus dem Experiment. Dieses Peakflächenverhältnis rechtfertigt somit die Zuordnung der Peaks A_{S1} bis A_{S3} zur Adsorption an Stufenplätzen.

Betrachtet man die D₂O-Adsorption auf Ru(10 $\bar{1}$ 8) in Bild 77, so sieht man, daß der A₁-Zustand auch hier nicht vorhanden ist (sehr viel steiler verlaufender Übergang von A₂ nach A_{S1} als in Bild 73, rechts) und die bereits bei H₂O

beobachtete Ausbildung der Stufenzustände A_{S1} bis A_{S3} ebenfalls zu beobachten ist.

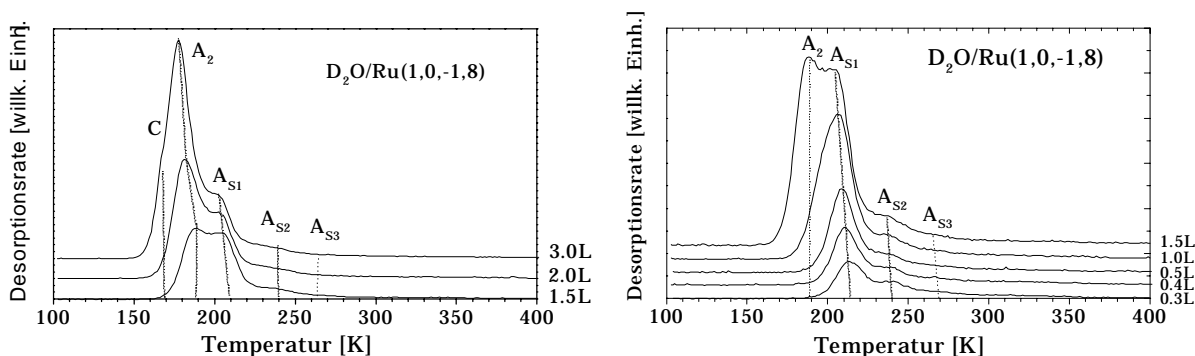


Bild 77: Darstellung der Desorptionsspektren einer D_2O -Belegung auf $Ru(10\bar{1}8)$.

In Bild 78 ist die anfängliche Entwicklung der Stufenzustände für sehr kleine D_2O -Mengen gezeigt. Um auch in diesem Fall zu überprüfen, ob nicht doch Dissoziationsprodukte von D_2O auf der Oberfläche vorkommen, wurden in Bild 79 wiederum die Peakflächen der Spektren gegen die jeweiligen D_2O -Belegungsmengen aufgetragen.

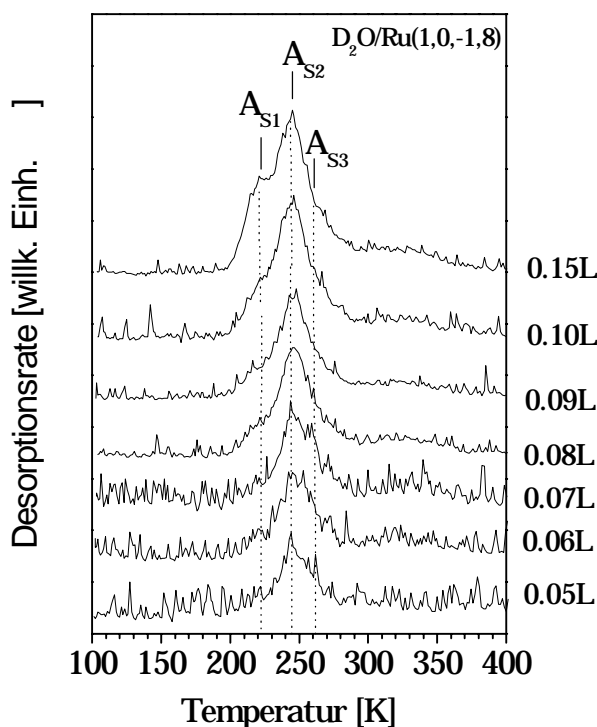


Bild 78: Darstellung der Desorptionsspektren einer D_2O -Belegung auf $Ru(10\bar{1}8)$ für sehr kleine Mengen.

Wie bei der H_2O -Adsorption (Bild 75) sind auch für die Spezies D_2O aufgrund des linearen Kurvenverhaltens in Bild 79 und des Durchgangs durch den Ursprung des Koordinatensystems keine Dissoziationsprodukte nachzuweisen.

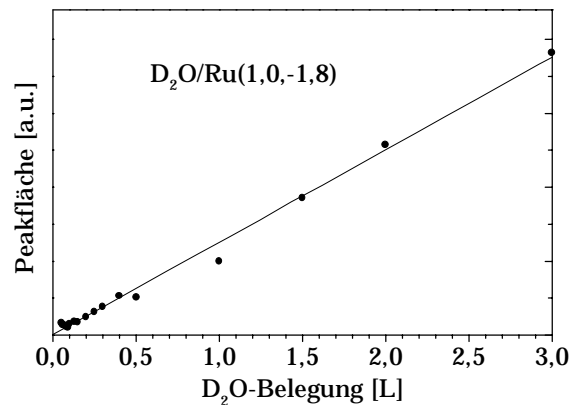


Bild 79: Peak-Fläche des gesamten Spektrums gegen Belegungsmenge $D_2O/Ru(10\bar{1}8)$. Die Belegungsmengen reichen von 0.05L - 3.0L D_2O .

Tabelle 15 zeigt die Zusammenstellung der für die $Ru(10\bar{1}8)$ -Oberfläche ermittelten Aktivierungsenergien der Stufenzustände hinsichtlich der durchgeführten H_2O -, bzw. D_2O -Adsorptionsexperimente. Dabei verschieben sich die Zustände AS_1 und AS_2 mit höheren Wasserbelegungen zu niedrigeren Temperaturen (Tendenzen sind symbolisiert durch Pfeile), während AS_3 kaum einer energetischen Veränderung in Abhängigkeit von der Belegung unterliegt.

Tabelle 15: Zusammenstellung der charakteristischen Desorptionszustände des vizinalen Systems Wasser/ $Ru(10\bar{1}8)$.

Oberfläche	Zustand	Temperatur-Shift	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
$Ru(10\bar{1}8)$	H ₂ O-Belegung, $\theta \nearrow$ (0.10 L - 1.0 L)		
	AS_1	220 K $T \searrow$ 213 K	64.1 - 62.0
	AS_2	237 K $T \searrow$ 235 K	69.2 - 68.6
	AS_3	271 K $T \rightarrow$ 270 K	79.5 - 79.2
	D ₂ O-Belegung, $\theta \nearrow$ (0.08 L - 1.5 L)		
	AS_1	224 K $T \searrow$ 206 K	65.3 - 59.9
	AS_2	246 K $T \searrow$ 239 K	71.9 - 69.8
	AS_3	265 K $T \rightarrow$ 267 K	77.6 - 78.3

Die vizinalen Oberflächen $Ru(10\bar{1}12)$ und $Ru(10\bar{1}22)$, größerer Terrassenweite weisen hier vergleichbare Ergebnisse auf. Auf Grund ihrer geringeren Stufendichte sind jedoch die Intensitäten der Stufenzustände entsprechend schwächer. Eine Darstellung der Stufenzustände dieser Oberflächen ist in Bild 80 zu sehen. Ähnlich wie für $Ru(10\bar{1}8)$ durch die in Tabelle 14 dargestellten Peakflächenvergleiche konnten auch hier für die höher indizierten Oberflächen

Besetzungsverhältnisse zwischen Stufen und Terrassenplätzen berechnet werden, die den Oberflächenspezifikationen entsprechen, d.h. die Terrassentiefe wiedergeben. Tabelle 16 faßt diese Ergebnisse für die hier untersuchten, vizi-nalen Oberflächen zusammen.

Tabelle 16: Darstellung der Peakflächenverhältnisse ausgewählter TD-Spektren des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}(10\bar{1}8)$.

Oberfläche	theor. Verhältnis $N_{\text{Terrasse}} / N_{\text{Stufe}}$	gemessenes Verhältnis $N_{\text{Terrasse}} / N_{\text{Stufe}}$
$\text{Ru}(10\bar{1}8)$	4	3.75
$\text{Ru}(10\bar{1}12)$	6	6.26
$\text{Ru}(10\bar{1}22)$	11	11.94

In Bild 80 sind die Stufenzustände der Oberflächen $\text{Ru}(10\bar{1}12)$ und $\text{Ru}(10\bar{1}22)$ für geringe H_2O -Belegungen zu sehen. Auffallend ist auch hier die sehr dichte Lage des Stufenzustandes A_{S1} zum Bilayerzustand A_1 (Bild 80, links). Bei hohen Wasserbelegungen verschiebt sich A_1 zudem zu höheren Temperaturen, während A_{S1} bereits bei niedrigeren Belegungsmengen zu tieferen Temperaturen dem Bilayerzustand 'entgegenläuft'. Bei hohen Belegungen (Bild 73, links) 'verschmieren' diese Zustände in Form einer Schulter in der Peak-flanke.

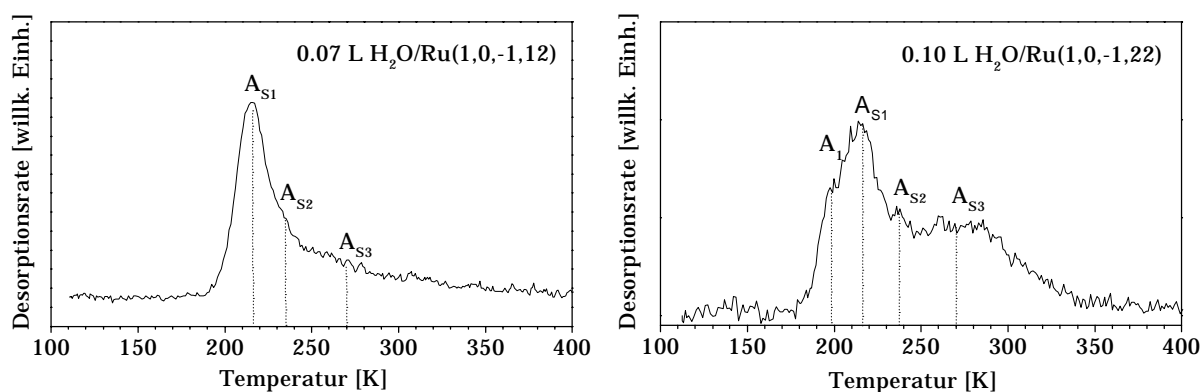


Bild 80: Stufenzustände der Oberflächen $\text{Ru}(10\bar{1}12)$ und $\text{Ru}(10\bar{1}22)$ bei geringen Belegungsmengen H_2O .

Zieht man einen ersten Vergleich zwischen den TD-Spektren der H_2O -bedeckten glatten Oberfläche und den bisher untersuchten gestuften Kristallen, so fällt zunächst neben den stark gebundenen stufeninduzierten Bindungszuständen A_{S1} , A_{S2} und A_{S3} die deutlich schwächere Auflösbarkeit des A_1 -Zustandes bei den

gestuften Oberflächen auf. Der Multilagenzustand C bildet sich erst bei sehr viel höheren H₂O-Belegungen als bei der Ru(0001)- Oberfläche. Im folgenden Kapitel 5.3 sollen zur Interpretation dieser Ergebnisse deshalb zusätzliche Informationen über die Kinetik und Adsorptionsordnung der Wasserstrukturen gewonnen werden.

5.3 Austrittsarbemessungen ($\Delta\phi$)

Weitere Informationen über die unterschiedlichen Adsorptionszustände erhält man aus den Änderungen der Austrittsarbeit ($\Delta\phi$ - Messungen) während der Desorption. Die H₂O-induzierte Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ wurde zwar für Adsorption und Desorption gemessen, doch nur die Desorptionskurven zeigten Kurvenstrukturen, die auf definierte Adsorptionszustände hinweisen. Die Adsorptionskurven der Austrittsarbemänderung ließen durch ihren kontinuierlich nicht strukturierten Verlauf lediglich auf (bei T = 120 K) ungeordnete Adsorption schließen. Es wird daher auf die explizite Darstellung der Adsorptionskurven verzichtet.

Die Messungen wurden in ähnlicher Weise durchgeführt, wie die TDS-Messungen - durch Hochheizen der Probe mit konstanter Heizrate ($\beta = 3.5$ K/s). Betrachtet man die gemessene Änderung der Austrittsarbeit, so ergeben sich quantitative Aussagen über die durch Wasseradsorption verursachte Veränderung der Oberflächenpotentiale. Man beobachtet auf den vizinalen Ru_s(0001)-Oberflächen im Vergleich zur glatten Ru(0001)- Struktur eine durch Wasseradsorption (H₂O und D₂O) verursachte Absenkung des Rutheniumoberflächenpotentials. Aus dem Vorzeichen dieser Austrittsarbemänderung $\Delta\phi$ läßt sich auf die Adsorptionslage von Molekülen mit permanentem Dipolmoment sowie auf die Richtung des Ladungstransfers bei induziertem Dipolmoment schließen. Das Wassermolekül besitzt ein permanentes Dipolmoment von $\mu = 6.3 \cdot 10^{-30}$ Cm (=1.85 D), bei dem die negative Ladung am Sauerstoffatom lokalisiert ist. Dadurch läßt sich aus einer negativen Austrittsarbemänderung $\Delta\phi$ die Orientierung des Wassermoleküls, vorwiegend mit einem direkt zur Oberfläche gerichteten Sauerstoffatom (Bild 81), erklären. Die vorgestellte Adsorptionsgeometrie in Kapitel 4.1.1 (Bild 64) korreliert mit dieser Aussage.

Die Änderung der Austrittsarbeit durch Wasser-Bilayer nimmt für verschiedene Adsorptionszustände verschieden große Beträge an. Diese Unterschiede können durch eine 'flip-up' bzw. 'flop-down' Dipolorientierung der adsorbierten Wassermoleküle in der oberen Schicht des ersten Bilayers hervorgerufen werden. Bild

81 stellt diese Orientierungen der Dipole mit den charakteristischen Beiträgen zur Austrittsarbeitsänderung dar (siehe auch Kapitel 4.1.1). 'Flip-up'-orientierte Wassermoleküle senken die Austrittsarbeit der Oberfläche und die OH-Bindungslagen der H₂O-Moleküle der zweiten Schicht sind senkrecht zur Oberfläche gerichtet, während 'flop-down'-orientierte Dipole eine Erhöhung der Austrittsarbeit ϕ bewirken und deren OH-Bindungslage in der Schicht liegt.

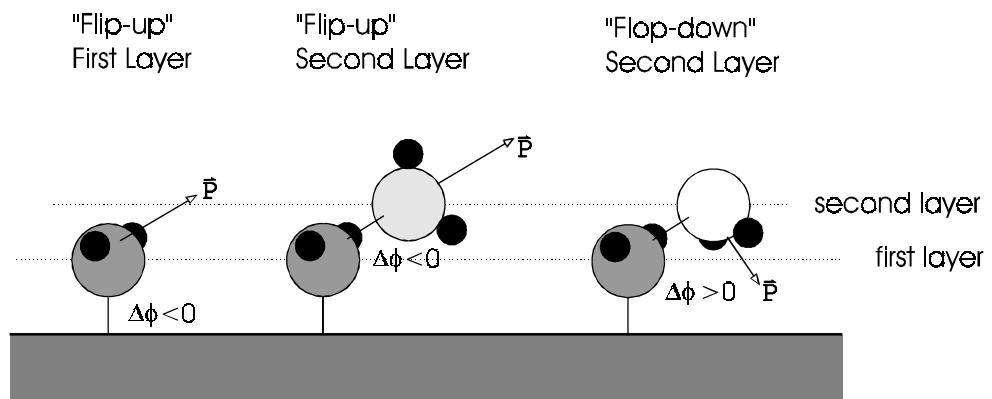


Bild 81: Mögliche Ausrichtung der Dipolmomente des Wassermoleküls in der ersten und zweiten Bilayerschicht [Doering 83] und deren Beitrag zur Austrittsarbeitsänderung der Metalloberfläche.

Die Größe eines Bilayers bestimmt nach Doering et al., vorgegeben durch die BFP-Regeln, die Anzahl der in der zweiten Schicht vorhandenen 'flip-up' und 'flop-down' Zustände. 'Flop-down' Orientierungen kommen danach nur am Rand eines Bilayers vor und überwiegen nur in kleinen Clustern vor den 'flip-up' Zuständen (Bild 82).

Betrachtet man die Adsorptions- und Desorptionskinetik, so ist das Wachsen eines Clusters (bei Adsorption), bzw. Schrumpfen (bei Desorption) möglich. Dieses setzt den Übergang von kleinen - zu großen Clustern und umgekehrt voraus. Solche Umwandlungen laufen durch höhere Mobilität der Wassermoleküle (Temperaturerhöhung) und ein dadurch verursachtes Umklappen der 'flip-up'- zur stabileren 'flop-down' Orientierung ab (Bild 83).

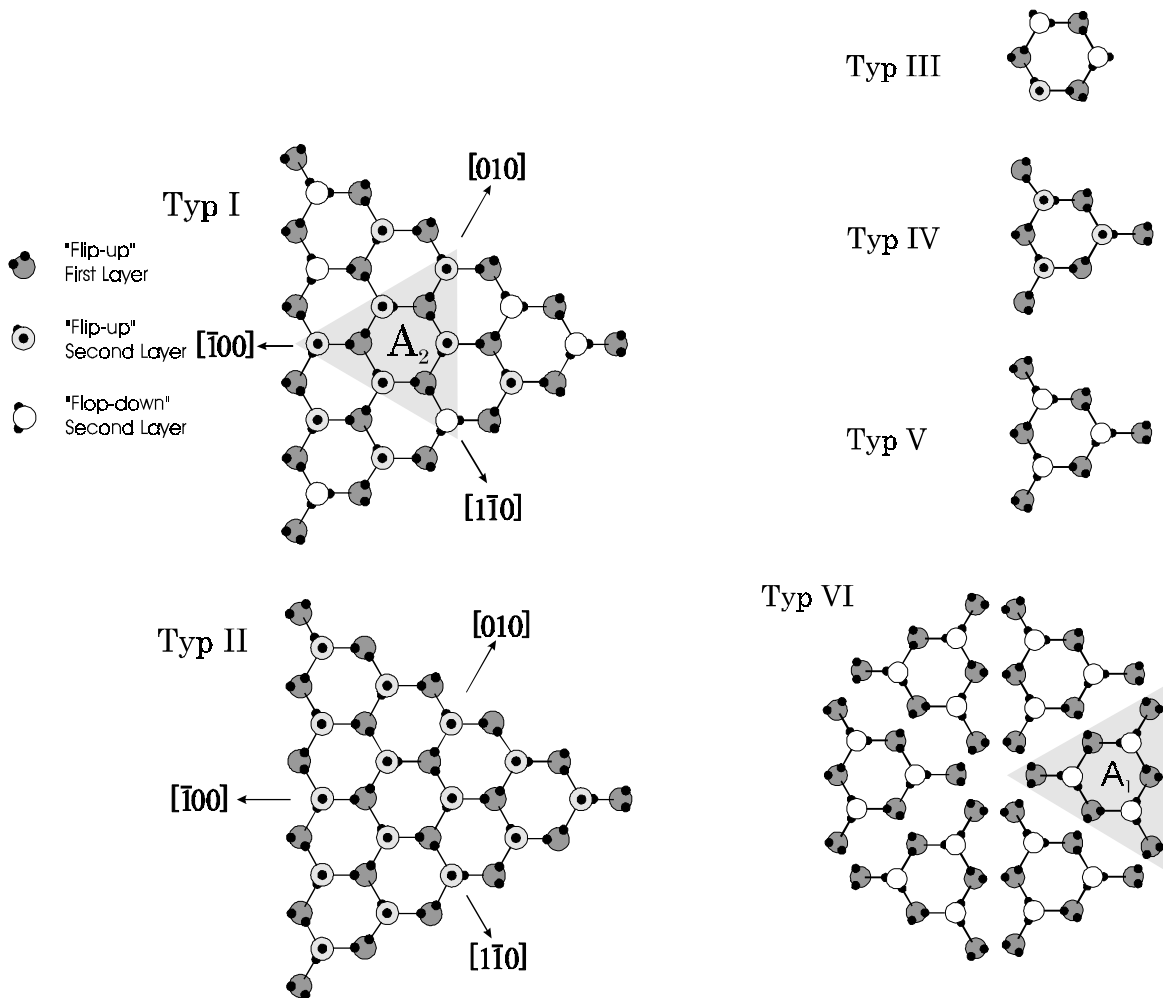


Bild 82: Aufsicht auf große Bilayerstruktur (36 Moleküle) mit 'gemischter' Dipolkonfiguration in der zweiten Schicht (I) bzw. Dipole einer Art (II). Aufsicht auf einen kleinsten Bilayer (6 Moleküle) mit 'gemischten' Dipolen (III) und Molekülcluster (9 Moleküle) mit sehr stabilen, 'flop-down' (V) bzw. weniger stark gebundene Spezies (9 Moleküle) (IV). Hex-Cluster (Typ VI) bestehend aus Typ V- Clustern.

