

**Untersuchungen zur Adsorption von  
Kohlenmonoxid und Kohlendioxid an gestuften  
Kupfer-Oberflächen  
mit (110)-Terrassen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Universität Hamburg  
Fachbereich Chemie

vorgelegt von  
**Susanne Harms**  
aus Hamburg

Hamburg 2001

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Carsten Benndorf  
Prof. Dr. Klaus Nagorny

Begutachter der Disputation: Prof. Dr. Carsten Benndorf  
Prof. Dr. Jürgen Heck  
Dr. Wolfgang Kirstein

Datum der Disputation: 30. Oktober 2001

---

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2 Experimentelles</b> .....	<b>7</b>
2.1 UHV-Apparatur .....	7
2.2 Untersuchungsmethoden .....	9
2.2.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie.....	9
2.2.2 Thermodesorptionsspektroskopie.....	10
2.2.3 Änderung der Austrittsarbeit .....	12
2.2.4 LEED.....	13
<b>3 Untersuchte Oberflächen</b> .....	<b>15</b>
3.1 Probenpräparation .....	16
3.2 Charakterisierung .....	16
<b>4 Untersuchungen mit Wasserstoff</b> .....	<b>21</b>
4.1 Änderung der Austrittsarbeit.....	22
4.2 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen.....	25
4.3 LEED-Untersuchungen .....	26
4.4 Zusammenfassung und Diskussion.....	27
<b>5 Untersuchungen mit Sauerstoff</b> .....	<b>29</b>
5.1 Auger-Elektronen-Spektroskopische Untersuchungen .....	30
5.2 LEED-Untersuchungen .....	32
5.3 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen.....	32
5.4 TPAI-Messungen .....	33
5.5 Änderung der Austrittsarbeit.....	34
5.6 Diskussion der Ergebnisse .....	35
5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	40
<b>6 Untersuchungen mit Kohlenmonoxid</b> .....	<b>43</b>
6.1 Die (551)-Oberfläche .....	46
6.1.1 LEED-Untersuchungen .....	46
6.1.2 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen .....	46
6.1.3 Änderung der Austrittsarbeit.....	51
6.1.4 Diskussion der Ergebnisse.....	53
6.2 Untersuchungen nach Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff .....	57
6.2.1 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen .....	57
6.2.2 Änderung der Austrittsarbeit.....	64
6.2.3 Diskussion der Ergebnisse.....	65
6.3 Untersuchungen nach Vorbehandlung der Oberfläche mit Wasserstoff.....	71
6.3.1 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen .....	71
6.3.2 Änderung der Austrittsarbeit.....	73
6.3.3 Diskussion der Ergebnisse.....	73
6.4 Die (760)-Oberfläche .....	76
6.4.1 LEED-Untersuchungen .....	76
6.4.2 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen .....	76
6.4.3 Änderung der Austrittsarbeit.....	80
6.4.4 Diskussion der Ergebnisse.....	83
6.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	87
6.5.1 Kohlenmonoxid auf (551)-Kupfer nach Sauerstoffvorbelegung.....	88
6.5.2 Kohlenmonoxid auf Kupferoberflächen mit (111)- und (110)-Terrassen .....	89

---

<b>7 Untersuchungen mit Kohlendioxid .....</b>	<b>95</b>
7.1 Untersuchungen der Gaszusammensetzung.....	97
7.2 Untersuchungen auf der Kupfer-(551)-Oberfläche.....	98
7.2.1 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen .....	98
7.2.2 Änderung der Austrittsarbeit.....	105
7.2.3 Diskussion der Ergebnisse.....	507
7.3 Untersuchungen auf der Kupfer-(760)-Oberfläche.....	111
7.3.1 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen .....	111
7.3.2 Änderung der Austrittsarbeit.....	115
7.3.3 Diskussion der Ergebnisse.....	117
7.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	118
<b>8 Zusammenfassung der Ergebnisse .....</b>	<b>125</b>
8.1 Abstract.....	127
<b>9 Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge.....</b>	<b>129</b>
9.1 Kohlendioxid.....	129
9.2 Kohlenmonoxid .....	129
9.3 Sauerstoff .....	129
9.4 Stickstoff, tiefkalt, verflüssigt.....	130
9.5 Wasserstoff.....	130
<b>10 Literatur.....</b>	<b>131</b>

# 1 Einleitung

Die Aktivierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid stellt einen zentralen Schritt bei der Synthese von Methanol dar, da diese Gase die Kohlenstofflieferanten für diese Umsetzung sind.