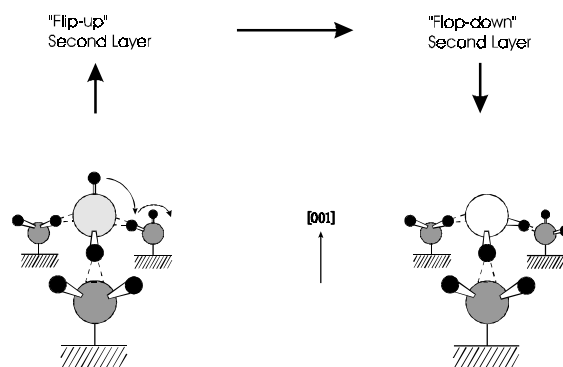


Bild 83: Wechsel von der Dipolkonfiguration „flip-up“ zu „flop-down“ in der zweiten Bilayerschicht.

In den LEED Experimenten wurde bei den H₂O-Adsorptionsstrukturen eine sehr stabile $6\sqrt{3}$ -Überstruktur beobachtet. Bei der D₂O-Adsorption konnte diese Struktur nicht beobachtet werden. Die $6\sqrt{3}$ -Struktur kann nach dem Strukturmodell (Bild 67) durch periodische Anordnung von größeren 'Hex-Clustern' (Typ VI, Bild 82) erklärt werden. Die Entstehung solcher hexagonaler Cluster, bestehend aus stabileren 'flop-down'-Clustern (Typ V) kann erklärt werden durch das Aufbrechen eines Clusters gemischter Dipolkonfiguration (Typ I). Die anschließend beginnende Umordnung findet bei Temperaturen unterhalb der Multilagensorption (< 155 K) statt. Die innerhalb dieses Temperaturbereiches freigesetzten (noch nicht desorbierten) A₂-Fragmente (Typ VI, Bild 82, grau unterlegt) können größere ungeordnete Bereiche bilden, die später desorbieren. Parallel dazu ordnen sich die stabileren A₁-Fragmente zu größeren 'Hex-Clustern' (Typ VI) an (erklärt die bereits bei 155 K sichtbare $6\sqrt{3}$ -Struktur mit diffusem Untergrund (ungeordnete A₂-Cluster)). Das anfänglich genannte Aufbrechen der großen Bilayercluster ist eine Folge des bei höheren Temperaturen energetisch bevorzugten 'Umklappprozesses' der Dipolorientierungen des H₂O-Moleküls (Bild 84). Dieses Umklappen scheint bei D₂O-Molekülen nicht stattzufinden. Für dieses Verhalten könnte eine für D₂O höhere Aktivierungsenergie als für H₂O verantwortlich sein. Dort scheinen sich ausschließlich Cluster vom Typ II (36 Moleküle und größer) zu bilden. Dadurch ist die beobachtete $\sqrt{3}$ -Struktur zu erklären.

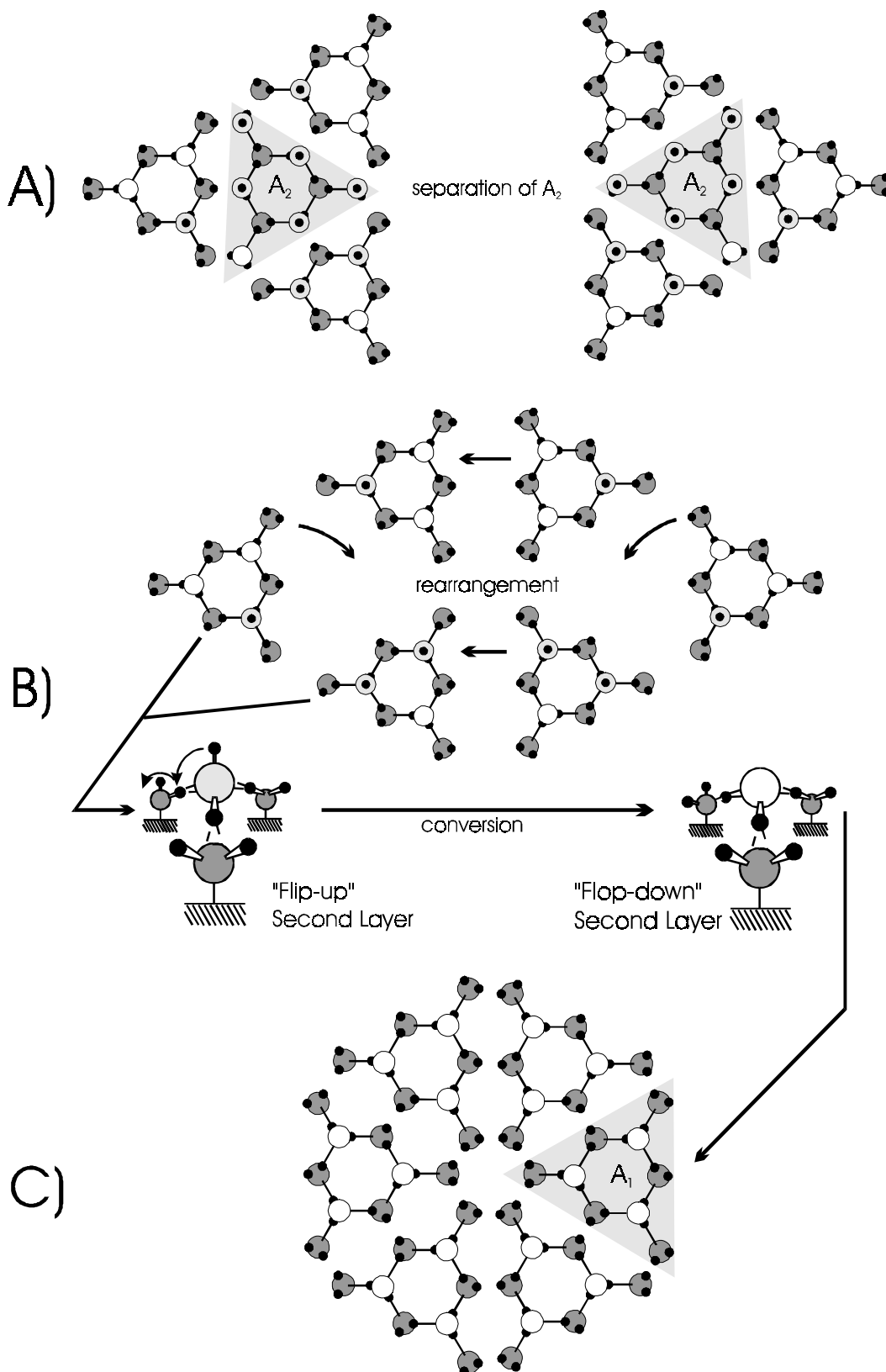


Bild 84: Modell zur Entstehung einer 'hexagonalen Clusterformation' - die Einheitszelle der $6\sqrt{3}$ - Struktur.

5.3.1 Austrittsarbeitsänderungen auf Ru(0001) durch Wasseradsorption

Die Messungen der Austrittsarbeitsänderungen ($\Delta\phi$), während der Desorption der in Kapitel 5.2 diskutierten Adsorptions- bzw. Desorptionszustände des Wassers, ergaben weitere qualitative Aussagen über die Änderungen der Oberflächenpotentiale. Bild 85 zeigt $\Delta\phi$ -Messungen zu den Wasser/TD-Spektren der Bilder 69 und 71. Zur Desorption wurde eine Heizrate von 3.5 K/s verwendet. Das Verhalten der beiden Wasserspezies H_2O und D_2O in den $\Delta\phi$ -Spektren stellte sich bis auf den für D_2O fehlenden Desorptionszustand A_1 als vergleichbar heraus und wird im folgenden exemplarisch anhand des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ diskutiert. Die D_2O -Spektren sind jeweils zusammen mit den H_2O -Spektren dargestellt und zeigen mit diesen vergleichbare $\Delta\phi$ -Änderungen erst bei etwas höheren Belegungen. Die Differenz kommt durch eine andere Doseranordnung bei der D_2O -Adsorption zustande. Die relativen $\Delta\phi$ -Änderungen sind jedoch vergleichbar.

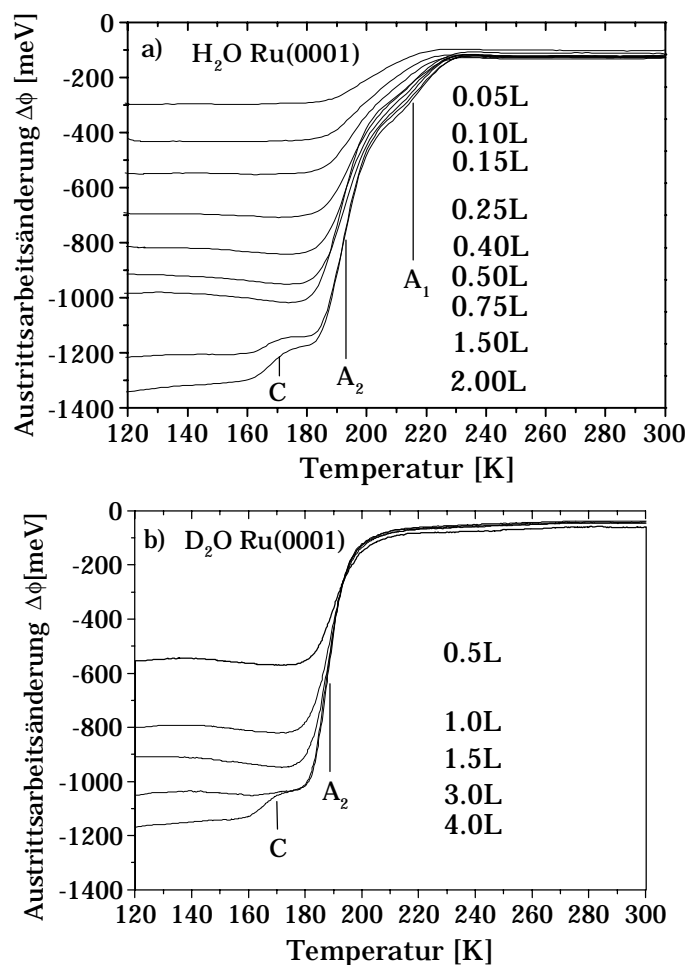


Bild 85: $\Delta\phi$ -Kurven von Ru (0 0 0 1) während der Desorption von a) 0.05L-2.0L H_2O bzw. b) 0.5L-4.0L D_2O .

Die Änderung der Austrittsarbeit ist von sehr geringen - (0.05L) bis hin zu hohen Bedeckungen (2.0L) gemessen worden. Durch die Adsorption von Wasser auf Ru(0001) findet eine Absenkung des Oberflächenpotentials statt (Bild 85 a, b). Im Vergleich zur reinen Oberfläche wird die Austrittsarbeit bei einer H₂O-Belegung von 2.0 L um 1.34 eV vermindert. Nach der Desorption erreichen die $\Delta\phi$ -Kurven der einzelnen Spektren einen Endwert von ca. -100 meV, verbleiben also noch unterhalb des Wertes für die reine Oberfläche. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf sehr geringe Dissoziationsprodukte bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Bei niedrigen Belegungen (0.05 L - 0.15 L) bleibt mit steigender Temperatur die Austrittsarbeit im Bereich zwischen $T = 120$ K und $T = 180$ K nahezu konstant und erhöht sich dann entsprechend der Desorption aus den Zuständen A₂ und A₁ auf den Endwert von -100 meV. Zwischen 0.25 L und 0.75 L ist im unteren Temperaturbereich (bis 180 K) eine Änderung der Austrittsarbeit zu beobachten, die nicht mit einer Wasserdesorption verbunden ist. Dort sinkt ϕ um 50 meV ab (bei 0.25 L, zunächst kaum sichtbar).

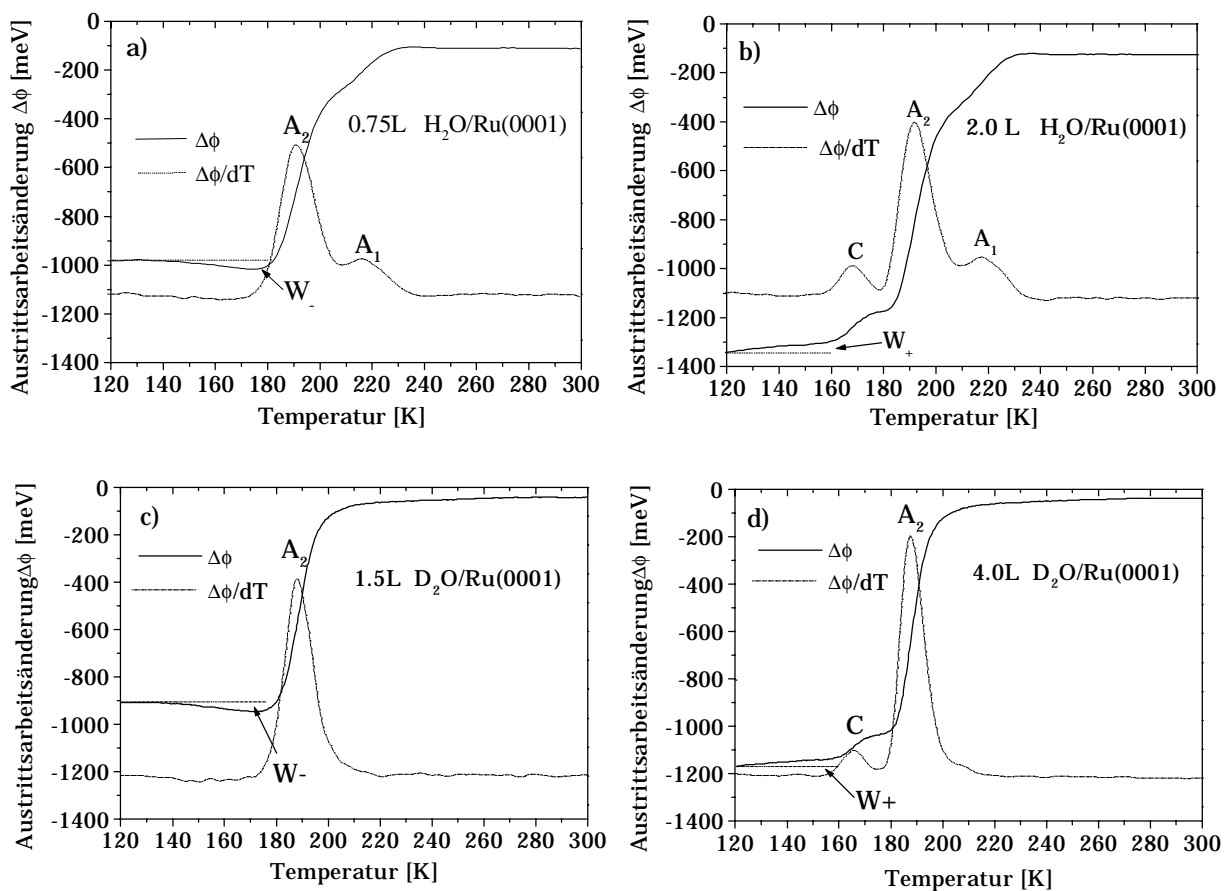


Bild 86: $\Delta\phi$ -Kurven a), b): bei H₂O-Belegungen von 0.75L und 2.0L (durchgezogene Linien) und deren Ableitung $\Delta\phi/dT$ (punktierter Linie), sowie c), d): Bei D₂O-Belegungen von 1.5L und 4.0L.

Bei 0.75 L wird dieses Verhalten mit 70 meV und deutlich aufgelöstem A_1 -Zustand stärker (Bild 86 a). Ab 1.5 L, mit Einsetzen der Multilagendesorption, kehrt sich dieses Verhalten im unteren Temperaturbereich um.

Die Austrittsarbeit ϕ steigt zwischen 120 K - 155 K an, bis diese bei weiterer Erhöhung der Temperatur aufgrund des desorbierenden Multilagenzustandes C lokal größere Werte in Form eines Stufenanstieges annimmt (Zustand C). Für hohe Wasserbelegungen zeigen die $\Delta\phi$ -Spektren im höheren Temperaturbereich (> 180 K) die vollständig durch ihren Beitrag an der Austrittsarbemänderung repräsentierten Desorptionszustände A_2 und A_1 . Die beiden Stufen bei höherer Temperatur entsprechen der Desorption von Wasser aus den Bilayerzuständen A_2 und A_1 , von denen der A_2 -Zustand den größten Beitrag zur Absenkung des Oberflächenpotentials aufweist. Im folgenden sollen die im unteren Temperaturbereich (120 K - 180 K) unterschiedlichen Verläufe der Austrittsarbemänderungen für niedrige - (0.75 L) bzw. höhere (2.0 L) H_2O -Belegungen erklärt werden. Die bereits erwähnte, relativ geringe Absenkung der Austrittsarbeit ϕ um 70 meV (Bild 86 a), im weiteren W_- genannt, kann durch Umordnungsprozesse bei der Entstehung von Bilayerstrukturen erklärt werden. Es bilden sich während einer ungeordneten Adsorption bei geringem Wasserangebot ($< 1.00L$) zunächst einzelne 2-dimensionale, kleine (stabile) Bilayercluster an 'Keimbildungszentren' der Oberfläche. Diese Keimbildungszentren können Fehlstellen, Adatome oder, wie später untersucht wird, Stufen sein. Diese Cluster bilden ebenfalls energetisch günstige Adsorptionsbedingungen für weitere H_2O -Moleküle zur Bildung einer zweiten Bilayerlage, so daß freie Substratplätze, an denen die Oberfläche „ideal“ (ohne Keimbildungszentren) vorherrscht, zunächst nicht bevorzugt besetzt werden. Unmittelbar nach dem Start der Desorption wird bei geringen Temperaturerhöhungen im Bereich zwischen 120 K - 155 K den Wassermolekülen genügend kinetische Energie verliehen, um aus der zweiten Bilayerschicht zu den Rändern zu wandern und sich in die erste Schicht einzubinden. Durch die einhergehende Vergrößerung der Bilayerbereiche auf dem Substrat wird die Austrittsarbeit weiter abgesenkt (Bild 86 a, c Zustand W_-) und kann zu größeren bedeckten Bereichen führen, die für die im LEED beobachtete $\sqrt{3}$ -Struktur verantwortlich sind.

Bei höheren H_2O -Belegungen ($> 1.0L$) ist im unteren Temperaturbereich ein Anstieg der Austrittsarbeit, im weiteren W_+ genannt, um 70 meV (bei 2.0 L H_2O) noch vor der durch die Multilagendesorption bedingten Austrittsarbeitserhöhung, gemessen worden (Bild 86 b, d). Dieser Anstieg von ϕ entsteht parallel zum nachfolgend stärkeren Anstieg der Austrittsarbeit aufgrund der Multilagendesorption. Bei höheren Belegungsmengen (> 1.0 L) wird den H_2O -Molekülen

durch leichte Temperaturerhöhung (120 K - 155 K) wiederum die nötige kinetische Energie zur erhöhten Mobilität auf der Oberfläche verliehen. Während der zuvor erfolgten ungeordneten Adsorption (bei 120 K) bildete sich eine größere Anzahl kleiner, stabiler Bilayercluster – dieses Mal verblieben allerdings aufgrund des hohen Wasserangebotes weniger unbesetzte Substratplätze (Bild 86 d) als bei geringen Belegungen. Durch Ordnung formieren sich die größtenteils kleinen Cluster des ersten Bilayers zu einer energetisch günstigen Überstruktur – der beobachteten $6\sqrt{3}$ -Struktur. Die Erhöhung W_+ wird durch Verlagern von zuvor ungeordnet gewachsenen Bilayern im unteren Multilagenbereich hervorgerufen.

5.3.2 Austrittsenergieänderungen $\Delta\phi_T$ bei isothermer Desorption

Um Informationen über die Desorptionskinetik zu erhalten, wurde die Austrittsenergieänderung $\Delta\phi$ bei verschiedenen, konstanten Temperaturen gemessen. Diese Austrittsenergiemessungen bei isothermer Desorption $\Delta\phi_T$ enthalten Informationen über die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der Desorptionszustände.