Methanol ist ein wichtiger chemischer Rohstoff. Die Produktion betrug 1989 weltweit 21 Millionen Tonnen. 85 % wird dabei in der chemischen Industrie als Ausgangsstoff oder als Lösungsmittel verwendet, der Rest wird als Kraftstoff eingesetzt [Ull96b].

Bei der Synthese von Methanol wird ein Gemisch von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit Wasserstoff in Gegenwart eines Kupfer-Zinkoxid-Aluminium-Katalysators umgesetzt. Die Selektivität des Katalysators muß dabei gewährleisten, daß die Reaktion auf der Stufe des Methanols stehenbleibt und nicht weiter zu höheren Kohlenwasserstoffen verläuft.

Beim heutzutage industriell ausschließlich angewandten Niederdruckverfahren bilden in einer Zinkoxid-Matrix stabilisierte Kupfer-(I)-Ionen die aktiven Zentren der katalytischen Reaktion [Kli82]. Die genaue chemische Struktur der aktiven Spezies ist jedoch noch Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, da sowohl reines Kupfer als auch reines Zinkoxid eine erheblich geringere Aktivität für die Synthese von Methanol haben als ein Gemisch aus beiden Bestandteilen. Die Aktivität dieses Gemischs steigt dabei bis zu einem Anteil von 60% proportional zum Gehalt an Kupfer. Klier et al. [Kli82] stellen einen Mechanismus für die Methanolsynthese vor, bei dem eine reduzierte (metallisches Kupfer) und eine oxidierte Form (Kupfer-(I)-Ionen in Zinkoxid) der aktiven Spezies des Katalysators angenommen wird. Außerdem konnte gezeigt werden, daß ein steigender Anteil von Kohlendioxid ebenso wie die Anwesenheit von Wasserspuren zu einer höheren Ausbeute an Methanol führt [Liu84].

Die Aktivierung des Kohlenmonoxids und Kohlendioxids zur Reaktion mit Wasserstoffatomen stellt einen zentralen Schritt bei der Methanolsynthese dar. Dabei ist eine wichtige Voraussetzung, daß die Carbonylbindung erhalten bleibt. Diese Bedingung ist bei der Aktivierung durch Kupferoberflächen gewährleistet.

Die Untersuchung der Elementarschritte der heterogenkatalysierten Synthese von Methanol ist außerdem von Bedeutung, da bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen mittels der Fischer-Tropsch-Synthese ähnliche Zwischenschritte und reaktive Spezies beteiligt sein können, weil bei beiden Synthesen die gleichen Edukte eingesetzt werden [Ull96a].

Eine Präparation von Modellkatalysatoren auf Basis von Einkristalloberflächen zur Untersuchung der Elementarschritte der Methanolsynthese mittels der Methoden der Oberflächenchemie führt zu keiner messbaren Aktivität, da die dabei benutzten Reaktionsbedingungen zu geringe Prozeßdrucke beinhalteten, als daß eine Ausbeute bestimmt werden konnte [Cam87].

Bei der systematischen Untersuchung von heterogenen Katalysatoren hat sich gezeigt, daß vor allem die Fehlstellen für die Aktivität derselben von immenser Bedeutung sind [z. B. Ert79, Som79]. Eine gute Möglichkeit zur Untersuchung von Fehlstellen unter definierten Bedingungen, wie sie in der Oberflächenchemie nötig sind, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, bieten gestufte Einkristalloberflächen. Die Inhomogenität der Elektronendichteverteilung an Stufen und Kanten hat einen erheblichen Einfluß auf die Adsorptionsgeometrie und die Bindungsenergien. Nach Smoluchowski [Smo41] verläuft die Elektronendichte verschmiert über

die Stufen der Oberfläche, so daß die obere Stufenkante positiv und die untere negativ polariert ist.

Innerhalb unserer Arbeitsgruppe ist bereits eine große Anzahl von Arbeiten auf dem Gebiet der Adsorption von einfachen Modellgasen an gestuften und ungestuften Kupferoberflächen durchgeführt worden.

Kessler untersuchte die Adsorption von Kohlenmonoxid auf unterschiedlich hergestellten Kupfer-(111)-Oberflächen [Kes75]. Er bestimmte insbesondere die Änderungen der Austrittsarbeit und die Desorptionsenergie des Kohlenmonoxids auf unterschiedlich aufgedampften Kupferschichten. Von Kirstein et al. [Kir86] wurde die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der reinen und mit der Nickel bedeckten Kupfer-(111)-Oberfläche untersucht. Die Adsorption von Kohlenmonoxid erwies sich dabei als guter Monitor, um Aussagen über den Vorgang des Aufwachsens von Nickel auf Kupfer zu erhalten.