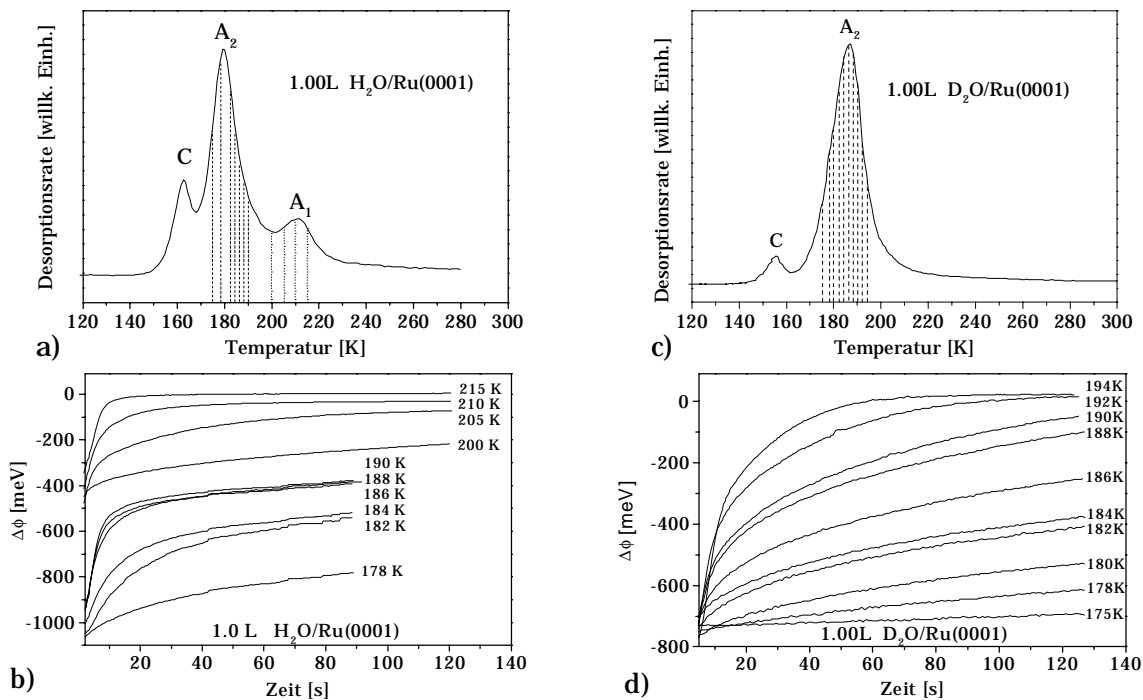


Bild 87: $\Delta\phi_T(t)$ - Kurven bei isothermer Desorption von Wasser/Ru (0 0 0 1) (b, d) mit Temperaturstützstellen im Bereich der A₂- und A₁ - Zustände (a, c). Jedes Spektrum wurde mit einer H₂O-, bzw. D₂O-Belegung von 1.0L aufgenommen.

Bild 87 gibt Aufschluß über die Desorptionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten hinsichtlich der H_2O - bzw. D_2O -Zustände. Die TDS-Peaklagen dieser Zustände wurden systematisch innerhalb des jeweiligen Temperaturintervalles (Bild 87 a, c) an mehreren Stützstellen bei konstanter Temperatur und einer Belegung von 1.0L Wasser auf das Verhalten der durch die Kinetik verursachten Austrittsarbeitsänderung untersucht (Bild 87 b, d).

Um nun die Desorptionsordnung nach der herkömmlichen Methode zu bestimmen, ermittelt man zunächst unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung aus Gleichung (49)

$$\frac{d\Delta\phi}{dt} = -\Delta\phi(t)k e^{\frac{-E_D}{RT}}, \text{ und } \Delta\phi \propto \theta \quad (49)$$

$$\text{mit } k' = k e^{\frac{-E_D}{RT}} \quad (50)$$

$$\Rightarrow \text{DGL: } \frac{d\Delta\phi}{dt} = -\Delta\phi(t)k' \quad (51)$$

$$\Rightarrow \text{Lösung der DGL: } \Delta\phi(t) = \Delta\phi_{\max} e^{-k't} \quad (52)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{\Delta\phi(t)}{\Delta\phi_{\max}} = -k't \quad (53)$$

durch die Auftragung des $\ln(\Delta\phi(t)/\Delta\phi_{\max})$ gegen die Zeit t , Werte für k' , bei verschiedenen Temperaturen. Bei einer Reaktion 1. Ordnung erwartet man einen geraden Funktionsverlauf mit der Steigung $-k'$, der jedoch für die Desorptionzustände A_2 bzw. A_1 nicht gegeben ist (siehe Bild 88, hier nur für H_2O gezeigt!).

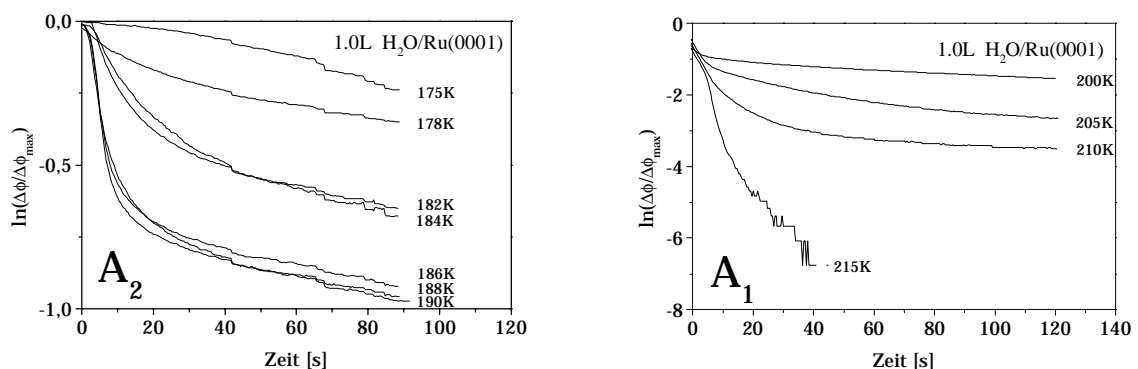


Bild 88: $\ln(\Delta\phi_T(t)/\Delta\phi_T(t)_{\max})$ aufgetragen gegen die Zeit t , erhalten aus den $\Delta\phi_T(t)$ Kurven bei isothermer Desorption (Bild 87 b) mit Temperaturstützstellen im Bereich des A_2 - und A_1 -Zustandes.

Die Reaktionsordnung n der Zustände A_2 und A_1 nimmt folglich gebrochenzahlige Werte zwischen den Ordnungen 0 und 1 oder 1 und 2 an. Unter der vorher-

rigen Annahme (Reaktionsordnung $n = 1$) sollten sich die $\Delta\phi_T$ -Spektren in Bild 87 b und 87 d mit der Funktion

$$\Delta\phi(t) = \Delta\phi_0 + \Delta\phi_{\max} e^{-k't} \quad (54)$$

anpassen lassen. Eine Anpassung dieser Funktion gelingt jedoch in keinem Fall mit hinreichender Genauigkeit. Betrachtet man jedoch die Adsorptionskinetik als einen Vorgang von Keimbildungs- und Wachstumsprozessen, wie es beim Kristallwachstum des Phasenüberganges flüssig/fest der Fall ist, so erhalten wir mit der Avrami-Kinetik [Avrami 39-41] eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse. Dabei wird die Annahme gemacht, daß die Desorptionskinetik den inversen Prozeß der Adsorptionskinetik darstellt. Für die Avrami-Kinetik wird für $\Delta\phi$ angesetzt:

$$\Delta\phi_T(t) = \Delta\phi_0 + \Delta\phi_{\max} (1 - e^{-k'(t-t_0)^n}) \quad (55)$$

Hierbei sind $\Delta\phi_0$, $\Delta\phi_{\max}$ und t_0 durch das Experiment gegeben, wobei k' , bzw. die Reaktionsordnung n angepaßt werden. Bild 89 zeigt die Anpassung der Avrami-Kinetik an experimentelle $\Delta\phi_T$ -Kurven von Wasser/Ru(0001) zwischen 175 K und 210 K.

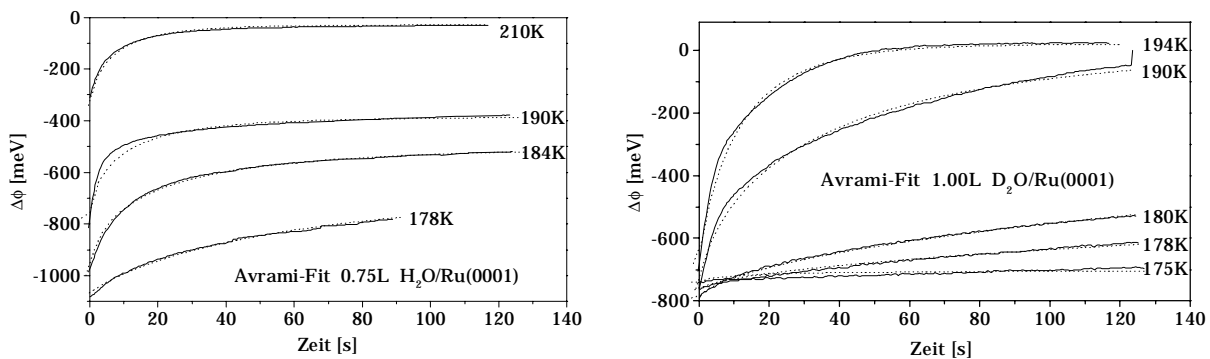


Bild 89: $\Delta\phi_T(t)$ aufgetragen gegen die Zeit t , erhalten aus den $\Delta\phi_T(t)$ Kurven bei isothermer Desorption mit Temperaturstützstellen im Bereich des A_2 - Zustandes. Punktierte Linien stellen die Anpassung durch die Avrami-Theorie dar, während die durchgezogenen Linien dem Experiment entsprechen.

Die Anpassung der Avrami-Kinetik an die einzelnen Meßkurven der Wasseradsorptionsexperimente auf Ru(0001) gelang mit Gleichung (55) und den in Tabelle 17 gelisteten Parametervariationen. Man erhält aus den angepaßten Simulationsrechnungen für H_2O ein mittleres \bar{k}' von 0.23 und eine Reaktionsordnung \bar{n} von 0.64. Für D_2O ergibt sich $\bar{k}' = 0.11$ und $\bar{n} = 0.75$ (siehe Tabelle

17). Deutlich zu erkennen ist der Unterschied in der Kinetik der Wasseradsorption an den Größenordnungen der Geschwindigkeitskonstanten \bar{k}' von H_2O bzw. D_2O . Die deuterierte Wasserspezies weist eine deutlich langsamer ablaufende Kinetik auf als H_2O . Bei den Reaktionsordnungen \bar{n} bestehen dagegen für beide Wasserspezies innerhalb der Meßgenauigkeit keine großen Unterschiede. Auch für die A_2 und A_1 -Zustände erhält man in etwa die gleichen Exponenten mit $n < 1$.

Tabelle 17: Ergebnisse der nach der Avrami-Kinetik berechneten Avramiexponenten n (Ordnung der Reaktion) und der Geschwindigkeitskonstanten k' des Systems Wasser/Ru(0001). Die Parameter \bar{n} bzw. \bar{k}' geben errechnete Mittelwerte an.

Wasserspezies	Zustand	Temperatur T [K]	k'	n
H_2O	A_2	184	0.19	0.58
	A_1	190	0.24	0.63
	A_1	210	0.25	0.70
			$\bar{k}' = 0.23$	$\bar{n} = 0.64$
D_2O	A_2	190	0.09	0.67
	A_2	194	0.13	0.82
			$\bar{k}' = 0.11$	$\bar{n} = 0.75$

Ebenfalls Reaktionsordnungen $n < 1$ in der Größenordnung $n \approx 0.5$ wurden beispielsweise von Arthur und Cho [Arthur 73] bei der Desorption von Au und Cu auf Graphit beobachtet und auf einen 3-Stufen-Adsorptionsprozeß zurückgeführt.

Der Adsorptionsprozeß wurde dabei bestimmt durch:

1. einen konstanten Fluß von Atomen zur Oberfläche,
2. die anschließende Diffusion der Atome auf der Oberfläche,
3. den Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Atomen, die zu 2-dimensionalen Clustern führen, in denen die Atome stärker gebunden sind

Speziell die Bildung zweidimensionaler Cluster (Inselwachstum) wurde dabei den Reaktionsordnungen $n < 1$ zugeschrieben. Arthur und Cho zeigten für das System Cu/Graphit und Au/Graphit, daß diese Größenordnungen für n bei

Adsorptions- bzw. Desorptionsprozeß identisch und typisch für Keimbildungs- und Wachstumsprozesse fester Phasen sind.

Der die Desorptionsordnung angegebene Avramieexponent n (Tabelle 17) wird offensichtlich in allen Fällen der Wasseradsorptionsexperimente durch eine gebrochene Zahl $n < 1$ repräsentiert. Da experimentell bestimmte Geschwindigkeitsausdrücke mathematisch die Summe mehrerer Geschwindigkeitsgleichungen darstellen können (für jeden Schritt einer Mehrstufenreaktion), erhält man bisweilen Gleichungen, deren Ordnung durch eine gebrochene Zahl ausgedrückt wird. Daher kann die Adsorption und die Desorption jeweils in mehreren Stufen - mit jeweils unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten ablaufend - erklärt werden. Für die Adsorption sind dabei mindestens 5 geschwindigkeitsbestimmende kinetische Prozesse denkbar. Dieses gilt aufgrund obiger Annahme (Desorption verläuft „invers“ zur Adsorption) ebenso für die Desorption. Das in Bild 90 dargestellte Schaubild soll dieses verdeutlichen.

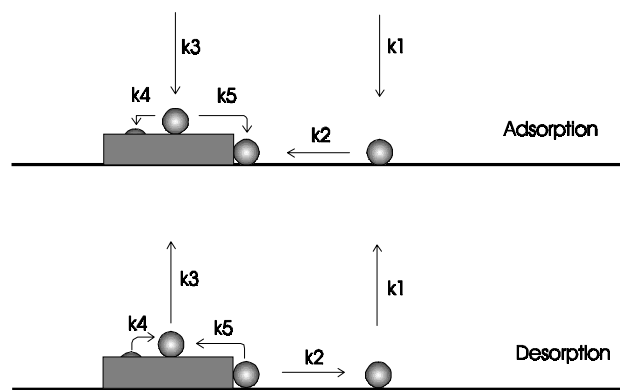


Bild 90: Schaubild zur Erklärung der Adsorptions- und Desorptionskinetik. Die k -Werte stellen die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen kinetischen Prozesse dar. Die möglichen Kinetiken sind durch Richtungspfeile gekennzeichnet. Wasserteilchen sind durch Kugeln - und Bilayercluster durch große Rechtecke dargestellt.

5.3.3 Austrittsarbeitsänderungen auf vizinalen $Ru_s(0001)$ -Oberflächen

Die Ergebnisse der Wasseradsorptionsversuche auf den gestuften (vizinalen) $Ru_s(0001)$ - Oberflächen ergaben zwei wesentliche Merkmale, zusätzlich zu denen auf der glatten Oberfläche bereits beobachtet. Bild 91 a zeigt eine Belegungsreihe von Wasser (H_2O bzw. D_2O) auf $Ru(10\bar{1}8)$. Die auf der glatten $Ru(0001)$ -Fläche in Bild 85 beobachteten Zustandsänderungen W_{-} (lokale Absenkung von

$\Delta\phi \rightarrow$ Bilayerwachstum durch Diffusion aus ersten Multilagen) bzw. W_+ (lokale Erhöhung von $\Delta\phi \rightarrow$ Umordnung im unteren Multilagenbereich), sind für die gestuften Oberflächen nur noch schwach zu erkennen und werden nun durch einen stufeninduzierten Effekt dominiert (S_{W_+}). Bei geringen Wasserbelegungen beobachtet man eine Erhöhung der Austrittsarbeit vor dem Desorptionsbeginn (Bild 92 a, c), die bei höheren Belegungen etwas schwächer ausgeprägt ist. Diese lokale Erhöhung der Austrittsarbeit beginnt bei ca. 120 K, erreicht ihr Maximum bei 150 K und sinkt dann wieder ab. Erst bei Beginn der Desorption erhöht sich die Austrittsarbeit wieder. Die Anstiegsflanke dieses 'Peaks' S_{W_+} signalisiert durch $\Delta\phi > 0$ zwei mögliche, nicht trennbare Effekte. Zum einen die Wanderung der Wassermoleküle zu den bevorzugten Stufenzuständen und zum anderen eine Dissoziation der Wassermoleküle an den Stufen (nach Gl.56 und 57).



Die abfallende Flanke ($\Delta\phi < 0$) wird durch eine Sättigung der Stufenadsorptionsplätze und den W_- erzeugenden Diffusionsprozeß hervorgerufen. Mit geringerer Stufendichte wird S_{W_+} bei Ru(1 0 $\bar{1}$ 12) und Ru(1 0 $\bar{1}$ 22) schwächer.

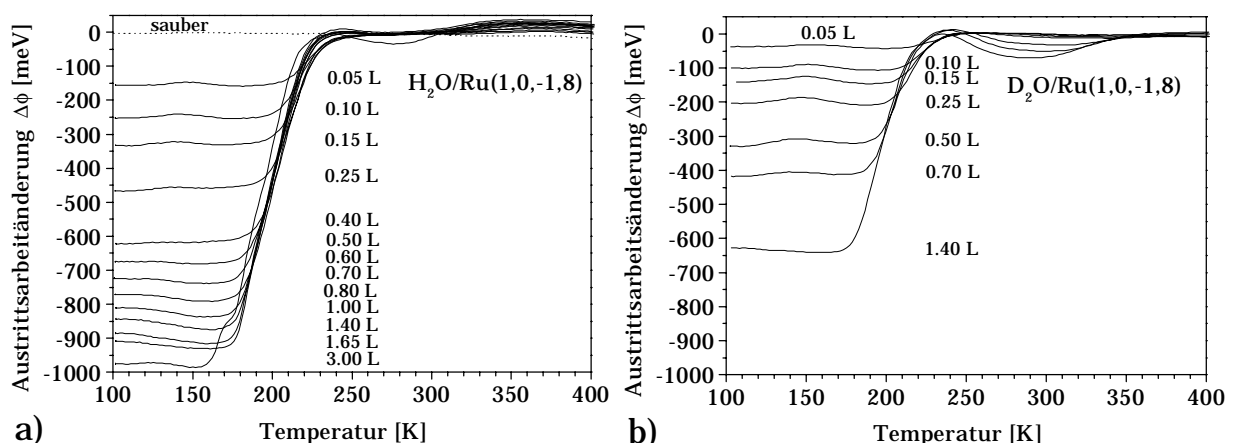


Bild 91: $\Delta\phi$ -Kurvenschar einer gestuften Ru(10 $\bar{1}$ 18)-Oberfläche a) mit H₂O - bzw. b) mit D₂O belegt.

Bei hohen Temperaturen ab 250 K bis über einen weiten Temperaturbereich zu 400 K ist zunächst eine lokale Absenkung der Austrittsarbeit zu sehen, gefolgt von einer Erhöhung, die bei einer Temperatur von ca. 400 K langsam gegen den

Anfangswert für die saubere Oberfläche strebt. Dieser Effekt ist bei adsorbierter D_2O -Spezies ausgeprägter als bei H_2O -Molekülen (Bild 91). Bei geringerer Stufendichte ($Ru(1\ 0\ \bar{1}\ 12)$, $Ru(1\ 0\ \bar{1}\ 22)$) verschwindet der Effekt (Bild 93). Die Absenkung von $\Delta\phi$ im genannten Temperaturbereich kann durch Rekombination, der zuvor bei tiefen Temperaturen dissoziierten Wassermoleküle an den Stufen, hervorgerufen werden.

In Bild 91b wird für D_2O zusätzlich eine Verschiebung des dort stark ausgeprägten, lokalen $\Delta\phi$ -Minimums ($260\text{ K} < T < 320\text{ K}$) mit steigender D_2O -Belegung zu tieferen Temperaturen beobachtet. Dieser Effekt wird noch vor der Rekombination mit dem Bestreben von D_2 , an der Oberfläche zu verharren (im Gegensatz zu H_2 , es diffundiert in die Oberfläche hinein [Yates 85], wobei Stufen als Diffusionsbarrieren wirken [Arena 95]), begründet.

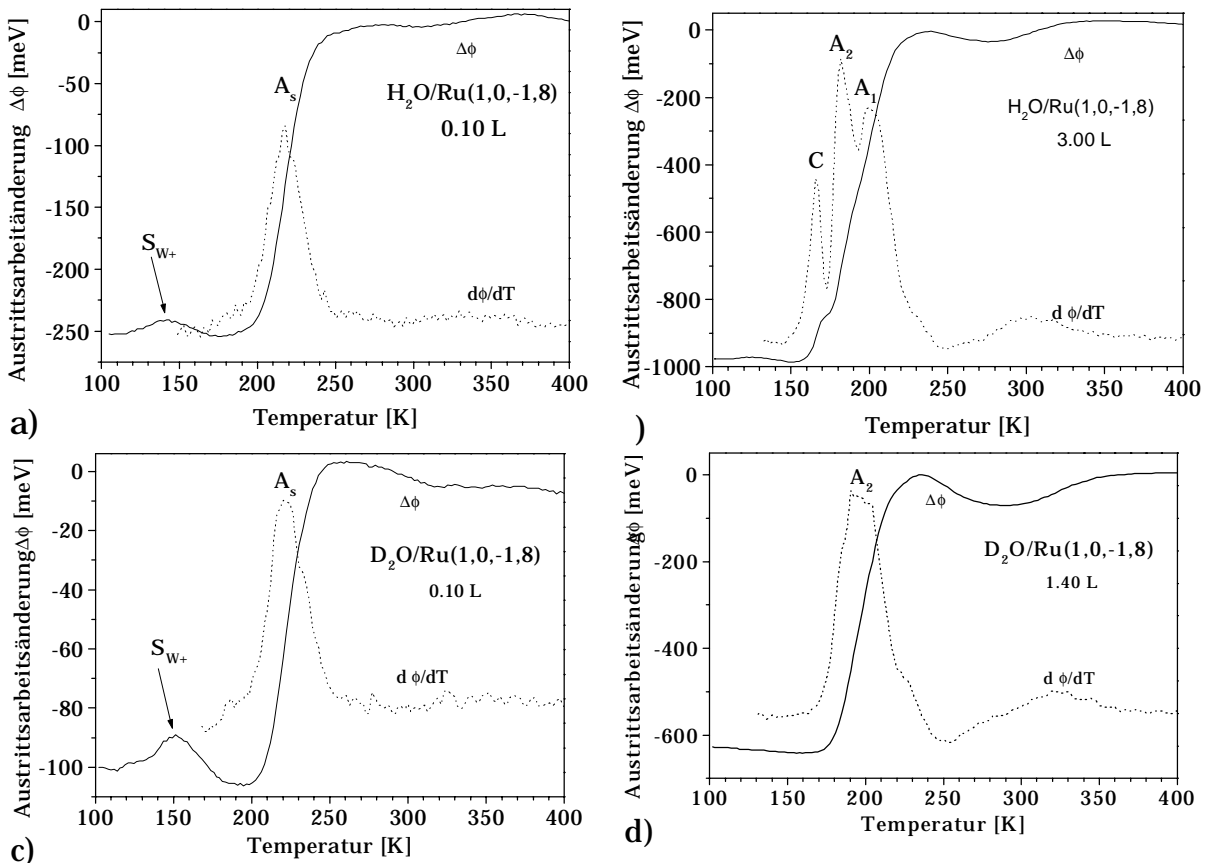


Bild 92: Änderungen der Austrittsarbeit auf einer gestuften $Ru(10\bar{1}8)$ -Oberfläche mit jeweils geringen und hohen Belegungen von a), b) H_2O , bzw. c), d) D_2O .