Von Hadenfeldt wurde die Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf der reinen und der mit Kalium vorbelegten Kupfer-(111)-Oberfläche untersucht [Had93]. Dabei hat sich gezeigt, daß die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid nach der Vorbelegung mit Kalium deutlich komplexer und die Adsorption von Kohlendioxid erst durch Kaliumvorbelegung ermöglicht wird.

Spinzig untersuchte die Adsorption von Kohlenmonoxid an der reinen und mit Nickel belegten gestuften Kupfer-(332)-Oberfläche sowie auf der reinen und der mit Kupfer bedampften Nickel-(11 11 9)-Oberfläche [Spi88]. Die Untersuchungen zur Kohlenmonoxidadsorption auf der gestuften Oberflächen haben gezeigt, daß Kohlenmonoxid auf den untersuchten Oberflächen einen im Vergleich zur ungestuften Oberfläche zusätzlichen Bindungszustand mit im Falle des Kupfers höherer Energie ausbildet. Bönicke erweiterte die Untersuchungen auf der gestuften Kupfer-(332)-Oberfläche, indem sie die Adsorption von Kalium, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid untersuchte [Bön95]. Dabei konnte gezeigt werden, daß Kohlendioxid auf der gestuften Oberfläche langsam unter teilweiser Dissoziation adsorbiert. Petraki untersuchte die Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf der gestuften und gekinkten Kupfer-(21 11 9)-Oberfläche [Pet01]. Dabei zeigte sich, daß die Vorgänge bei der Adsorption von Kohlendioxid auf der gekinkten Oberfläche deutlich schneller verlaufen als auf der (332)-Oberfläche, deren Stufen keine Kinks enthalten. Sowohl Bönicke als auch Petraki konnten zeigen, daß nach Adsorption und Desorption von Kohlendioxid deutliche Mengen von Sauerstoff auf der Oberfläche - oder im oberflächennahen Bereich - verbleiben, die das chemische Verhalten der Kupferoberflächen verändern.

Alle bisher untersuchten gestuften Oberflächen weisen Stufen der Orientierung [110] oder [111] und Terrassen der Orientierung [111] auf. Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Oberflächen bestehen dagegen aus Terrassen der Orientierung [110] und Stufen der Orientierung [100]. Die Terrassen dieser Kristallorientierung zeichnen sich durch eine besonders offene Struktur aus.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte anhand von Untersuchungen zur Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid an gestuften Kupferoberflächen mit [110]-Terrassen geprüft werden, inwieweit sich die für gestufte Oberflächen mit [111]-Terrassen erarbeiteten Modelle auf Oberflächen mit anderer Orientierung übertragen lassen. Zusätzliche Vergleichsmöglichkeiten wurden vom Einsatz zweier verschiedener Oberflächen mit [110]-Terrassen erwartet, die eine unterschiedliche Orientierung der Stufen relativ zu den Terrassen aufweisen.

Da die bisherigen Studien zur Kohlendioxid-Adsorption ergeben hatten, daß diese durch den dabei an die Oberfläche abgegebenen Sauerstoff wesentlich beeinflußt wird, erschien es sinnvoll, zusätzlich auch die Adsorption von Kohlenmonoxid nach Präadsorption von Sauerstoff zu untersuchen. Im Hinblick auf die Möglichkeit, Wasserstoff bei der Präparation einer sauerstofffreien Oberfläche - nach bereits erfolgten Untersuchungen mit Sauerstoff - zu verwenden, wurde zusätzlich die Wechselwirkung mit molekularem Wasserstoff untersucht.



## 2 Experimentelles

### 2.1 UHV-Apparatur

Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden in zwei ausheizbaren Ganzmetall-UHV-Apparaturen durchgeführt. Diese bestehen jeweils aus einem ausheizbaren zylindrischen V<sub>2</sub>A-Rezipienten, an den die verschiedenen Meßgeräte und das Pumpsystem zur Erzeugung des Ultra-Hoch-Vakuums angebracht sind.

Als Ultra-Hoch-Vakuum wird ein Vakuum mit Drucken unter  $1 \times 10^{-9}$  mbar bezeichnet. Ein Vakuum in diesem Bereich ist in der Oberflächenforschung die Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit und die Interpretierbarkeit von Experimenten.

Die Atome einer Oberfläche haben aufgrund ihres ungesättigten Charakters eine höhere Energie als Atome im Volumen eines Kristalls und versuchen, diese durch Eingehen von Bindungen zu Gaspartikeln oder durch Rekonstruktion zu erniedrigen. Damit eine für die Untersuchungen gereinigte Oberfläche nicht zu schnell durch Adsorption aus dem Restgas wieder verunreinigt wird, muß der Restgasdruck bei den Experimenten möglichst gering sein. Die Größenordnung des maximal zulässigen Restgasdrucks kann aus folgender Abschätzung bestimmt werden. Nach der kinetischen Gastheorie gilt für die Stoßzahl  $n$ , die Anzahl der pro Zeit und Fläche auf die Oberfläche treffenden Gasteilchen:

$$n = \frac{p}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}$$

mit  $p$ : Druck

$m$ : Masse

$T$ : Temperatur

$k$ : Boltzmann-Konstante

Für einfache Gase, wie sie in einem Restgas vorkommen, ergibt sich daraus, daß bei einem Druck von  $10^{-6}$  mbar in etwa einer Sekunde so viele Teilchen auf eine Oberfläche treffen, wie dort adsorbieren können. Bei diesem Druck beträgt die "theoretische Wiederbedeckungszeit" also eine Sekunde. Daraus folgt, daß erst bei einem Druck im Bereich von  $10^{-10}$  mbar die theoretische Wiederbedeckungszeit in der für die Experimente erforderlichen Größenordnung von einigen Stunden liegt. Die mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen beträgt bei diesem Druck einige Kilometer, ist also groß gegenüber den Ausmaßen des Rezipienten, die kleiner als 1 m sind.

Außerdem liegt die Reichweite von Elektronen bei diesem Druck in einem Bereich, der den Einsatz von Methoden der Elektronenbeugung und -spektroskopie erlaubt.

Die Abbildung 2-1 zeigt das Pump- und Dosiersystem der UHV-Apparaturen. Die Öldreh-schieberpumpe sorgt für das Vorvakuum der Turbomolekularpumpe und bepumpt zusätzlich die Drehdurchführung des Probenmanipulators. Die Turbomolekularpumpe bepumpt die Dosierleiste und beim Sputtern der Oberfläche auch den Rezipienten. Zur Erzeugung des Ultra-Hoch-Vakuums wird eine Ionenzerstäuberpumpe benutzt, die von einer Titanverdampferpumpe unterstützt wird. Diese Unterstützung ist besonders beim Ausheizen der Apparatur wichtig, das jeweils nach einem Öffnen und Wiederanpumpen nötig ist. Dabei wird die Appa-

ratur mit Alu-Kästen mit Heizschlangen umhüllt, für 15 h bei 398 K (125 °C) gehalten und anschließend wieder langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

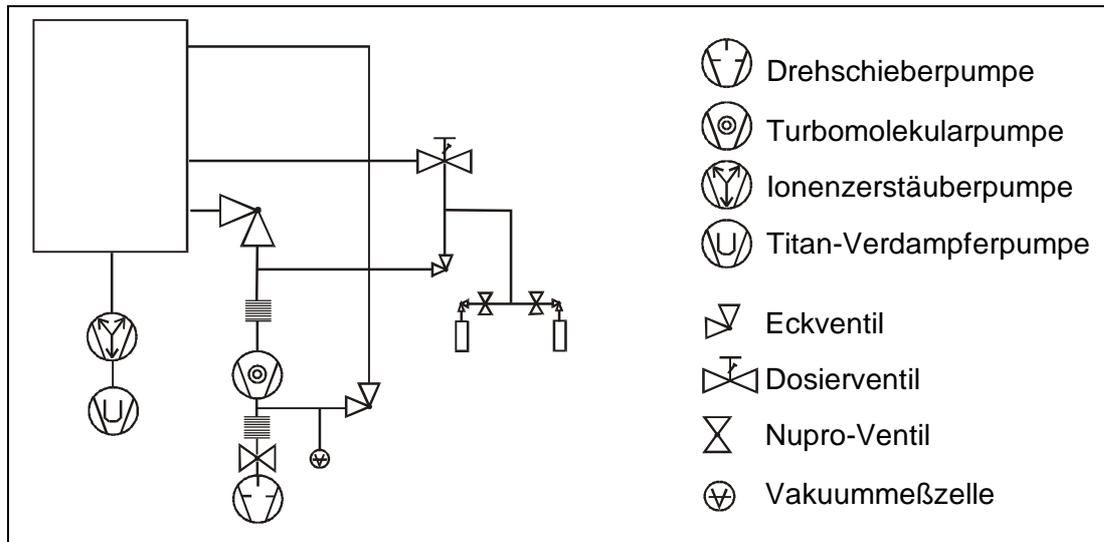


Abbildung 2-1: Schema des Pump- und Dosiersystems einer UHV-Apparatur

Während der Messungen war das Eckventil zwischen der Turbomolekularpumpe und dem Rezipienten in der Regel geschlossen. Dadurch war auch ein einfaches Wechseln der Dosiergasflaschen möglich.