Dieses Verhalten ist bei H_2O insgesamt weniger ausgeprägt, da die Dissoziation schwächer zu sein scheint und zusätzlich zum Bestreben des Wasserstoffs (in das Volumen zu diffundieren) weniger Rekombination stattfindet.

Die bei $\text{Ru}(1\ 0\ \bar{1}\ 8)$ - als die Oberfläche mit der höchsten Stufendichte - beobachteten Stufeneffekte nehmen bei den höher indizierten Oberflächen deutlich ab (Bild 93) und sind bereits bei $\text{Ru}(1\ 0\ \bar{1}\ 22)$ nicht mehr zu erkennen.

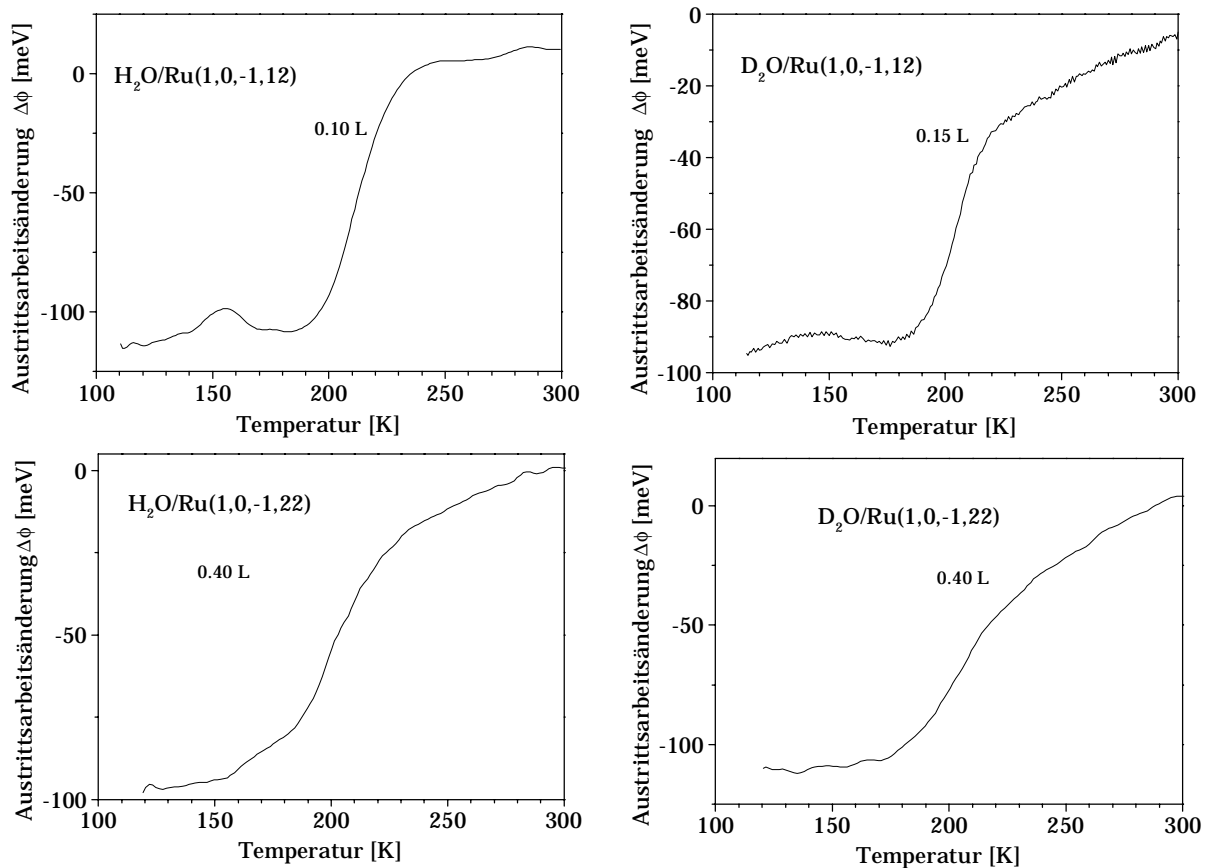


Bild 93: Verschwinden der Stufeneffekte in den $\Delta\phi$ -Kurven auf höher indizierten $\text{Ru}_s(0001)$ -Oberflächen.

5.4 Photoelektronenspektroskopische Messungen (UPS)

Es wurden zunächst ARUPS-Messungen an der reinen Ru(0001)- Oberfläche durchgeführt, um Referenzspektren zu späteren Adsorptions- und Desorptionsmessungen zu erhalten. Die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie erlaubt es, Orientierungen von Molekülen durch deren charakteristische, winkelabhängige Emission von Photoelektronen zu bestimmen. Bei dieser Methode erhält man für Moleküle in der Gasphase aufgrund ihrer statistischen Zufallsverteilung keine sehr genauen Ergebnisse. Eine Festkörperoberfläche ist jedoch in der Lage adsorbierten Atomen oder Molekülen eine Orientierung zu verleihen, so daß die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen hier sehr viel mehr Struktur in den Spektren aufzeigen kann, als es bei Gasphasenuntersuchungen der Fall ist.

Die Geometrie des experimentellen Aufbaus wurde bereits in Bild 28 (Kapitel 2.3.6) dargestellt. Es wird UV-Licht durch eine He-Gasentladung erzeugt und trifft unter dem Einfallswinkel $\Phi = 45^\circ$ zur Probennormalen [0001], innerhalb der durch die Richtungsvektoren [0001] und $[10\bar{1}0]$ aufgespannten Azimutalebene (Γ T- Richtung der BZ, siehe Kapitel 2.3.6), auf die Probe. Dabei werden Photoelektronen mittels der He I (21.22eV) und He II (40.82eV) Übergänge angeregt und unter verschiedenen Emissions- oder Beobachtungswinkeln (Azimutwinkel) Θ beobachtet. In Bild 94 sind UPS-Referenzspektren der sauberen Ru(0001)- Oberfläche gezeigt. Diese sind unter einem Emissionswinkel von $\Theta = 0^\circ$ (\perp zur Oberfläche) beobachtet. Um die Austrittsarbeit zu berechnen, betrachtet man die Breite des Photoelektronenspektrums, die in Bild 94 b dargestellt ist. Aus der Lage der Fermikante ($E_f = 0$ eV) und dem Ende der Photoelektronenemission von der Probe (16.77eV) bestimmt man die Austrittsarbeit. Man erhält einen Wert von $\phi_{\text{Ru}(0001)} = 4.45$ eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Klein et al. [Klein 38] überein.

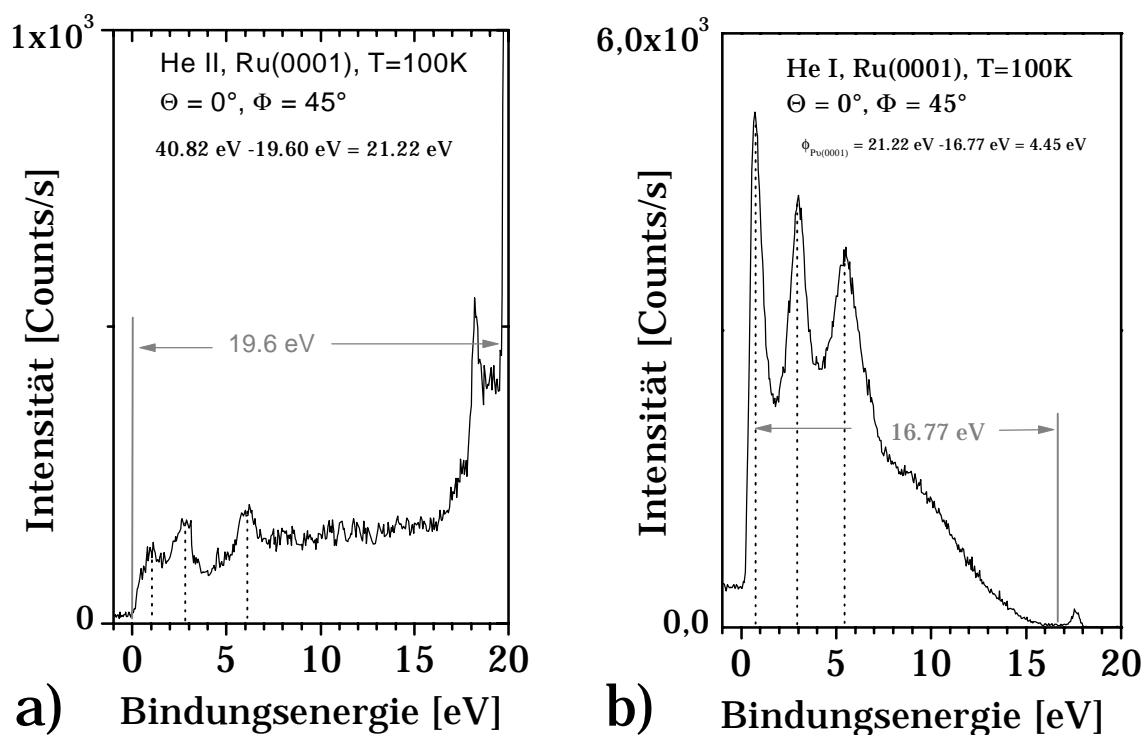


Bild 94: a): UPS- Referenzspektren auf sauberer Ru(0001)- Oberfläche mit a) He II- ($\Phi = 45^\circ, \Theta = 0^\circ$), bzw. b) He I- Anregung.

Das HeI-Spektrum der sauberen Ru(0001)- Oberfläche zeigt deutlich drei charakteristische Zustände bei 0.8 eV, 3.0 eV und 5.5 eV, die dem d-Band von Ruthenium zugeordnet werden (Bild 94 b). Bei He II- Anregung erhält man bei tiefen Temperaturen ($T = 100 \text{ K}$) Übergänge bei 1.0 eV, 2.8 eV und 6.2 eV (Bild 94 a). Bei 100 K beobachtet man zusätzlich zwei weitere, allerdings sehr schwache Zustände bei 8.6 eV und 11.5 eV (Bild 95 a). Diese stammen von geringen Sauerstoffmengen, die durch ein vorangegangenes Adsorptionsexperiment verblieben. Um richtungsabhängige Emissionsintensitäten zu untersuchen, wurde auf der sauberen Rutheniumprobe ein ARUPS-Winkelscan über einen Winkelbereich bis $\Theta = 35^\circ$ durchgeführt. Die Spektren in Bild 95 zeigen einen Winkelscan bei $T = 100 \text{ K}$ für HeI-, bzw. HeII-Anregung. Rechts der in Bild 95 b strichpunktierten Grenzlinie bei 16.77 eV beginnt bereits die Sekundärelektronenemission des Spektrometers. Die erwähnten d-Bandübergänge verlieren bis $\Theta = 25^\circ$ stark an Intensität und ändern ihre relativen Intensitäten. Dabei spaltet der mittlere Zustand bei $\Theta = 10^\circ$ sowohl bei HeI- als auch bei den HeII-angeregten Spektren auf. Diese Spuren sind nicht bei HeII-angeregten Spektren zu beobachten. Die Sekundärelektronenemission der Probe nimmt bei höheren Beobachtungswinkel zu und äußert sich links neben der das Spektrum begrenzenden Linie in Form eines mit höherem Beobachtungswinkel schmaler und intensitätsgeringer werdenden Peaks (Bild 95 b).

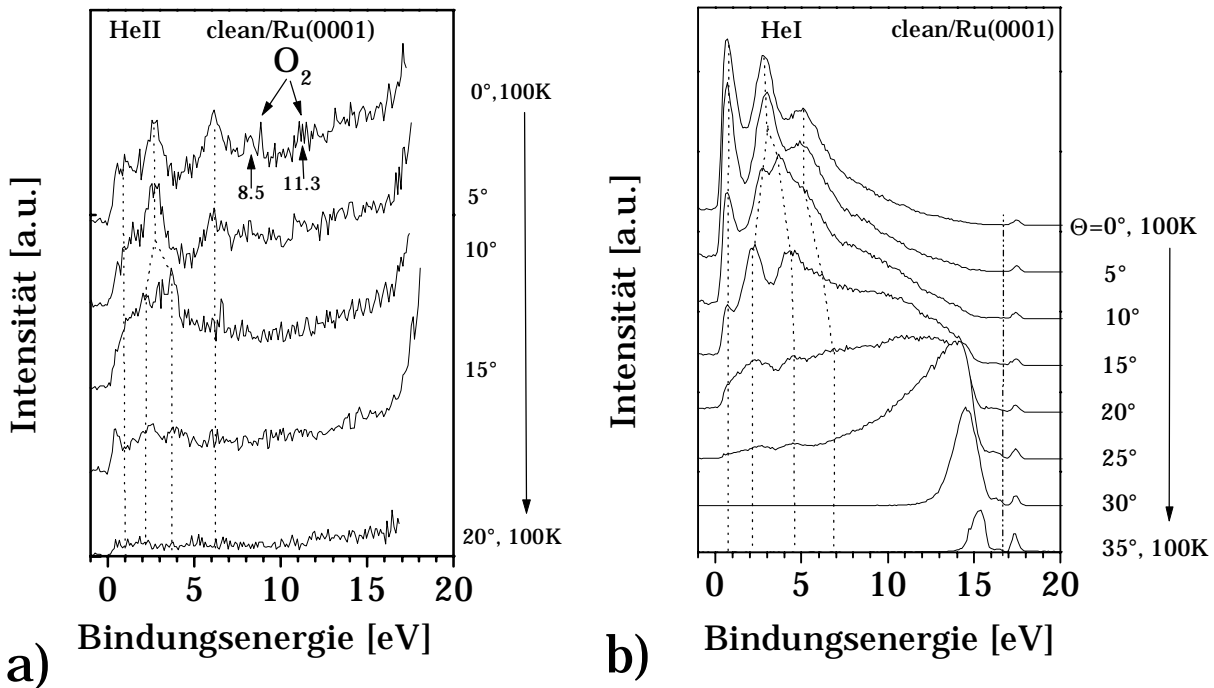


Bild 95: ARUPS-Winkelscan der sauberen Ru(0001)- Oberfläche a) unter He II - Anregung und b) mit He I- Anregung.

Bei $\Theta > 35^\circ$ ist das Ende der Photoelektronenemission von der Probenoberfläche erreicht und der linke Peak (durch Sekundärelektronen im Spektrometer erzeugt) wächst stark an und erreicht bei $\Theta = \Phi = 45^\circ$ (direkter Einfall des von der Probe reflektierten UV-Lichts ins Spektrometer) ein Maximum.

5.4.1 Wasserstrukturen auf vizinalen Ru_s(0001)-Oberflächen im UPS

Durch die Adsorption von Wasser erhält man im UP-Spektrum der Ru(0001)-Oberfläche neue Zustände, die eine durch Molekülorbitale des Wassers - eventuell modifiziert durch die Adsorption - mit den Rutheniumatomen eingegangene chemische Bindung repräsentieren. Turner [Turner 70] beobachtete das UPS-Spektrum für H₂O in der Gasphase (Bild 5, Kapitel 1.1). Dort sieht man die an der chemischen Bindung im Wassermolekül beteiligten Molekülorbitale. Diese Molekülorbitale können durch Linearkombination der 2s₂- und 2p₂-Orbitale des Sauerstoffs mit den Wasserstoff 1s₁-Orbitalen beschrieben werden. Die sich daraus ergebenden Molekülorbitale des Wassermoleküls mit C_{2v}-Symmetrie werden mit 3a₁ (bindend und antibindend), 1b₁ (antibindend), 2a₁ (bindend und antibindend) und 1b₂ (bindend) bezeichnet.

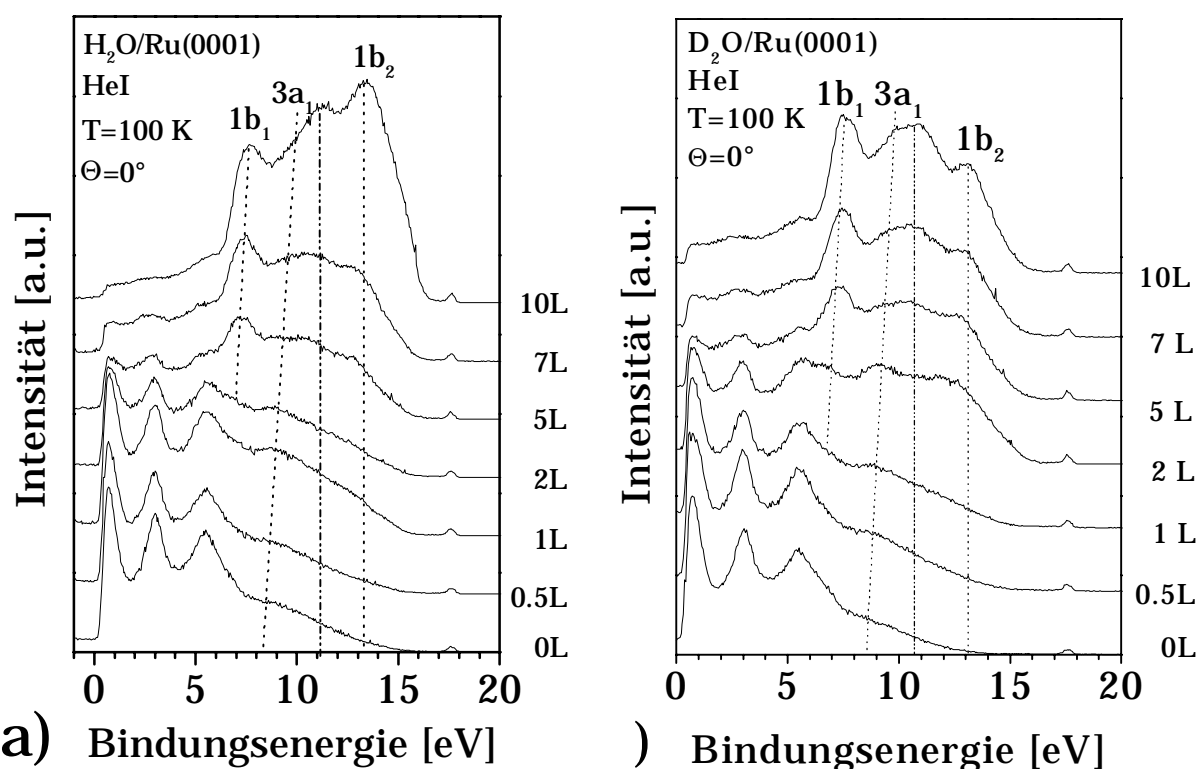


Bild 96: HeI-Spektren der mit Wasser belegten Ru(0001)- Oberfläche a) H₂O-Spektren und b) D₂O-Spektren.