Eine zusätzliche Ionenerstäuberpumpe bepumpt eine Nebenkammer, in der sich das Quadrupolmassenspektrometer für die Aufnahme von Thermodesorptionsspektren befindet.

Die Abbildung 2-2 zeigt die Anordnung der Meßgeräte an den benutzten UHV-Apparaturen. Diese befinden sich in einer Ebene über dem Pump- und Dosiersystem der Apparaturen. In dieser Höhe befindet sich auch der L-förmige Manipulator, an dem die zu untersuchende Probe montiert wird. Der Probenhalter ist mit einer differenziell bepumpten Drehdurchführung ausgestattet, so daß er um 360° zu drehen ist. Die Probe kann daher an die verschiedenen Positionen vor den Meßgeräten bewegt werden. Der Manipulator, auf den der Probenhalter montiert ist, ermöglicht die Feinjustierung der Probe in allen drei Raumrichtungen.

Die Kupfer-Probe wurde mit Hilfe einer V<sub>2</sub>A-Schraube an einem U-förmigen Tantal-Draht befestigt, der in den aus massivem Kupfer gefertigten Probenhalter geklemmt wurde. Die Kühlung der Probe erfolgte über den thermischen Kontakt der Probe mit dem Probenträger, der mit Hilfe von flüssigem Stickstoff aus einem Reservoir gekühlt wurde. Zum Aufheizen der Probe wurde ein elektrischer Strom durch die Tantal-Drähte der Probenaufhängung geleitet. Die Temperatur der Probe ließ sich mit Hilfe eines Nickel-Chromnickel-Thermoelements messen, das an einer Unterlegscheibe an der Probe angebracht worden war.

Die in Abbildung 2-2a dargestellte Apparatur besitzt eine Ionenkanone mit Argoneinlaß zum Reinigen der Probe durch Sputtern, eine differenziell bepumpte Kammer mit Quadrupolmassenspektrometer zur Aufnahme von Thermodesorptionsspektren, einen Kelvin-Schwinger zur Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung, eine Elektronenkanone mit 4-Gitter-LEED-Auger-Optik und Ionisationsmanometer zur Druckmessung. Das Elektronenspektrometer für die hochauflösende Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) konnte aufgrund ungenügender magnetischer Abschirmung im Rahmen dieser Arbeit leider noch nicht benutzt werden.

Die in Abbildung 2-2b dargestellte Apparatur besitzt eine Ionenkanone zum Reinigen der Probe durch Sputtern mit Argon, eine differentiell bepumpte Kammer mit Quadrupolmassenspektrometer zur Aufnahme von Thermodesorptionsspektren, einen Kelvin-Schwinger zur Bestimmung der Austrittsenergieänderung, eine Elektronenkanone mit 4-Gitter-LEED-Optik, einen Zylinder-Spiegel-Analysator (CMA) mit koaxialer Elektronenkanone zur Aufnahme von Auger-Elektronen-Spektren und Ionisationsmanometer zur Druckmessung.

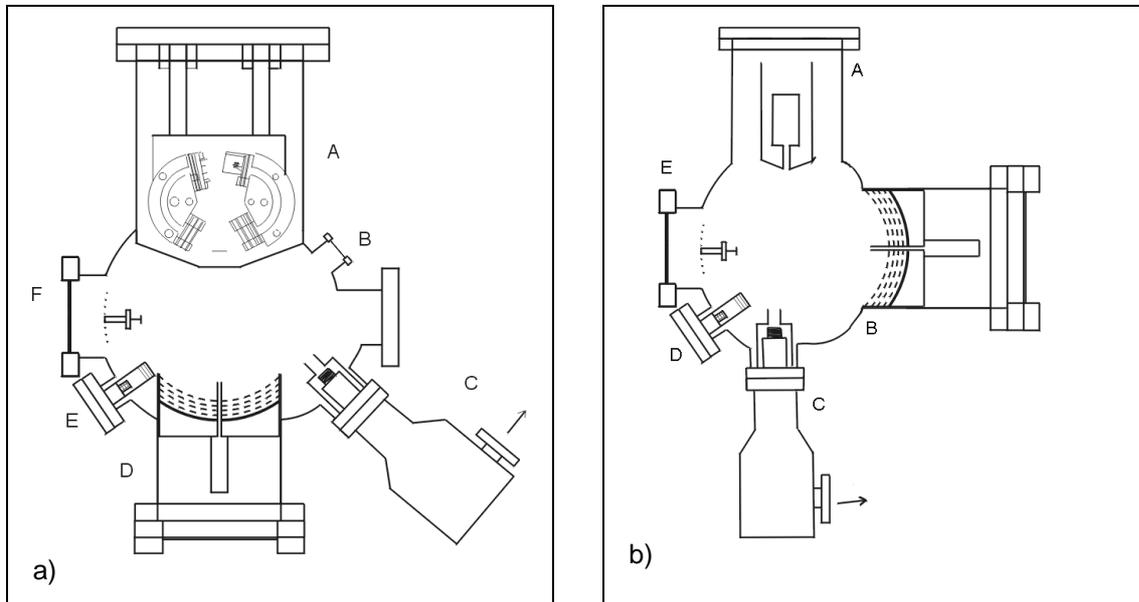


Abbildung 2-2: Schematische Aufsicht auf einen horizontalen Schnitt durch die benutzten UHV-Apparaturen mit: a) A: EELS, B: Fenster, C: Nebenkammer mit Quadrupolmassenspektrometer, Ionenzerstäuberpumpe und Ionisationsmanometer, D: 4-Gitter-LEED-Auger-Optik, E: Ionenkanone mit Argon-Einlaß, F: Fenster und Kelvin-Schwinger, b) A: AES, B: 4-Gitter-LEED-Optik, C: Nebenkammer mit Quadrupolmassenspektrometer, Ionenzerstäuberpumpe und Ionisationsmanometer, D: Ionenkanone, E: Fenster und Kelvin-Schwinger

## 2.2 Untersuchungsmethoden

Bei den benutzten Untersuchungsmethoden handelt es sich um Standardmethoden der Oberflächenchemie und -physik. Sie zeichnen sich durch ihre große Oberflächensensitivität aus.

Die Meßgeräte geben an ihren analogen Ausgängen den Meßwerten proportionale Spannungen im Bereich von null bis zehn Volt aus. Diese werden mit Hilfe eines Spannungsteilers und eines A/D-Wandlers auf einen Personalcomputer (486, 33 MHz) gegeben und mit Hilfe eines Programms, das unter dem Betriebssystem MS Windows 3.11® betrieben wird, aufgenommen und gespeichert.

### 2.2.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie dient hauptsächlich zur Überprüfung der Reinheit der Oberfläche, insbesondere zur Detektion von Verunreinigungen wie Schwefel, Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Probenoberfläche. Sie kann aber auch zur Quantifizierung von auf der Oberfläche befindlichen Adsorbaten benutzt werden. Dabei ist die Oberflächensensitivität dieser Methode zu beachten. Sie gründet sich im Wesentlichen auf die geringe Austrittstiefe der Auger-Elektronen von etwa 0,2 nm. [Ert85]

Bei dieser Spektroskopie wird der Auger-Effekt zur Identifizierung der Elemente benutzt. Wird ein Atom mit Elektronen hinreichend hoher Energie beschossen, kann aus dem Atom ein Elektron aus einem niedrigem Energieniveau herausgeschlagen werden. Anschließend fällt ein Elektron aus einem höheren Orbital in das leere. Die dabei freiwerdende Energie wird entweder in Form von Röntgenstrahlung abgegeben, oder auf ein drittes Elektron übertragen, das dann emittiert wird. Dieser zweite Vorgang wird als Auger-Prozeß bezeichnet. Die kinetischen Energien der Auger-Elektronen sind charakteristisch für das jeweilige Element. Die Energie eines Auger-Elektrons setzt sich zusammen aus der Bindungsenergie des primär emittierten Elektrons abzüglich der Bindungsenergie des aus dem energetisch höheren in das energetisch niedrigere Orbital fallenden Elektrons und der Bindungsenergie des Auger-Elektrons. Auger-Übergänge werden mit den Schalensymbolen der drei beteiligten Elektronen bezeichnet. Die Intensität dieser Übergänge ist dabei abhängig von der Primärenergie, der Anzahl der detektierten Atome, dem Ionisationsquerschnitt, der Wahrscheinlichkeit, daß der durch die primäre Ionisation angeregte Zustand eine Auger-Emission zur Folge hat, und von Charakteristika des Analysatorsystems.