Die in der Eisstruktur vorkommenden drei höchsten Valenzorbitale des Wassers ($1b_1$ (12.5 eV)_{gas}, $3a_1$ (14.8 eV)_{gas}, $1b_2$ (18.4 eV)_{gas}) können in den folgenden Spektren (Bild 96) bei etwas verschobener Bindungsenergie beobachtet werden. In den HeI-Spektren für H₂O und D₂O werden praktisch keine Unterschiede festgestellt, auch Differenzspektren bringen keine weiteren, 'versteckten' Zustände zur Beobachtung. Die Energielagen der drei Peaks $1b_1$ (7.6 eV ; 7.5 eV), $3a_1$ (11.2 eV ; 11.0 eV) und $1b_2$ (13.3 eV ; 13.2 eV) - für die verschiedenen Wasserspezies - sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch [Abbati 79; Campbell 79; Shibaguchi 77]. Die 10L-Spektren in Bild 96 zeigen für H₂O und D₂O unterschiedliche relative Intensitäten, die allerdings nur auf Schwankungen im Dosiervorgang zurückzuführen sind. Mit zunehmender Wasserbelegung verlieren die Ru 3d-Zustände (0.8 eV , 3.0 eV und 5.5 eV) an Intensität, wobei deren relativen Intensitäten zueinander zunächst bis zu einer Wasserbelegung von 1 L unverändert bleiben. Bei den Spektren von 2L bis 10L beobachtet man bei einer Energie von ca. 7.0 eV einen Zustand, der Elektronen aus dem $1b_1$ -Orbital zugeordnet werden kann. Bei den 1L- und 2L-Kurven des Bildes 96 ist bei ca. 8.7 eV ein sehr schwacher Zustand zu sehen, der sich zusammen mit dem ab 5L (bei ca. 11 eV) entstehenden Peak letztendlich zu dem bei 10L beobachtbaren, unsymmetrischen $3a_1$ -Zustand ausformt. Dieser scheint sich aus einem Doppel-

peak zu bilden. Etwas deutlicher zeigt dieses das D₂O-Spektrum. Bei Belegungen oberhalb von 7 L steigt die Intensität des 1b₂-Peaks an und wird nach weiter Belegung dominant.

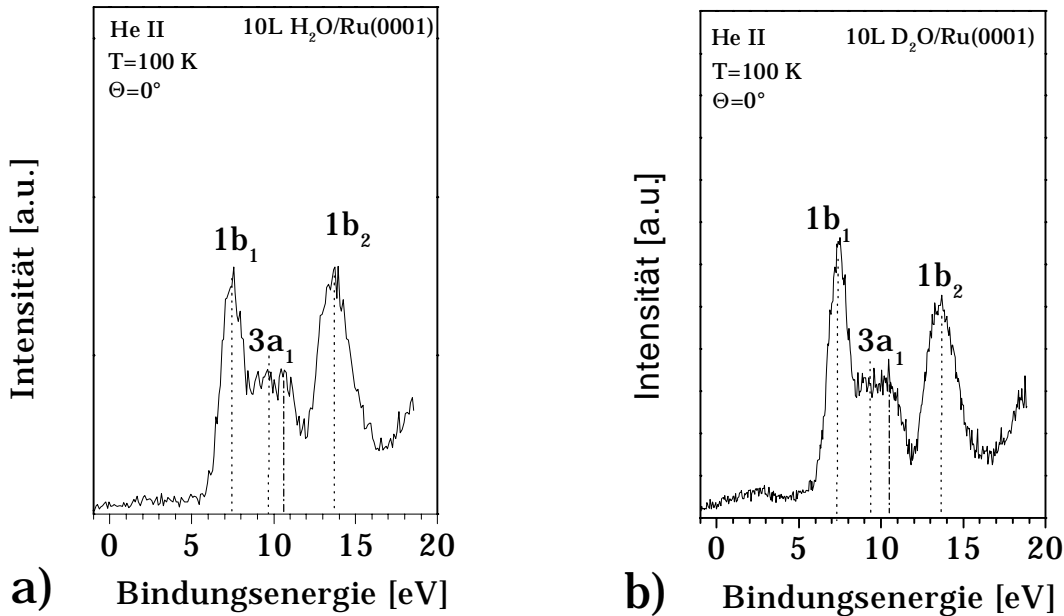


Bild 97: HeII- Spektren der mit Wasser belegten Ru(0001)- Oberfläche a) 10L H₂O und b) 10L D₂O.

Bei der Wasseradsorption auf Ru(0001) wurden die drei Molekülorbitale des Wassers im Eiszustand beobachtet. Diese Peaks weisen eine hohe Halbwertsbreite auf, von denen der 3a₁-Zustand aus einem Doppelpeak zu bestehen scheint. Die HeII- Spektren dieser Wasserbelegungsserie lassen ebenfalls die drei für Eisstrukturen charakteristischen Peaks erkennen (Bild 97). Auch hier wird die Vermutung bestätigt, daß der 3a₁-Zustand aus einem Doppelpeak besteht (strichpunktierte Linie).

Die in Kapitel 1.1 (Bild 5) gezeigten Zustände der Molekülorbitale des Wassers erfahren bei der Bindung mit den Oberflächenzuständen des Rutheniums eine Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien wie in Bild.96 und Bild 97 gezeigt ist. Diese Verschiebung kommt aufgrund der chemischen Bindung und die dadurch verzerrte Ladungsverteilung in den Orbitalen zustande. Bei der nicht-dissoziativen Adsorption von Wasser auf Übergangsmetalloberflächen wird üblicherweise ein 3-Peak-Spektrum durch die 1b₁, 3a₁ und 1b₂-Molekülorbitale der Gasphase des Wassers detektiert. Der zusätzliche vierte Peak zwischen 10 eV und 11 eV könnte durch Wasserdimere während der Adsorption auf unvollständigen Bilayern in der dritten Schicht und in höheren Multilagen erzeugt worden sein. Ein Modell für die Dimerenadsorption wurde von Mundt [Mundt 95] für die Wasseradsorption auf Ni(221) vorgeschlagen. Dabei wird von der Aus-

bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei H_2O -Molekülen ausgegangen. Ein H_2O -Molekül fungiert dabei als H-Akzeptor, während ein Zweites die Rolle des H-Donators übernimmt. Die Energien der Molekülorbitale des H-Akzeptors verschieben zu niedrigeren Werten und die des Donators zu höheren Energien [Kühnholz 87; Grodzicki 88]. Bild 98 stellt die Verschiebung der Molekülorbitale bei der Bildung von H_2O -Dimeren schematisch dar.

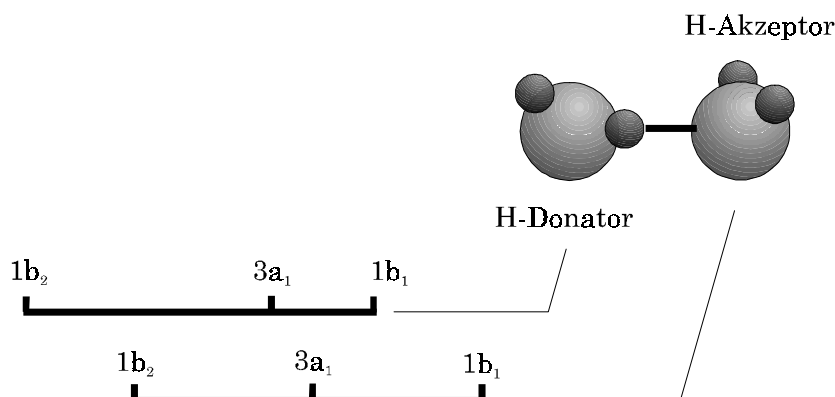


Bild 98: Schematische Darstellung der energetischen Verschiebung der Molekülorbitale bei Bildung von H_2O -Dimeren.

Die nahe beieinander liegenden $3a_1$ -Molekülorbitalpeaks des Donators und Akzeptors sind in den Spektren des Bildes 96 und Bild 97 beobachtet worden. Die $1b_1$ - und $1b_2$ -Zustände der HeI-Spektren lassen durch leichte Unsymmetrien und erhöhte Halbwertsbreiten die analog dazu verschobenen Molekülorbitale vermuten. Mit verbesserter Auflösung und erhöhter Empfindlichkeit könnten diese zusätzlichen Energieniveaus $1b_1$ und $1b_2$ detektiert werden.

Um zu untersuchen, wie sich die Bindungsverhältnisse auf der mit vollständig ausgebildeten Eismultilageng belegten Oberfläche (10 L Wasser) bei unterschiedlichen Desorptionsstufen verändern, wurden bei schrittweise erhöhter Temperatur jeweils UP-Spektren aufgenommen (Bild 99). In den durch HeI-Strahlung angeregten Spektren (Bild 99a) verlieren die $3a_1$ und $1b_2$ -Niveaus bereits bei 120 K deutlich an Intensität. $1b_2$ bleibt bis 150 K (kurz vor Beginn der Multilagensdesorption) relativ intensitätsstark. Bei Temperaturen ≥ 160 K erhält man keine weiteren Informationen. Die HeI-Spektren zeigen im Unterschied zur sauberen Oberfläche einen abgeschwächten Peak vom Ru(0001)-Substrat bei 5.5 eV.

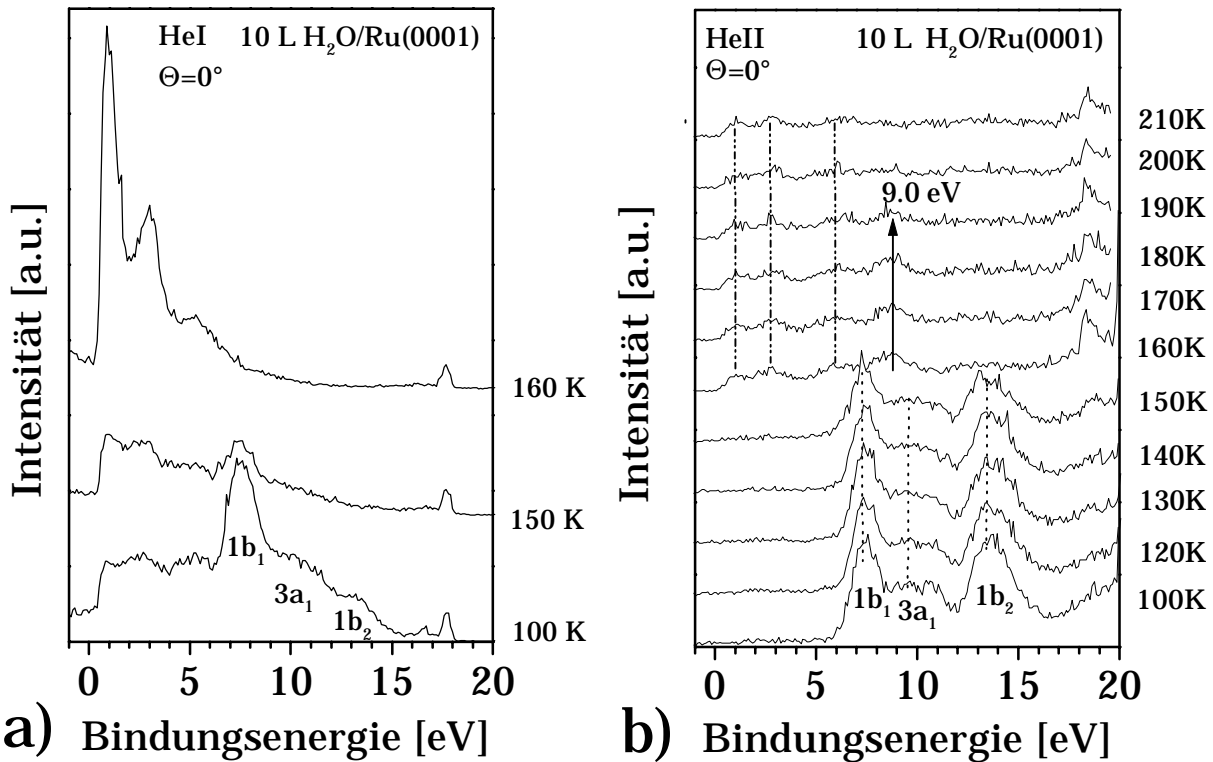


Bild 99: HeI/HeII-Spektren der mit Wasser belegten Ru(0001)-Oberfläche a) HeI/10L H₂O und b) HeII/10L D₂O.

HeII-Spektren zeigen zusätzliche Informationen im Temperaturbereich $160 \text{ K} \geq T \geq 190 \text{ K}$. Dort beobachtet man neben dem Erscheinen der Grundzustände bei bereits 160 K (strichpunktierte Linien) zwischen 160 K und 180 K einen Peak bei 9 eV, der bei 200 K verschwindet. Dieser Bindungszustand ist ebenfalls bei der D₂O-Spezies zu beobachten und wird auf die Sauerstoff lone-pair-Bindung der Wassermoleküle mit dem Substrat zurückgeführt. Oberhalb von 200 K werden ausschließlich die Oberflächenzustände beobachtet. Weitere Informationen, beispielsweise über die im LEED beobachtete $6\sqrt{3}$ -Struktur, erhält man nicht.

Die Messungen an gestuften Oberflächen werden hier kurz am Beispiel des Ru(10 $\bar{1}$ 8)-Kristalls repräsentativ vorgestellt. Auffallend im Vergleich zu den Messungen der Adsorptionsstrukturen auf der glatten Ru(0001)-Oberfläche ist hier das 'Fehlen' von Emission im Energiebereich zwischen 9 eV bis 14 eV (Bild 99). Die HeI-Spektren zeigen nicht die komplett zu erwartende Serie von H₂O-Molekülorbitalen, sondern nur den niederenergetischen 1b₁-Zustand des Sauerstoffatoms des molekularen Wassers.

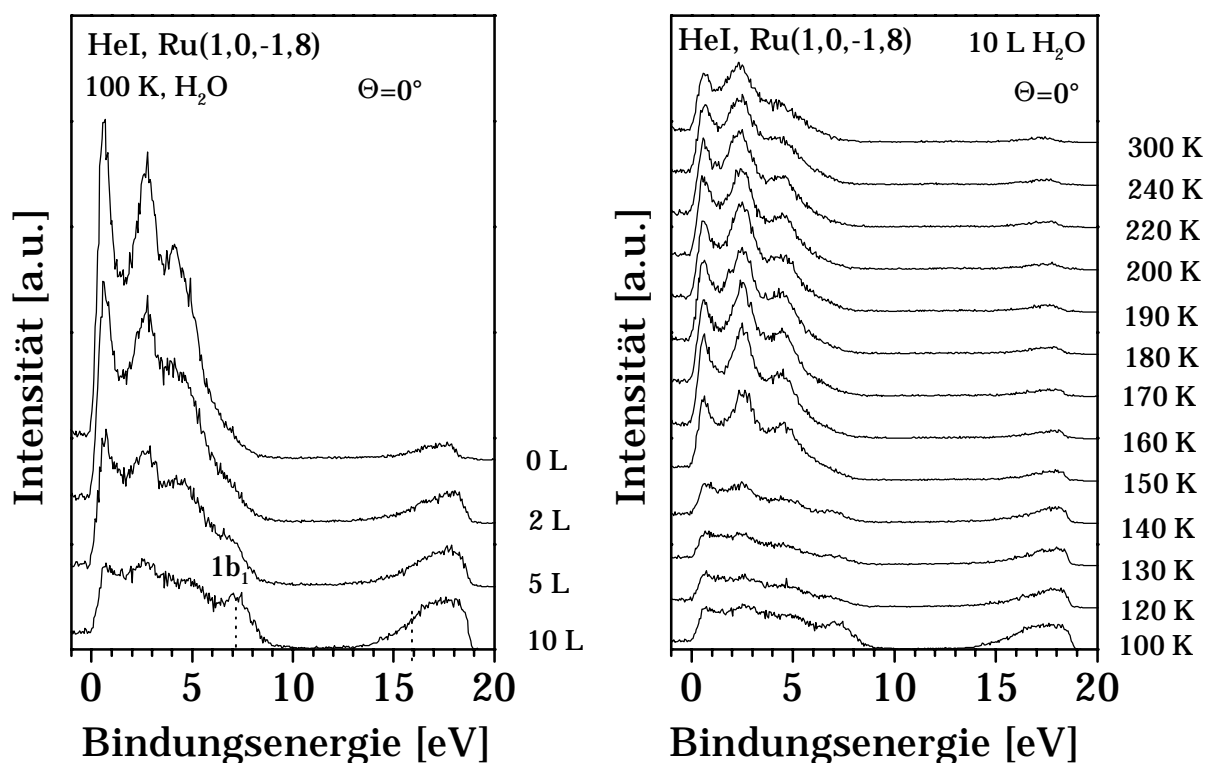


Bild 100: HeI-Spektren einer mit Wasser belegten Ru(10 $\bar{1}$ 8)-Oberfläche a) schrittweise Adsorption bis 10L H₂O und b) sukzessives Hochheizen bis Raumtemperatur.

Durch Herausdrehen des Analysators zu höheren Beobachtungswinkeln Θ erreicht man eine Intensitätssteigerung des 1b₁-Zustandes - weitere Peaks werden jedoch nicht beobachtet. HeII-angeregte Spektren zeigen allerdings nach wie vor (analog zu Bild 97 aber mit deutlich schwächeren Intensitäten) die Zustände 1b₁, 3a₁ und 1b₂ und zeigen gleiches bereits, diskutiertes Verhalten. Die UP-Spektren der gestuften Oberflächen wurden aus apparativen Gründen in einem anderen Meßzyklus durchgeführt, in dem die Messung der die Eisstruktur repräsentierenden 3 Orbitalenergien unter HeI-Anregung nicht vollständig möglich war. Da diese Spektren keine zusätzlichen Informationen über kinetische Daten liefern, wurde aus zeitlichen Gründen hier von intensiveren Untersuchungen abgesehen.

6 Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen zur Adsorption und Desorptionskinetik von Wasserstrukturen auf vizinalen $\text{Ru}_s(0001)$ -Kristallen (glatte- und gestufte Oberflächen (mit (0001)-Terrassen)) mittels der im Ultrahochvakuum angewendeten oberflächensensitiven Meßmethoden LEED (Beugung langsamer Elektronen), TDS (Thermodesorptionsspektroskopie), $\Delta\phi$ (Messung von Austrittsarbeitsänderungen) und ARUPS (winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie) durchgeführt.

Für die Experimente wurden aus einem Einkristallrohling die Oberflächen $\text{Ru}(0001)$, $\text{Ru}(10\bar{1}8)$, $\text{Ru}(10\bar{1}12)$ und $\text{Ru}(10\bar{1}22)$ präpariert. Die höher indizierten Oberflächen bestehen aus (0001)-Terrassen mit unterschiedlichen Terrassentiefen, deren atomare Durchschnittstiefen aus dem vierten Index ($\ell/2$) ermittelt werden können. Diesen hcp-Kristallen ist aufgrund der Packungsfolge \overline{AB} , eine alternierende Terrassentiefe und Stufenfolge ((100)-Stufen) gemein. Diese spezielle Geometrie äußerte sich in LEED-Beugungsbildern durch eine Dreifachaufspaltung der Substratreflexe. Oberflächen wie z.B. die vizinalen fcc(111)-Kristalle zeigen im Vergleich dazu auf Beugungsbildern, aufgrund ihrer 'homogenen' Stufen und Terrassenfolgen, nur eine Doppelaufspaltung. Ein Modell zur Simulation der Elektronenbeugung an gestuften fcc (111)-Kristallen wurde modifiziert, um auch Beugungsexperimente an hcp (0001)-Oberflächen rechnergestützt simulieren zu können. Die im Experiment beobachtete Dreifachaufspaltung konnte durch das modifizierte Modell bestätigt werden.

Adsorptionsexperimente wurden mit den Wasserspezies H_2O und D_2O durchgeführt. Dabei wurden deutliche Isotopie-Effekte im LEED, TDS und in $\Delta\phi$ -Spek-

tren gemessen und näher untersucht. Auf LEED-Beugungsbildern der glatten Ru(0001)-Oberfläche beobachtet man im Fall der H₂O-Adsorption eine sehr stabile (zwischen 155 K und 212 K) $p(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R0^\circ$ -Wasserstruktur langreichweitig geordneter Bilayer mit einer Gittergröße von 28.1 Å. Bei der D₂O-Adsorption wird diese Struktur nicht beobachtet. Dort bildet sich im selben Temperaturbereich eine $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit einem Gitterparameter von 4.67 Å aus. Für die stabilere $6\sqrt{3}$ -H₂O-Bilayerstruktur wurde ein Strukturmodell entwickelt, daß sich auf die Zusammensetzung stabiler kleinerer Bilayercluster (9-Molekülcluster) gleichen Typs ('second layer flop down' Dipolorientierungen der Wassermoleküle) zu größeren 36-Molekülclustern stützt. Die unter H₂O-Molekülen bei Temperaturerhöhung bevorzugte Umorientierung von 'flip-up' zu 'flop-down' erfordert eine Positionsänderung des Wasserstoffs (H). Das damit verbundene 'Trägheitsmoment' ist im Falle von D₂O beträchtlich höher als für H₂O. Dadurch ist die Ausbildung der verschiedenen Wasserüberstrukturen im LEED-Experiment für H₂O bzw. D₂O zu erklären. Auf den gestuften Oberflächen konnten keine geordnete Wasserbilayerstrukturen, weder für H₂O-, noch für D₂O-Adsorptionen beobachtet werden. Durch die alternierenden Terrassen und Stufen der Ru_s(0001)-Oberflächen wird im Vergleich zu Ni_s(111)-Oberflächen - auf denen durchaus, zumindest kleinere $\sqrt{3}$ -Bilayerstrukturen beobachtet wurden - ein vorzeitiger Symmetriebruch erzeugt. Dieser 'Bruch' läßt selbst die Bildung der kleineren $\sqrt{3}$ -Struktur nicht zu. Die Gitterparameter beider genannten Überstrukturen erlauben also eine Bildung im Falle der gestuften hcp_s(0001)-Strukturen erst bei geringerer Stufendichte, d.h. höher indizierten Oberflächen. Dazu wird vorgeschlagen, höher indizierte Ru_s(0001)-Oberflächen mit $\ell \gg 22$ zu untersuchen.