Die von einer Glühkathode emittierten Elektronen werden mit Hilfe einer Elektronenkanone mit einer Energie von 1 bis 2 keV auf die Probe fokussiert.

Die Detektion der Auger-Elektronen erfolgt mit Hilfe eines zylindrischen Spiegelanalysators (CMA). In diesem werden die zu detektierenden Elektronen in einem elektrischen Feld entsprechend ihrer Energie abgelenkt.

Die Intensität der auf den SEV auftreffenden Elektronen wird mit Hilfe eines Vorverstärkers verstärkt. Dessen Signal ergäbe als Funktion der am CMA angelegten Spannung ein integrales Spektrum. Zur Rauschunterdrückung und zur Messung der Ableitung des integralen Spektrums wird der Ablenkspannung eine Modulationsspannung überlagert und das Ausgangssignal des Vorverstärkers mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers nachgewiesen. Da das so erhaltene Elektronenspektrum einen hohen Untergrund aufweist, wird in der Auger-Elektronen-Spektroskopie üblicherweise dessen Ableitung aufgenommen. Diese wurde bei unserer Anordnung dadurch erhalten, daß der Lock-In-Verstärker in der 2f-Mode betrieben wurde, in der das Doppelte der Modulationsfrequenz  $f$  als Referenzsignal benutzt wird. Der hohe Untergrund wird durch Sekundärelektronen gebildet, die durch vielfache inelastische Streuprozesse entstehen.

### 2.2.2 Thermodesorptionsspektroskopie

Bei der Thermodesorptionsspektroskopie wird die Probenoberfläche bei niedriger Temperatur mit einem Adsorbat belegt und anschließend aufgeheizt. Wird dabei eine Temperatur erreicht, bei der Desorption einsetzt, führt dies zu einem Druckanstieg im Rezipienten. Da der Rezipient ständig bepumpt wird, macht sich die Desorption als Maximum im Druckverlauf bemerkbar. Als Thermodesorptionsspektrum bezeichnet man die Aufnahme des Drucks in Abhängigkeit von der Temperatur während des Aufheizens der Probe.

Aus den aufgenommenen Spektren kann die Anzahl der unterschiedlichen Desorptionszustände, ihre relative Bedeckung, die Ordnung, sowie die Aktivierungsenergie der Desorption bestimmt werden.

Die Ordnung der Desorption ist aus der Veränderung der Form der Desorptionspeaks in Abhängigkeit von der vorherigen Belegung der Oberfläche und der Aufheizrate zu erkennen. Für die Desorption von Kohlenmonoxid von Metalloberflächen wird aufgrund der Peakform eine Reaktion erster Ordnung angenommen. Die Peaks shiften bei zunehmender Bedeckung kaum und weisen eine unsymmetrische Form mit flachem Anstieg und steilem Abfall auf.

Für die Aktivierungsenergie der Desorption (Desorptionsenergie)  $E$  gilt nach Redhead [Red62] folgender Zusammenhang mit der Desorptionstemperatur  $T$  und der Aufheizrate  $v$ :

$$\exp(-E/RT) - \frac{v \cdot (E - R \cdot T)}{k_0 \cdot R \cdot T^2} = 0$$

mit  $E$ : Desorptionsenergie  
 $T$ : Temperatur am Desorptionsmaximum  
 $R$ : allgemeine Gaskonstante  
 $v$ : Aufheizrate  
 $k_0$ : präexponentieller Faktor

Für den präexponentiellen Faktor kann nach der Theorie des Übergangszustandes angesetzt werden:

$$k_0 = \frac{k \cdot T}{h \cdot e} \cdot \exp\left(-\frac{S}{R}\right)$$

mit  $k$ : Boltzmann-Konstante  
 $h$ : Plancksches Wirkungsquantum  
 $S$ : Aktivierungsentropie der Desorption