Der Isotopie-Effekt in den Thermodesorptionsspektren zeigt sich im Unterschied zu drei beobachtbaren Peaks bei der H₂O-Desorption auf der glatten Oberfläche durch das Fehlen eines Desorptionszustandes bei der D₂O-Desorption. Der höher energetische A₁-Zustand wird hier für D₂O nicht mehr beobachtet. Dieser Zustand fehlt ebenfalls auf den gestuften Oberflächen. Die beobachteten isotopenabhängigen Unterschiede der TDS-Ergebnisse des Adsorbatsystems Wasser/Ru(0001) korrelieren mit den Unterschieden aus den LEED-Experimenten. Die bei D₂O/Ru(0001) nicht beobachtete $6\sqrt{3}$ -Überstruktur - bei H₂O/Ru(0001) sehr stabil und ausgeprägt zu sehen - wird begleitet durch den bei D₂O/Ru(0001) fehlenden A₁-Zustand. Der Bilayerdesorptionszustand A₁ erzeugt folglich die langreichweitig geordnete $6\sqrt{3}$ -Überstruktur im Fall der H₂O-Adsorption.

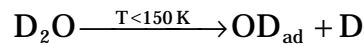
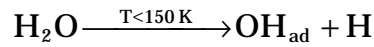
Weiterhin zeigen die gestuften Oberflächen drei stufeninduzierte Peaks in den TDS-Spektren, die nach Auswertung eine bevorzugte Adsorption an den Stufen signalisieren. Eine Dissoziation der Wassermoleküle an den Stufen konnte nicht aus den TDS-Spektren festgestellt werden, wohl aber durch die sensitiveren Austrittsarbeitsmessungen.

Weitere quantitative Aussagen über kinetische Daten der Adsorptionszustände A_2 und A_1 konnten mit Hilfe von Austrittsarbeitsmessungen bei isothermer Desorption gewonnen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuten auf eine Adsorptions- und Desorptionskinetik des Wassers nach Avrami. Dort wird die Kinetik als ein Vorgang von Keimbildungs- und Wachstumsprozessen, wie es beim Kristallwachstum des Phasenüberganges flüssig/fest der Fall ist, betrachtet. Charakteristisch für dieses Verhalten sind die ermittelten Avramiexponenten $n < 1$ (Desorptionsordnung) der H_2O - bzw. D_2O -Desorptionszustände. Dieses kann dadurch erklärt werden, daß die Adsorption und die Desorption jeweils in mehreren Stufen mit jeweils unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten abläuft. Für die Adsorption sind dabei mindestens 5 geschwindigkeitsbestimmende kinetische Prozesse denkbar. Die Desorption verläuft „invers“ zur Adsorption. Die Desorptionsordnungen der A_2 -Zustände für H_2O und D_2O weichen dabei kaum voneinander ab. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen sind von D_2O , verglichen mit H_2O , nur halb so groß. Aufgrund der für D_2O -Reaktionen kleineren Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich bereits eine mögliche Ursache für den Isotopieeffekt - langsamere Kinetik des D_2O .

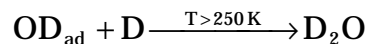
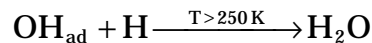
Austrittsarbeitsänderungen bei variabler Temperatur zeigten Umordnungsprozesse noch unterhalb der Temperatur der Multilagendesorption (W_+ und W_-). Diese Zustände sind Anzeichen dafür, daß nach der zu Beginn ungeordneten Adsorption durch Erhöhung der Mobilität (Temperaturerhöhung), Umordnungen zu größeren Bilayerclustern - allerdings mit unterschiedlichen, von der Wasserspezies abhängigen Dipolorientierungen der second layer Moleküle - auf Ru(0001) stattfinden. Einen Isotopie-Effekt der glatten Oberfläche beobachtet man bei $\Delta\phi$ -Messungen ebenfalls.

Nach einer anfänglich ungeordneten Adsorption bei tiefen Temperaturen ($T < 140$ K, noch vor Desorptionsbeginn) stellt man auf den gestuften Oberflächen, signalisiert durch den S_{W_+} -Verlauf der $\Delta\phi$ -Kurven, zwei mögliche, nicht trennbare Effekte fest. Zum einen die Wanderung der Wassermoleküle zu den bevor-

zugten Stufenzuständen und zum anderen eine mögliche Dissoziation an den Stufen nach



Der Kurvenverlauf signalisiert eine anschließende Sättigung der Stufenadsorptionsplätze. Am intensivsten ausgeprägt ist dieser charakteristische Verlauf bei der Ru(1 0 $\bar{1}$ 8)-Oberfläche mit der höchsten Stufendichte. Mit geringerer Stufendichte wird S_{W^+} bei Ru(1 0 $\bar{1}$ 12) und Ru(1 0 $\bar{1}$ 22) schwächer. Der $\Delta\phi$ -Kurvenverlauf oberhalb von 250 K deutet eine Rekombination der zuvor bei tiefen Temperaturen an den Stufen dissoziierten Wassermoleküle an:



Bei den D₂O-Austrittsarbeiten ist zusätzlich eine Verschiebung des dort stark ausgeprägten, lokalen $\Delta\phi$ -Minimums (260 K < T < 320 K) mit steigender D₂O-Belegung zu tieferen Temperaturen, beobachtet worden. Dieser Effekt wird noch vor der Rekombination mit dem Bestreben von D₂, an der Oberfläche zu verharren (im Gegensatz zu H₂, es diffundiert in die Oberfläche hinein), begründet.

In den UP-Spektren sind keinerlei Isotopie-Effekte zu beobachten. Neben den Oberflächenzuständen des Ru d-Bandes und den Molekülorbitalen 1b₂, 3a₁ und 1b₁ des Wassers beobachtet man auf Ru(0001) eine Verbreiterung der Wasserbindungszustände und einen zusätzlichen vierten Peak. Dieser zusätzliche Peak zwischen 10 eV und 11 eV könnte durch Wasserdimere, während der ungeordneten Adsorption auf unvollständigen Bilagern in der dritten Schicht und in höheren Multilagen, erzeugt worden sein. Nach einer Temperaturerhöhung von 100 K bis 150 K erkennt man eine starke Abnahme der Intensitäten der 1b₂, 3a₁-Molekülorbitalpeaks. Dieses sind Anzeichen für die Ordnung zu größeren Bilayerbereichen mit Molekülen aus oberen Multilagenschichten. Die Multilagen werden durch Umordnung kleiner und der 1b₁-Peak (Sauerstoff lone-pair Bindung mit dem Substrat) bleibt bis zu Beginn der Multilagendesorption intensiv.

7 Literatur

[Abbati 79]

I. Abbati, L. Braicovich, B. DeMichelis, *Solid State Commun.* 29 (1979), 511.

[Anderssen 84]

S. Anderssen, C. Nyberg und C.G. Tengsta, *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984), 305.

[Arthur 73]

J.R. Arthur and A.Y. Cho, *Surf. Sci.* 36 (1973), 641-660.

[Ashcroft 77]

N.D. Mermin, N.W. Ashcroft, *Solid State Physics, Vol.4* Springer, Berlin 1977.

[Auger 25]

P. Auger, *J. Phys. Radium* 6 (1925) 205.

[Auger 75]

P. Auger, *Surf. Sci.* 48 (1975) 1-8.

[Avrami 39]

M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939), 1103.

[Avrami 40]

M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940), 212.

[Avrami 41]

M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9 (1941), 177.

[Badyal 87]

J.P.S. Badyal, A.J. Gellmann and R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 188 (1987), 557-562.

[Bange 84]

K. Bange, D.E. Grider, T.E. Madey and J.K. Sass, *Surf. Sci.* 137 (1984), 38.

[Benndorf 88]

C. Benndorf and T.E. Madey, *Surf. Sci.* 194 (1988), 63.

[Bene 70]

J.D. Bene and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 52 (1970), 4858.

[Berkeley 83]

Berkeley Physik Kurs 2, Elektrizität und Magnetismus, Vieweg Physik Reihe, 1983.

[Berlowitz 88]

P.J. Berlowitz, J.E. Houston, J.M. White and D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 205 (1988), 1-11.

[Bernal 33]

J.D. Bernal and R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* 1 (1933), 515.

[Besocke 77]

K. Besocke, B. Krahl-Urban, H. Wagner, *Surf. Sci.* 68 (1977) 39.

[Blass 90]

P.M. Blass, X.L. Zhou and J.M. White, *J. Phys. Chem.* 94 (1990), 3054.

[Bonzel 86]

H.P. Bonzel, G. Pirug and A. Winkler, *Surf. Sci.* 175 (1986), 287.

[Bonzel 91]

H.P. Bonzel, G. Pirug and C. Ritke, *Langmuir* 7 (1991), 3060.

[Bornemann 91]

T. Bornemann, H.P. Steinrück, W. Huber, K. Eberle, M. Glanz and D. Menzel, *Surf. Sci.* 254 (1991), 105.

[Bronstein 84]

I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch Verlag 1984.

[Callen 90]

B.W. Callen, K. Griffith, U. Memmert, D.A. Harrington, S.J. Bushby und P.R. Norton, *Surf. Sci.* 230 (1990), 159.

[Campbell 79]

M.J. Campbell, J. Liesegang, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin and R.T. Poole, *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena* 15 (1979), 83.

[Campbell 91]

R.A. Campbell, J.A. Rodriguez and D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 256 (1991), 272-280.

[Chou 89]

M.Y. Chou and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev.* B39 (1989), 5623.

[Christmann 90]

K. Christmann, G. Lauth and E. Schwarz, *Vacuum* 41 (1990), 293.

[Clendening 89]

W.D. Clendening, J.A. Rodriguez, J.M. Campbell and C.T. Campbell, Surf. Sci. 216 (1989), 429-461.

[Davisson 27]

C.J. Davisson and L.H. Germer, Phys. Rev. 30 (1930) 705.

[DeBroglie 24]

L. de Broglie, Phil. Mag. 47 (1924) 446.

[Doering 82]

D.L. Doering and T.E. Madey, Surf. Sci. 123 (1982), 305-337.

[Doering 83a]

D.L. Doering, S. Semancik and T.E. Madey, Surf. Sci. 133 (1983), 49-70.

[Doering 83b]

D.L. Doering, S. Semancik and T.E. Madey, Surf. Sci. 133 (1983), 437.

[Egawa 87]

C. Egawa, T. Aruga and Y. Iwasawa, Surf. Sci. 188 (1987), 563-574.

[Ehrlich 63]

G. Ehrlich, Adv. Catalysis 14 (1963), 255.

[Einstein 05]

A. Einstein, Ann. Phys. Leipzig 17 (1905) 132.

[Eisenberg 69]

Eisenberg, W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water, Oxford University Press, New York, 1969).

[Ellis 68]

W. P. Ellis, R. L. Schwoebel, Surf. Sci. 11 (1968) 62.

[ErtlKüp 85]

G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Weinheim, VCH 1985.

[Farnsworth 29a]

H.E. Farnsworth, Phys. Rev. 33, 1069 (1929).

[Farnsworth 29b]

H.E. Farnsworth, Phys. Rev. 34, 679 (1929).

[Farnsworth 30]

H.E. Farnsworth, Phys. Rev. 36, 1799 (1930).

[Feibelman 87a]

P.J. Feibelman and D.R. Hamann, Surf. Sci. 179 (1987), 153-162.

[Feibelman 87b]

P.J. Feibelman and D.R. Hamann, J. Vac. Sci. Technol. 5 (1987), 424.

[Firment 76]

L.E. Firment and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 55 (1976), 413-426.

[Firment 79]

L.E. Firment and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 84 (1979), 275.

[Fisher 80]

G.B. Fisher and J.L. Gland, Surf. Sci. 94 (1980), 446-455.

[Fusy 81]

J. Fusy, G. Antoine, J. Jupille, A. Cassuto, J. Chem. Phys. 78 (1981), 795.

[Grodzicki 88]

M. Grodzicki und O. Kühnholz, J. Mol. Struct. 174 (1988), 65.

[He 90]

J.W. He and P.R. Norton, Surf. Sci. 238 (1990), 95.

[Hedge 85]

R.I. Hedge, J.M. White, Surf. Sci. 157 (1985), 17.

[Held 94a]

G. Held and D. Menzel, Surf. Sci. 316 (1994), 92-102.

[Held 95]

G. Held und D. Menzel, Surf. Sci. 327 (1995), 301.

[HenzGö 91]

M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner Stuttgart 1991.

[Henzler 70]

M. Henzler, Surf. Sci. 19 (1970) 159.

[Hertel 94]

T. Hertel, H. Over, H. Bludau, M. Gierer and G. Ertl, Surf. Sci. 301 (1994), 1-10.

[Hoffmann 94]

F.M. Hoffmann, M.D. Weisel and J. Paul, Surf. Sci. 316 (1994), 277-293.

[Hoffmann 97]

W. Hoffmann, C. Benndorf, Surf. Sci. 377-379 (1997), 681-686.

[Holloway 80]

S. Holloway and K.H. Bennemann, Surf. Sci. 101 (1980), 327-333.

[Hölzl 79]

J. Hölzl, F. K. Schulte, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 85, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1979.

[Huang 94]

H.H. Huang, C.S. Seet and G.Q. Xu, Surf. Sci. 317 (1994), 353-360.

[Ibach 80]

H. Ibach and S. Lehwald, Surf. Sci. 91 (1980), 187-197.

[Jänsch 94]

H.J. Jänsch, C. Huang, A. Ludviksson and R.M. Martin, Surf. Sci. 315 (1994), 9-26.

[Janssens 92]

T. Janssens, G.R. Castro, H. Busse, U. Schneider und K. Wandelt, Surf. Sci. 269/270 (1992), 664-668.

[Jorgensen 73]

W.L. Jorgensen, L. Salem, The Organic Chemists Book of Orbitals, Academic Press, New York, 1973.

[Jupille 84]

J. Jupille, P. Pareja and J. Fusy, Surf. Sci. 139 (1984) 505.

[Kiskinova 85a]

M. Kiskinova, G. Pirug and H.P. Bonzel, Surf. Sci. 150 (1985), 319-338.

[Kiskinova 85b]

M. Kiskinova, G. Rangelov and L. Surnev, Surf. Sci. 150 (1985), 339-350.

[Klaua 84]

M. Klaua, T. E. Madey, Surf. Sci. 136 (1984), L42.

[Klein 38]

O. Klein and E. Lange, Zeitschrift. f. Elektrochemie 44 (1938), 542.

[Kretzschmar 82]

K. Kretzschmar, J.K. Sass and A.M. Bradshaw, Surf. Sci. 115 (1982), 183-194.

[Kühnholz 87]

O. Kühnholz, Diplomarbeit, Hamburg 1987.

[LandBörn 64]

Landold-Börnstein, Springer-Verlag 1964.

[Lang 85]

N.D. Lang, S. Holloway, S.K. Norskov, Surf. Sci. 150 (1985), 24-28.

[Langenbach 84]

E. Langenbach, A. Spitzer, H. Lüth, Surf. Sci. 147 (1984), 179.

[Langmuir 27]

I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. A114(1927) 67.

[Lauth 89]

G. Lauth, T. Solomun, W. Hirschwald and K. Christmann, Surf. Sci. 210 (1989), 201-224.

[Lee 80]

H.-I. Lee, G. Praline, J.M. White, Surf. Sci. 91 (1980), 581-600.

[Lehwald 83]

S. Lehwald, J.M. Szeftel, H. Ibach, T.S. Rahman und D.L. Mills, Phys. Rev. Lett. 50, 518 (1983).

[LexMet 64]

kleines Lexikon der Metalle, Norddeutsche. Affinerie, Hamburg 1964.

[Liebsch 94]

A. Liebsch, G.V. Benemanskaya and M.N. Lapushkin, Surf. Sci. 302 (1994), 303-313.

[Madey 75]

T.E. Madey, H.A. Engelhardt and D. Menzel, Surf. Sci. 48 (1975), 304-328.

[Madey 77a]

T.E. Madey and J.T. Yates ,Jr., Surf. Sci. 63 (1977), 203-231.

[Madey 77b]

T. E. Madey, J. T. Yates, Jr., Chem. Phys. Letters 51 (1977), 77.

[Madey 82]

T.E. Madey and F.P. Netzer, Surf. Sci. 117 (1982), 549-560.

[Morgenstern 97]

M. Morgenstern, J. Müller, T. Michely and G. Comsa, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 198 (1997), S.43-72.

[Mortimer 83]

C.E. Mortimer, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1983.

[Mundt 93]

C. Mundt and C. Benndorf, Surf. Sci. 287/288 (1993), 119-124.

[Müller 89]

J.E. Müller, Appl. Phys. A49 (1989), 681.

[Netzer 81]

F.P. Netzer and T.E. Madey, Phys.Rev. Lett.47 (1981) 928.

[Narloch 94]

B. Narloch, G. Held and D. Menzel, Surf. Sci. 317 (1994), 131-142.

[Nieuwenhuys 74]

B.E. Nieuwenhuys, R. Bouwman, W.H.M. Sachtler, Thin Sol. Films 21 (1974), 51.

[Norskov 84]

J. K. Norskov, S. Holloway und N. D. Lang, Surf. Sci. 137 (1984), 65.

[Nöbl 84]

C. Nöbl, Dissertation, Hamburg 1984.

[Nöbl 85]

C. Nöbl, C. Benndorf, und T.E. Madey, Surface Sci. 157 (1985), 29.

[Nöbl 87]

C. Nöbl, C. Benndorf, Surf. Sci. 182 (1987), 499.

[Ogasawara 94]

H. Ogasawara et al. , Chem.Phys. Lett. 231 (1994) 188.

[Pache 89]

T. Pache, H.-P. Steinrück, W. Huber, D. Menzel, Surf. Sci. 224 (1989) 195.

[Paola 85]

R.A. dePaola, J. Hrbek and F.M. Hoffmann, J. Chem. Phys. 82 (1985), 2484.

[Parrott 79]

S.L. Parrott, G. Praline, B.E. Koel, J.M. White and T.N. Taylor, J. Chem. Phys. 71 (1979), 3352.

[Paul 86]

J. Paul and F.M. Hoffmann, Surf. Sci. 172 (1986), 151-173.

[Pauling 35]

L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 2680.

[Pauling 60]

L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, 3rd ed. (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.

[Payne 92]

S.H. Payne, J. Zhang and H.J. Kreuzer, Surf. Sci. 264 (1992), 185-196.

[Pirug 88]

G. Pirug and H.P. Bonzel, Surf. Sci. 194 (1988), 159-171.

[Pirug 91a]

G. Pirug, C. Ritke and H.P. Bonzel, Surf. Sci. 241 (1991), 289-301.

[Pirug 91b]

G. Pirug, C. Ritke and H.P. Bonzel, Surf. Sci. 257 (1991), 50-62.

[Pirug 94]

G. Pirug, O. Knauff and H.P. Bonzel, Surf. Sci. 321 (1994), 58.

[Redhead 62]

P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962), 203.

[Ribarsky 85]

M.W. Ribarsky, W.D. Luedtke, U. Landman, Phys. Rev. B32 (1985), 1430.

[Rocker 89a]

G.H. Rocker, C.L. Cobb, C.-S. Jun, H. Metiu and R.M. Martin, Surf. Sci. 208 (1989), 205-220.

[Rocker 89b]

G.H. Rocker, C.L. Cobb, C. Huang, H. Tochiyara, H. Metiu and R.M. Martin, Surf. Sci. 222 (1989), 181-198.

[Sass 88]

J. K. Sass and K. Bange, *Electrochem. Surf. Sci. Ed. M.P.Soriaga, ACS Symp. Ser., Vol. 378 (Am. Chem. Society Washington, DC, 1988)ch.4 p.54.*

[Sass 90]

J.K. Sass, J. Schott and D. Lackey, *J. Electroanal. Chem.* 283 (1990), 1365.

[Sass 91]

J.K. Sass, D. Lackey, J. Schott und B. Straehler, *Surf. Sci.* 247 (1991), 239.

[Schmeisser 83]

D. Schmeisser, F. J. Himpsel, G. Hollinger und B. Reihl, *Phys. Rev. B* 27 (1983), 3279.

[Schmitz 87]

P.J. Schmitz, J.A. Polta, S.-L. Chang und P.A. Thiel, *Surf. Sci.* 186 (1987) 219.

[Schwennicke 94]

C. Schwennicke, D. Jürgens, G. Held and H. Pfnür, *Surf. Sci.* 316 (1994), 81-91.

[Semancik 85]

S. Semancik, D.L. Doering and T.E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol.*A3 (1985), 1571.

[Semancik 86]

S. Semancik, D.L. Doering and T.E. Madey, *Surf. Sci.* 176 (1986), 165-182.

[Sexton 80]

B.A. Sexton, *Surf. Sci.* 94 (1980), 435-445.

[Shi 94a]

H. Shi and K. Jacobi, *Surf. Sci.* 313 (1994), 289-294.

[Shi 94b]

H. Shi and K. Jacobi, *Surf. Sci.* 315 (1994), 1-8.

[Shi 94c]

H. Shi and K. Jacobi, *Surf. Sci.* 317 (1994), 45-57.

[Shibaguchi 77]

T. Shibaguchi, H. Onuki and R. Onaka, *J. Phys. Soc. Japan* 42 (1977), 152.

[Shincho 85]

E. Shincho, C. Egawa, S. Naito and K. Tamaru, *Surf. Sci.* 155 (1985), 153-164.

[Shou 85]

S.-H. Shou, F.W. Kutzler, D.E. Ellis and P.-L. Cao, *Surf. Sci.* 164 (1985), 85-108.

[Smoluchowski 41]

R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* 60 (1941), 661.

[Spinzig 88]

S. Spinzig, *Dissertation, Hamburg 1988.*

[Sprunger 94]

P.T. Sprunger and E.W. Plummer, *Surf. Sci.* 307-309 (1994), 118-123.

[Stair 82]

P.C. Stair, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982), 4044.

[Stulen 85]

R. H. Stulen, P. A. Thiel, *Surf. Sci.* 157 (1985), 99.

[Stuve 84]

E. Stuve, S.N. Jorgensen and R.J. Madix, *Surf. Sci.* 146 (1984), 179.

[Surnev 87]

L. Surnev, G. Rangelov and M. Kiskinova, *Surf. Sci.* 179 (1987), 283-296.

[Thiel 81]

P.A. Thiel, F.M. Hoffmann and W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* 75 (1981), 5556.

[Thiel 84]

P.A. Thiel, R.A. DePaola und F.M. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 80 (1984), 5326.

[Thiel 87]

P.A. Thiel, T.E. Madey, *Surf. Sci. Rept.* 7, Nos. 6-8, (1987).

[Thompson 82]

M.D. Thompson and H.B. Huntington, *Surf. Sci.* 116 (1982), 522-538.

[Thompson 88]

M. D. Thompson, *Auger Electron Spectroscopy*, John Willey & Sons, 1988.

[Topping 27]

J. Topping, *Proc. Roy. Soc. A* 114 (1927) 67.

[Turner 70]

D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy* (Wiley-Interscience, London, 1970).

[Wandelt 81]

K. Wandelt, J. Hulse und J. Küppers, *Surf. Sci.* 104 (1981), 212.

[Walczak 88]

M.M. Walczak, A.L. Johnson, P.A. Thiel and T.E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol.* 6 (1988), 675.

[Wandelt 90]

K. Wandelt in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII*, Eds. R. Vanselow and R. Howe (Springer, Berlin 1990).

[Weimer 85]

J.J. Weimer, E. Umbach and D. Menzel, *Surf. Sci.* 155 (1985), 132-152.

[Werkstoff 60]

Werkstoff-Handbuch Nichteisenmetalle, VDI-Verlag Düsseldorf, 1960.

[Westre 93]

E.D. Westre, D.E. Brown, J. Kutzner and S.M. George, Surf. Sci. 294 (1993), 185-196.

[Williams 79]

E.D. Williams and W.H. Weinberg, Surf. Sci. 82 (1979), 93-101.

[Williams 83]

E.D. Williams and D. L. Doering, J. Vac. Sci. Technol. A1 (1983) 1188.

[Witrig 81]

T.S. Witrig, D.E. Ibbotson and W.H. Weinberg, Surf. Sci. 102 (1981), 506-517.

[Woratschek 85]

B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 1231.

[Van Hove 80]

M.A. Van Hove and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 92 (1980), 489-518.

[Yamada 89]

T. Yamada, Y. Iwasawa and K. Tamaru, Surf. Sci. 223 (1989), 527-550.

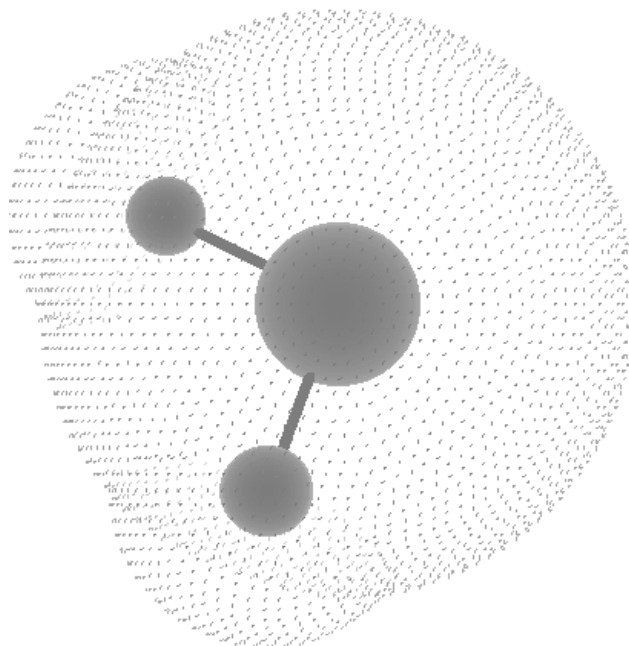
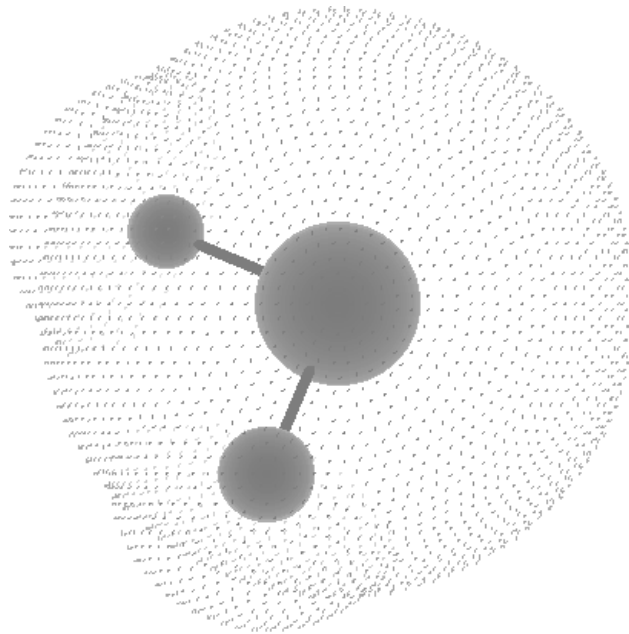
[Yates 85]

J.T. Yates, Jr., C.H.F. Peden, J.E. Houston and D.W. Goodman, Surf. Sci. 160 (1985), 37-45.

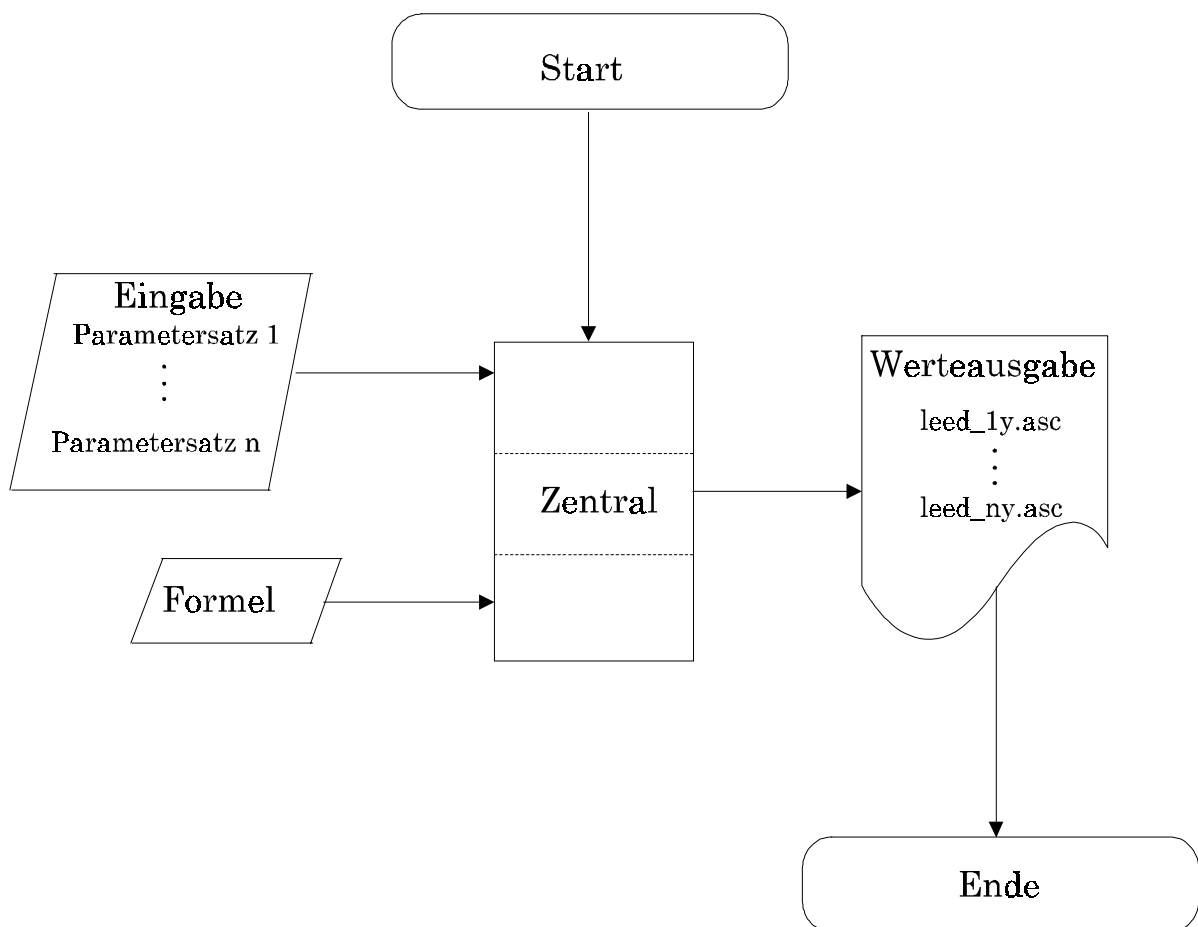
8 Anhang

Räumliche Darstellung des Wassermoleküls (Stereogramm)

Zunächst das Blatt um 90° im Uhrzeigersinn drehen und dann aus ca. 40 cm Entfernung betrachten. Durch kurzes Schielen und anschließendes, langsames Fokussieren der Bildmitte (Freiraum zwischen den Teilbildern) entsteht dort ein räumliches Bild des Wassermoleküls.



Flußdiagramm der durchgeführten Streurechnungen:



Rechenskripte:

Zentral-Skript für Berechnung der LEED-Streuintensitäten nach Hölzl unter Mathematica 2.2 für UNIX und Windows

```
(*****
(***** FILENAME = zentral0.ma *****)
(*****)
```

```
(*****
(** Formel zur Berechnung der LEED-Streuintensitäten an gleichmäßig (**)
(** gestuften (fcc)-Oberflächen - z.B. vizinale Ni(111), Ge(111) (**)
(***** oder Cu(111) - nach Hölzl *****)
(**** von Wolfgang Hoffmann *****)
(*****
(* Diese Datei kann unter Mathematica fuer Windows als .ma - Datei *)
(* gespeichert werden. Damit wird sie in Form des Notebook Styles *)
(* gespeichert. Unter dem PullDown-Menu FILE kann sie mit dem Befehl *)
(* OPEN eingelesen werden. Die Rechnung wird mit SHIFT+ENTER gestartet*)
(*****)
```

```
(*****
(***** Plotparameter (konstant) *****)
(*****)
```

```
List1 = {-60,-40,-20,0,20,40,60}; (* Tickmarks x-Achse *)
may := 1 (* maximaler y-Wert [0->1] *)
miy := 0 (* minimaler y-Wert [0->1] *)
List2 = {0,0.5,1}; (* Tickmarks y-Achse *)
aox := -60 (* Ursprung des Achsenkreuzes, x-Wert *)
aoy := 0 (* Ursprung des Achsenkreuzes, y-Wert *)
sxa := 14 (* Schriftgröße x-Achsenbeschriftung *)
sya := 14 (* Schriftgröße y-Achsenbeschriftung *)
sta := 10 (* Schriftgröße des Plottitels *)
ptx := -10 (* x-Position des Plottitels *)
pty := 0.9 (* y-Position des Plottitels *)
```

```
(*****
****          Einlesen der Matrix m aus der Datei eingabe0.m          ****
****          Zuweisung der Variablen für 1. Parametersatz          ****
****          aus der Matrizenzeile 1                                ****
*****)
```

<<eingabe0.m

```
xma = m[[1,1]]
xmi = m[[1,2]]
stepx = m[[1,3]]
kn1 = m[[1,4]]
gn1 = m[[1,5]]
a = m[[1,6]]
a1 = m[[1,7]]
g1 = m[[1,8]]
d1 = m[[1,9]]
U = m[[1,10]]
```

```
(*****
****          Einlesen der Funktionen aus Datei formel0.m und Berechnung          ****
*****)
```

<<formel0.m

```
(*****
*****          Datenexport 1          *****
*****
(* Ausgabe der x-Werte *)
```

```
list=Table[N[x], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>x1.asc
```

```
(* Ausgabe der y-Werte *)
```

```
list=Table[N [T[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>ty1.asc (* Terrassenintensität *)
```

```
list=Table[N [S[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>sy1.asc (* Stufenintensität *)
```

```
list=Table[N [J[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>jy1.asc (* Gesamtintensität *)
```



```
(*****
****          Einlesen der Matrix m aus der Datei eingabe0.m          ****
****          Zuweisung der Variablen für 2. Parametersatz          ****
****          aus der Matrizenzeile 2                                ****
*****)
```

```
<<eingabe0.m
```

```
xma = m[[2,1]]
xmi = m[[2,2]]
stepx = m[[2,3]]
kn1 = m[[2,4]]
gn1 = m[[2,5]]
a = m[[2,6]]
a1 = m[[2,7]]
g1 = m[[2,8]]
d1 = m[[2,9]]
U = m[[2,10]]
```

```
(*****
***          Einlesen der Funktionen aus Datei formel0.m und Berechnung          ***
*****)
```

```
<<formel0.m
```

```
(*****
*****          Datenexport 2          *****
*****
(* Ausgabe der x-Werte *)
```

```
list=Table[N[x], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>x2.asc
```

```
(* Ausgabe der y-Werte *)
```

```
list=Table[N[T[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>ty2.asc (* Terrassenintensität *)
```

```
list=Table[N[S[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>sy2.asc (* Stufenintensität *)
```

```
list=Table[N[J[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>jy2.asc (* Gesamtintensität *)
```

```
(*****
****          Einlesen der Matrix m aus der Datei eingabe0.m          ****
****          Zuweisung der Variablen für 3. Parametersatz          ****
****          aus der Matrizenzeile 3                                ****
*****)
```

```
<<eingabe0.m
```

```
xma = m[[3,1]]
xmi = m[[3,2]]
stepx = m[[3,3]]
kn1 = m[[3,4]]
gn1 = m[[3,5]]
a = m[[3,6]]
a1 = m[[3,7]]
g1 = m[[3,8]]
d1 = m[[3,9]]
U = m[[3,10]]
```

```
(*****
***          Einlesen der Funktionen aus Datei formel0.m und Berechnung          ****
*****)
```

```
<<formel0.m
```

```
(*****
*****          Datenexport 3          ****
*****
(* Ausgabe der x-Werte *)
```

```
list=Table[N[x], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>x3.asc
```

```
(* Ausgabe der y-Werte *)
```

```
list=Table[N[T[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>ty3.asc (* Terrassenintensität *)
```

```
list=Table[N[S[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>sy3.asc (* Stufenintensität *)
```

```
list=Table[N[J[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]/ColumnForm
list>>jy3.asc (* Gesamtintensität *)
```

```
(*****
****          Die Berechnung mit 3 Parametersätzen dauert auf einem Pentium          ****
****          60Mhz/40MB RAM ==> 570 Sekunden          ****
*****          Ende des Scriptes          ****
*****)
```

Eingabe-Skript für Berechnung der LEED-Streuintensitäten nach Hölzl unter Mathematica 2.2 für UNIX und Windows

```
(*****)
(***** FILENAME = eingabe0.m *****)
(*****)
(** Formel zur Berechnung der LEED-Streuintensitäten an gleichmäßig **)
(** gestuften (fcc)-Oberflächen - z.B. vizinale Ni(111), Ge(111) **)
(** oder Cu(111) - nach Hölzl **)
(** von Wolfgang Hoffmann **)
(*****)
(* Diese Datei muss unter Mathematica fuer Windows als .m - Datei *)
(* gespeichert werden. Damit wird sie in Form eines ASCII - Codes *)
(* gespeichert und kann mit dem Befehl << eingelesen werden. *)
(* Wenn die Datei als .ma [Notebook - File] gespeichert wird, kann *)
(* sie nicht mit << eingelesen werden. Skript ist ebenfalls unter *)
(* Mathematica für UNIX lauffähig *)
(*****)

(*****)
(***** Beispiele für Geometrien mit deren *****)
(***** Energien für maximale Intensität von *****)
(***** Einzel- bzw. Multireflexen *****)
(*****)

(*****)
(* Ni(111), fcc | Ge(111), fcc (dia) | Cu(111), fcc *)
(* a := 0.352 nm | a := 0.346 nm | a := 0.361nm *)
(* a1:= Sqrt[3] a/2 | a1:= Sqrt[3] a/2 | a1:= Sqrt[3]a/2 *)
(* g1:= a/3 | g1:= a/3 | g1:= a/3 *)
(* d1:= Sqrt[1/3]a | d1 = 0.326 nm | d1:= Sqrt[1/3]a *)
(* d1 = 0.203 nm | d1 = 0.326 nm | d1 = 0.208 nm *)
(*****)

(*****)
(* mit  $U=1.504 z^2/(4 d^2)$  folgt für Ni(111)/Ge(111)/Cu(111) *)
(*****)
(* max. Int. der Einzelreflexe | bzw. Multireflexe *)
(* Ni(111) | Ge(111) | Cu(111) | Ni(111) | Ge(111) | Cu(111)*)
(* z=0 -> U= 0.0 | 0.0 | 0.0 eV | z=0.5->U= 2.3 | 0.9 | 2.2 eV **)
(* z=1 -> U= 9.1 | 3.5 | 8.7 eV | z=1.5->U= 20.5 | 8.0 | 19.5 eV*)
(* z=2 -> U= 36.5 | 14.2 | 34.8 eV | z=2.5->U= 57.0 | 22.1 | 54.3 eV*)
(* z=3 -> U= 82.1 | 31.8 | 78.2 eV | z=3.5->U=111.8 | 43.3 | 106.5 eV*)
(* z=4 -> U=146.0 | 56.6 | 139.1 eV | z=4.5->U=184.8 | 71.6 | 176.0 eV*)
(* z=5 -> U=228.1 | 88.4 | 217.3 eV | z=5.5->U=276.0 | 107.0 | 262.9 eV*)
(* z=6 -> U=328.5 | 127.4 | 312.9 eV | z=6.5->U=385.5 | 149.5 | 367.2 eV*)
(* z=7 -> U=447.1 | 173.4 | 425.8 eV | z=7.5-> U=513.2 | 199.0 | 488.9 eV*)
```

```

(*****
(***** Eingabe der Werte in die EINGABEMATRIX (m) *****)
(*****

(***** Parametersatz 1 *****)

m={{      60,      (* xma   maximaler x-Wert in Grad [0->+90 *)
      -60,      (* xmi   minimaler x-Wert in Grad [0->-90] *)
      0.05,     (* stepx Schrittweite der x-Werte in Grad
      *)
      5,        (* kn    Anzahl der Terrassen *)
      3,        (* gnl   Weite der Terrassen in Zahl
      Atomreihen *)
      0.352,    (* a     Gitterkonstante *)
      Sqrt[3] a/2, (* a1   Abstand der Atomreihen, die parallel
      zur Stufe verlaufen, in [nm] *)
      a/3,      (* g1   Terrassenversatz durch eine Stufe *)
      0.203,    (* d1   monoatomare Stufenhöhe in [nm] *)
      111.8},   (* U    Energie in [eV] *)

(***** Parametersatz 2 *****)

{      60,      (* xma *)
      -60,     (* xmi *)
      0.05,    (* stepx *)
      5,       (* kn *)
      6,       (* gnl *)
      0.352,   (* a *)
      Sqrt[3] a/2, (* a1 *)
      a/3,     (* g1 *)
      0.203,   (* d1 *)
      111.8}, (* U *)

(***** Parametersatz 3 *****)

{      60,      (* xma *)
      -60,     (* xmi *)
      0.05,    (* stepx *)
      5,       (* kn *)
      10,      (* gnl *)
      0.352,   (* a *)
      Sqrt[3] a/2, (* a1 *)
      a/3,     (* g1 *)
      0.203,   (* d1 *)
      111.8}}, (* U *)

(*****
(***** Ende des Scripts *****)
(*****

```

Formel-Skript für Berechnung der LEED-Streuintensitäten nach Hölzl für Mathematica 2.2 unter UNIX und Windows

```
(*****
(*****
(*****  FILENAME: formel0.m  *****)
(*****
(*****)
```

```
(*****
(** Formel zur Berechnung der LEED-Streuintensitäten an gleichmäßig  (**)
(**** gestuften (fcc)-Oberflächen - z.B. vizinale Ni(111), Ge(111)  (**)
(**** oder Cu(111) - nach Hölzl  (**)
(**** von Wolfgang Hoffmann  (**)
(*****
(**** Diese Datei muss unter Mathematica fuer Windows als .m - Datei  (**)
(**** gespeichert werden. Damit wird sie in Form eines ASCII - Codes  (**)
(**** gespeichert und kann mit dem Befehl << eingelesen werden.  (**)
(**** Wenn die Datei als .ma [Notebook - File] gespeichert wird, kann  (**)
(**** sie nicht mit << eingelesen werden. Skript ist ebenfalls unter  (**)
(**** Mathematica für UNIX lauffähig  (**)
(*****)
```

```
(*****
(*****
(*****  definierte Funktionen  *****)
(*****
(*****)
```

$\lambda := \text{Sqrt}[1.504/U]$

```
(* wenn Phi0 oder Phi1 den Wert z*lambda (z-Werte siehe eingabe0.ma) *)
( * annehmen, dann ist maximale Beugungsintensität erreicht *)
```

$\text{Phi0}[x_] := a1 \text{ Sin}[x \text{ Degree}]$

$\text{Phi1}[x_] := gn1 \text{ Phi0}[x] + g1 \text{ Sin}[x \text{ Degree}] + d1 (1 + \text{Cos}[x \text{ Degree}])$

```

(*****
(*****
(*****      Berechnung der Streuterme      *****
(*****
(*****
(*****      Streuintensität T der Terrasse      *****

T[x_] := (Sin[0.5 gn1 (2 Pi Sqrt[U]/Sqrt[1.504])
          Phi0[x]]^2 /
          (Sin[0.5 (2 Pi Sqrt[U]/Sqrt[1.504])
          Phi0[x]] ^2)) 1/((gn1)^2)

(***** Grenzwertbedingung für T nach L'Hospital *****)

If [ Phi0[x]=z lambda , T[x]:=1 ]                      (* L'Hospital *)

(*****      Streuintensität S der Stufe      *****)

S[x_] := (Sin[0.5 kn1 (2 Pi Sqrt[U]/Sqrt[1.504])
          Phi1[x]]^2 /
          (Sin[0.5 (2 Pi Sqrt[U]/Sqrt[1.504])
          Phi1[x]]^2)) 1/((kn1)^2)

(***** Grenzwertbedingung für S nach L'Hospital *****)

If [ Phi1[x]=z lambda , S[x]:=1 ]                      (* L'Hospital *)

(*****      Gesamtstreuintensität der Stufen und Terrassen      *****)

J[x_] := T[x] S[x]

(*****
(*****
(*****      Grafikausgabe      *****
(*****
(*****

(*****      Grafikausgabe Terrassenterm T      *****)

Plot[T[x],{x ,xma,xmi},Frame->True,
PlotRange->{miy,may},
AxesOrigin->{aox,aoy},
FrameTicks->{List1,List2},
FrameLabel->{FontForm[ "Streuwinkel [grad] ->", {"Helvetica", sxa}],
              FontForm[ "Intensität [normiert] ->", {"Helvetica", sya}]},
Epilog->{Text[FontForm[ "Terrassenstreuintensität", {"Helvetica", sta}],
          {ptx,pty}, {-1,-4.5}]]]

```

(***** Grafikausgabe Stufenterm S *****)

```
Plot[S[x],{x ,xma,xmi},Frame->True,
PlotRange->{miy,may},
AxesOrigin->{aox,aoy},
FrameTicks->{List1,List2},
FrameLabel->{FontForm[ "Streuwinkel [grad] ->", {"Helvetica", sxa}],
  FontForm[ "Intensität [normiert] ->", {"Helvetica", sya}]},
Epilog->{Text[FontForm[ "Stufenstreuintensität", {"Helvetica", sta}],
  {ptx,pty}, {-1,-4.5}]}
```

(***** Grafikausgabe der Gesamtstreufunction J *****)

```
Plot[J[x],{x ,xma,xmi},Frame->True,
PlotRange->{miy,may},
AxesOrigin->{aox,aoy},
FrameTicks->{List1,List2},
FrameLabel->{FontForm[ "Streuwinkel [grad] ->", {"Helvetica", sxa}],
  FontForm[ "Intensität [normiert] ->", {"Helvetica", sya}]},
Epilog->{Text[FontForm[ "Gesamtstreuintensität", {"Helvetica", sta}],
  {ptx,pty}, {-1,-4.5}]}
```

(*****
 (***** Ende des Scriptes *****)
 (*****

Zentral-Skript für Berechnung der LEED-Streuintensitäten durch Superposition einzelner Kugelwellen für Mathematica 2.2 unter UNIX und Windows

```
(* FILENAME = zentral1.ma *)
(*****)
(* Berechnung der LEED-Streuintensitäten durch Superposition einzelner *)
(* Kugelwellen, ausgehend von den jeweiligen Streuzentren (Atome) im *)
(* Gitter, an einer gestuften HCP-(0001)-Oberfläche. *)
(* von Wolfgang Hoffmann *)
(*****)
(* Gesamtstreurechnung *)
(*****)
(* Diese Datei kann unter Mathematica fuer Windows als .ma - Datei *)
(* gespeichert werden. Damit wird sie in Form des Notebook Styles *)
(* gespeichert. Unter dem PullDown-Menu FILE kann sie mit dem Befehl *)
(* OPEN eingelesen werden. *)
(* Die Rechnung wird mit SHIFT + ENTER gestartet *)
(*****)
(***** Plotparameter - (konstant) *****)
(*****)

may := 1 (* maximaler y-Wert [beliebig] *)
miy := 0 (* minimaler y-Wert [beliebig] *)
List1 = {-60,-40,-20,0,20,40,60}; (* Tickmarks x-Achse *)
List2 = {0,0.5,1}; (* Tickmarks y-Achse *)
aox := 0 (* Ursprung des Achsenkreuzes, x-Wert *)
aoy := 0 (* Ursprung des Achsenkreuzes, y-Wert *)
sxa := 12 (* Schriftgröße x-Achsenbeschriftung *)
sya := 12 (* Schriftgröße y-Achsenbeschriftung *)
sta := 7 (* Schriftgröße des Plottitels *)
ptx := -5 (* x-Position des Plottitels *)
pty := 0.9 (* y-Position des Plottitels *)

(*phi*) (* die Laufvariable x entspricht dem Streuwinkel phi. Dieser *)
(* entspricht dem Winkel zwischen der Projektion des Streu- *)
(* vektors auf eine Ebene die von der Terrassenormalen und *)
(* einem in der Terrassenebene verlaufenden Richtungsvektor *)
(* (senkrecht zu den Stufen) aufgespannt wird. *)

(*l1, l2, j1, j2*) (* sind Laufvariablen für die Summenbildung *)
f0:=1 (* f0 ist der Atomstrefaktor *)
```



```
(*****
(*)          Laden der Wertematrix aus der Datei eingabe1.m          *)
(*)          Zuweisung der Variablen für 1. Parametersatz          *)
(*)          aus der Matrizenzeile 1                                *)
(*****)
```

```
<<eingabe1.m
```

```
xma = m[[1,1]]
xmi = m[[1,2]]
theta = m[[1,3]]
a = m[[1,4]]
a1 = m[[1,5]]
a2 = m[[1,6]]
a3 = m[[1,7]]
g1 = m[[1,8]]
g2 = m[[1,9]]
g3 = m[[1,10]]
d = m[[1,11]]
stepx = m[[1,12]]
dtz = m[[1,13]]
gm = m[[1,14]]
gn = m[[1,15]]
U = m[[1,16]]
```

```
(*****
(***)      Einladen der Funktion aus der Datei formel1.m fuer 1. Berechnung      (***)
(*****)
```

```
<<formel1.m
```

```
(*****
(*)          Datenexport 1          (*)
(*****)
```

```
(*          Ausgabe der x-Werte          *)
```

```
list=Table[N[x] // FortranForm, {x,xmi,xma,stepx}]
```

```
//ColumnForm
```

```
list>>x1.asc          (* Abspeichern der x-Werte *)
```

```
(*          Ausgabe der y-Werte          *)
```

```
list=Table[N[streunor[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]
```

```
//ColumnForm
```

```
list>>J_y1.asc          (* Abspeichern der Gesamtintensität *)
```

```
(*****  
(*          Laden der Wertematrix aus der Datei eingabe1.m          *)  
(*          Zuweisung der Variablen für 2. Parametersatz          *)  
(*          aus der Matrizenzeile 2                                *)  
(*****)
```

```
<<eingabe1.m
```

```
xma = m[[2,1]]  
xmi = m[[2,2]]  
theta = m[[2,3]]  
a = m[[2,4]]  
a1 = m[[2,5]]  
a2 = m[[2,6]]  
a3 = m[[2,7]]  
g1 = m[[2,8]]  
g2 = m[[2,9]]  
g3 = m[[2,10]]  
d = m[[2,11]]  
stepx = m[[2,12]]  
dtz = m[[2,13]]  
gm = m[[2,14]]  
gn = m[[2,15]]  
U = m[[2,16]]
```

```
(*****  
(** Einladen der Funktion aus der Datei formel1.m fuer 2. Berechnung **)  
(*****)
```

```
<<formel1.m
```

```
(*****  
*****          Datenexport 2          *****  
(*****)
```

```
(*          Ausgabe der x-Werte          *)
```

```
list=Table[N[x] // FortranForm, {x,xmi,xma,stepx}]
```

```
//ColumnForm
```

```
list>> x2.asc (* Abspeichern der x-Werte *)
```

```
(*          Ausgabe der y-Werte          *)
```

```
list=Table[N[streunor[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]
```

```
//ColumnForm
```

```
list>>J_y2.asc (* Abspeichern der Gesamtintensität *)
```

```
(*****
(*)      Laden der Wertematrix aus der Datei eingabe1.m      *)
(*)      Zuweisung der Variablen für 3. Parametersatz      *)
(*)      aus der Matrizenzeile 3                          *)
(*****)
```

```
<<eingabe1.m
```

```
xma = m[[3,1]]
xmi = m[[3,2]]
theta = m[[3,3]]
a = m[[3,4]]
a1 = m[[3,5]]
a2 = m[[3,6]]
a3 = m[[3,7]]
g1 = m[[3,8]]
g2 = m[[3,9]]
g3 = m[[3,10]]
d = m[[3,11]]
stepx = m[[3,12]]
dtz = m[[3,13]]
gm = m[[3,14]]
gn = m[[3,15]]
U = m[[3,16]]
```

```
(*****
(***)  Einladen der Funktion aus der Datei formel1.m fuer 3. Berechnung  (***)
(*****)
```

```
<<formel1.m
```

```
(*****
(*)      Datenexport 3      (*)
(*****)
```

```
(*      Ausgabe der x-Werte      *)
```

```
list=Table[N[x] // FortranForm, {x,xmi,xma,stepx}]
```

```
//ColumnForm
```

```
list>> x3.asc (* Abspeichern der x-Werte *)
```

```
(*      Ausgabe der y-Werte      *)
```

```
list=Table[N[streunor[x] // FortranForm], {x,xmi,xma,stepx}]
```

```
//ColumnForm
```

```
list>>J_y3.asc (* Abspeichern der Gesamtintensität *)
```

```
(*****  
(** Die Berechnung mit 3 Wertepaaren dauerte auf einem Pentium      *****)  
(**      Rechner mit 150 Mhz/32MB unter WIN95, 8.5 Stunden !      *****)  
(**      Auf einer UNIX-Workstation RS6000 dauert es 15 Minuten      *****)  
(*****  
(*****                               ENDE des Scriptes zentral1.ma *****)  
(*****
```

Eingabe-Skript für Berechnung der LEED-Streuintensitäten durch Superposition einzelner Kugelwellen für Mathematica 2.2 unter UNIX und Windows

```
(* FILENAME = eingabe1.m *)
(*****)
(* Diese Datei muss unter Mathematica fuer Windows mit der Endung .m *)
(* gespeichert werden. Damit wird sie in Form eines ASCII - Codes *)
(* gespeichert und kann mit dem Befehl << eingelesen werden *)
(* Diese Datei darf also nicht mit der Endung .ma [Notebook - File] *)
(* gespeichert werden!! *)
(*****)
(***** Auswahlliste von z-Werten fuer die Rutheniumgeometrie *****)
(*****)
(* mit  $U=1.504 z^2/(4 d^2)$  folgt *)
(* Einzelreflexe Multireflexe *)
(* z=0 -> U= 0.0 eV z=0.5 -> U= 1.9 eV *)
(* z=1 -> U= 7.7 eV z=1.5 -> U= 17.4 eV *)
(* z=2 -> U= 30.9 eV z=2.5 -> U= 48.3 eV *)
(* z=3 -> U= 69.6 eV z=3.5 -> U= 94.8 eV *)
(* z=4 -> U= 123.8 eV z=4.5 -> U= 156.7 eV *)
(* z=5 -> U= 193.4 eV z=5.5 -> U= 234.0 eV *)
(*****)
```

```

(*****
*****      EINGABEMATRIX (m)      *****
*****      Parametersatz 1      *****
*****
m={{      60,      (* xma = maximaler x-Wert in Grad [0->+90]      *)
      -60,      (* xmi = maximaler x-Wert in Grad [0->-90]      *)
      90,      (* theta = Winkel zwischen einem in der Terrasse
      liegenden und stufenparallelen Richtungsvektor,
      und der Projektion des Streuvektors auf die
      Terrassenebene. Mit Atomstreufoaktor f0=1      *)
      0.271,      (*a = Gitterkonstante in [nm]      *)
      Sqrt[3] a,      (*a1 = Abstand zur uebernaechsten, in [1,1,-2,0]
      verl. Atomreihe in [nm]      *)
      a/2,      (*a2 = Abstand zur naechsten, in [-1,0,1,0] verl.
      Atomreihe in [nm]      *)
      Sqrt[3] a/2,      (*a3 = Abstand zur naechsten, in [1,1,-2,0] verl.
      Atomreihe in [nm]      *)
      Sqrt[3] a/6,      (*g1 = Versetzung senkrecht zur 1. Stufenart in
      [-1,0,1,0]      *)
      Sqrt[3] a/3,      (*g2 = Versetzung senkrecht zur 2. Stufenart in
      [-1,0,1,0]      *)
      a/2,      (*g3 = Versetzung parallel zur 1. Stufenart in
      [1,1,-2,0]      *)
      Sqrt[2/3] a,      (*d = monoatomare Stufenhoehe in
      [nm] -> 0.2213 nm      *)
      0.05,      (* stepx = Inkrement der x-Werte fuer die
      Rechnung [Grad]      *)
      4,      (* dtz = durchschnittliche Terrassenanzahl
      (kurze+lange) NUR GERADZAHLIGE WERTE
      ZUGELASSEN !!!      *)
      99,      (* gm = Breite der Terrassen in Anzahl Atome
      UNGERADE ZAHL EINGEBEN !!!      *)
      5,      (* gn = Tiefe der 1.Terrassenart (laengere
      Terrasse) in Anzahl Atomreihen, bei (1,0,-1,l) ->
      gn=l/2+1      *)
      30.9},      (* U = Energie in [eV]      *)

```

```
(*****
                                Parametersatz 2      *****)

{      60,      (* xma   *)
      -60,      (* xmi   *)
       90,      (* theta *)
      0.271,    (* a     *)
      Sqrt[3] a, (* a1    *)
       a/2,     (* a2    *)
      Sqrt[3] a/2, (* a3   *)
      Sqrt[3] a/6, (* g1   *)
      Sqrt[3] a/3, (* g2   *)
       a/2,     (* g3   *)
      Sqrt[2/3] a, (* d    *)
      0.05,     (* stepx *)
       4,       (* dtz   *)
      99,       (* gm    *)
       5,       (* gn    *)
      50.9},    (* U     *)
```

```
(*****
                                Parametersatz 3      *****)

{      60,      (* xma   *)
      -60,      (* xmi   *)
       90,      (* theta *)
      0.271,    (* a     *)
      Sqrt[3] a, (* a1    *)
       a/2,     (* a2    *)
      Sqrt[3] a/2, (* a3   *)
      Sqrt[3] a/6, (* g1   *)
      Sqrt[3] a/3, (* g2   *)
       a/2,     (* g3   *)
      Sqrt[2/3] a, (* d    *)
      0.05,     (* stepx *)
       4,       (* dtz   *)
      99,       (* gm    *)
       5,       (* gn    *)
      70.9}},   (* U     *)
```

```
(*****
***** ENDE des Scriptes eingabe1.m *****)
*****)
```

Formel-Skript für Berechnung der LEED-Streuintensitäten durch Superposition einzelner Kugelwellen für Mathematica 2.2 unter UNIX und Windows

```
(* FILENAME = formel1.m *)
(*****
(* Diese Datei muss unter Mathematica fuer Windows mit der Endung .m *)
(* gespeichert werden. Damit wird sie in Form eines ASCII - Codes *)
(* gespeichert und kann mit dem Befehl << eingelesen werden *)
(* Diese Datei darf also nicht mit der Endung .ma [Notebook - File] *)
(* gespeichert werden!! *)
(*****)
```

```
(*****
(***** definierte Funktionen *****
(*****)
```

$\lambda := \text{Sqrt}[1.504/U]$

$h := \text{Sin}[\text{theta Degree}]$

$o := \text{Cos}[\text{theta Degree}]$

$ka2 := (2 \text{ Pi } a2 / \lambda) o$

$kg3 := (2 \text{ Pi } g3 / \lambda) o$

$ka1[x_] := (2 \text{ Pi } a1 / \lambda) h \text{ Sin}[x \text{ Degree}]$

$ka3[x_] := (2 \text{ Pi } a3 / \lambda) h \text{ Sin}[x \text{ Degree}]$

$kg1[x_] := (2 \text{ Pi } g1 / \lambda) h \text{ Sin}[x \text{ Degree}]$

$kg2[x_] := (2 \text{ Pi } g2 / \lambda) h \text{ Sin}[x \text{ Degree}]$

$kd[x_] := (2 \text{ Pi } d / \lambda) h \text{ Cos}[x \text{ Degree}] + 2 \text{ Pi } d / \lambda$

```
(***** Summe der Streuzentren der längeren Terrassenart *****
(***** in Richtung zu den Stufenkanten *****)
```

$s12[x_] := \text{Sum}[\text{Re}[E^{(I 12 ka1[x])}], \{12, 0, gn, 1\}]$

```
(***** Summe der Streuzentren der kürzeren Terrassenart *****
(***** in Richtung zu den Stufenkanten *****)
```

$s11[x_] := \text{Sum}[\text{Re}[E^{(I 11 ka1[x])}], \{11, 0, gn-1, 1\}]$

```
(***** Summe der Streuzentren in einer Atomreihe *****
(***** parallel zu den Stufen *****)
```

$s2 := \text{Sum}[\text{Re}[E^{(I 2 1 ka2)}], \{1, 0, 1/2 (gm - 1), 1\}]$


```

(*****
*****      Berechnung der Streuterme      *****
*****
*****      Streuterm der längeren Terrassenart      *****

ter1[x_]:=f0 (1 + Re[E^(I (ka2 + ka3[x]))]) s12[x] s2

*****      Streuterm der kürzeren Terrassenart      *****

ter2[x_]:=f0 (1 + Re[E^(I (ka2 + ka3[x]))]) s11[x] s2

*****      Streuterm der ersten (steileren) Stufenart      *****

step1[x_]:=Sum[Re[E^(I(((2 j1 -1)gn + j1) ka1[x] +
(j1 kg1[x] + (j1-1) kg2[x]) + (2 j1 -1) kd[x] + kg3))],
{j1,0,dtz/2,1}]

*****      Streuterm der zweiten (flachen) Stufenart      *****

step2[x_]:=Sum[Re[E^(I(( 2 j2  gn + j2) ka1[x] +
(j2 kg1[x] + j2  kg2[x]) + (2 j2)  kd[x]  ))],
{j2,0,dtz/2 - 1,1}]

*****      Gesamtstrefunktion      *****

streug[x_]:= ter1[x] step1[x] + ter2[x] step2[x]

*****      Quadrat der Gesamtstrefunktion      *****

streuq[x_]:=streug[x]^2

*****      Normierung der Gesamtstrefunktion auf 1      *****

ein=Table[N[streuq[x]], {x,xmi,xma,stepx}]
norm:=Max[ein]
streunor[x_]:=streuq[x]/norm

```

```
(*****  
(***** Grafikausgabe *****  
(*****  
(** Grafikausgabe der Gesamtstreuung "streunor" *****)  
(** (normierte Streufunktion) *****)
```

```
Plot[streunor[x], {x ,xma,xmi},Frame->True,  
PlotRange->{miy,may},  
AxesOrigin->{aox,aoy},  
FrameTicks->{List1,List2},  
FrameLabel->{FontForm[ "Streuwinkel [grad] ->", {"Helvetica", sxa}],  
FontForm[ "Intensität [normiert] ->", {"Helvetica", sya}]},  
Epilog->{Text[FontForm[ "Gesamtstreuung", {"Helvetica", sta}],  
{ptx,pty}, {-1,-0.3}]}
```

```
(*****  
(***** ENDE des Scriptes formel1.m *****  
(*****
```