Zur Berechnung der Desorptionsenergie wurde der übliche präexponentielle Faktor von  $k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  benutzt. Nach einer Abschätzung des präexponentiellen Faktors von Kirstein et al. [Kir86], die die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Kupfer-(111)-Oberfläche untersucht haben, ist dieser Wert jedoch zu klein angesetzt. Dort wurde aus der Berechnung der freien Desorptionsenthalpie und Literaturwerten für die isostere Adsorptionswärme eine positive Aktivierungsentropie abgeschätzt. Diese Annahme wird zusätzlich durch die Überlegung gestützt, daß bei der Desorption der Freiheitsgrad eines desorbierenden Moleküls zunimmt und damit auch dessen Entropie. Daraus resultiert für den präexponentiellen Faktor ein Wert, der erheblich größer als der häufig verwendete Wert von  $k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  sein muß. Wegen der einfacheren Vergleichbarkeit der hier ermittelten Desorptionsenergien mit denen in anderen Arbeiten wird jedoch weiter der zu kleine Wert für  $k_0$  verwendet. Es ist daher davon auszugehen, daß alle in dieser Arbeit angegebenen Desorptionsenergien (und alle mit dem gleichen präexponentiellen Faktor berechneten) um einige kJ/mol zu niedrig angegeben sind.

Der relative Haftkoeffizient  $s$  eines Gases auf einer Oberfläche ist definiert als die Ableitung der Bedeckung  $\Theta$  der Oberfläche nach der Belegung  $B$ .

$$s = \frac{d\Theta}{dB}$$

Die Belegung einer Oberfläche wird in der in diesem Zusammenhang häufig verwendeten Einheit Langmuir angegeben, die in folgender Weise definiert ist:

$$1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1,33 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Die Bedeckung, die durch die Belegung der Oberfläche erreicht wurde, läßt sich durch die Integration des anschließend gemessenen Thermodesorptionsspektrum ermitteln.

Aus einem Thermodesorptionsspektrum der mit Adsorbat gesättigten Oberfläche kann die Freie Aktivierungsenthalpie der Desorption  $\Delta G$  ermittelt werden [Che82], [Kir86]. Dafür wird die Geschwindigkeit der Reaktion über die Abnahme der Bedeckung  $\Theta$  bestimmt

$$\frac{d\Theta}{dt} = -k_D \cdot \Theta^n$$

und für die Geschwindigkeitskonstante der Desorption  $k_D$  nach Eyring und Polanyi angesetzt:

$$k_D = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right)$$

Aus der Kombination der beiden Gleichungen ergibt sich für  $\Delta G$  bei einer Desorptionsreaktion erster Ordnung:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln \frac{h \cdot \dot{\Theta}}{k \cdot T \cdot \Theta}$$

Die Bestimmung von  $\Delta G$  aus den aufgenommenen Meßwerten eines Sättigungsspektrum folgt einer Auswertung von Kirstein [Kir98].

Damit die Messungen nicht durch eventuelle Desorption vom Probeträger verfälscht wurden, erfolgte die Aufnahme der Spektren unter Verwendung einer separaten, differentiell bepumpten Kammer des Rezipienten. Diese war mit einem Quadrupolmassenspektrometer, einer Ionenzerstäuberpumpe und einem Ionisationsmanometer ausgestattet. Von der Kammer ragt ein etwa 10 cm langes Rohr mit einem Durchmesser von etwa 5 mm in den Rezipienten. Die Probe wird zur Aufnahme von Thermodesorptionsspektren vor die Öffnung dieses Rohrs positioniert. Während einer Meßreihe wurde die Probe zwischen der Adsorption und der anschließenden Aufnahme eines Desorptionsspektrums nur in der Richtung senkrecht zur Achse der Desorptionskammer verschoben. Dies diente der Vergleichbarkeit der Intensitäten der Spektren innerhalb einer Meßreihe, weil diese erfahrungsgemäß stark vom Abstand und vom Winkel zwischen der Probe und der Blende der Desorptionskammer abhängen.

Bei den desorptionsspektroskopischen Messungen wurde jeweils der vom Ionisationsmanometer gemessene Gesamtdruck und der mit dem Quadrupolmassenspektrometer ermittelte Partialdruck eines der desorbierenden Gase in der Kammer verfolgt.

### 2.2.3 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Die Elektronenaustrittsarbeit einer Oberfläche bezeichnet die Energie, die mindestens aufgewendet werden muß, um ein Elektron aus ihr zu lösen. Sie wurde in dieser Arbeit mit Hilfe eines Schwingungskondensators nach Kelvin [Tho89, Mig50] bestimmt. Dabei wird das Kontaktpotential zweier miteinander leitend verbundener Metallplatten bestimmt.

Ein vergoldetes V<sub>2</sub>A-Drahtnetz wird parallel zur Probe justiert und mit Hilfe einer Erregerspule in Schwingungen (etwa 70 Hz) versetzt. Dieses Netz dient als inerte Referenzelektrode des so entstandenen Schwingkondensators. Der im Kondensatorkreis fließende periodische Verschiebungsstrom wird in einem Vorverstärker in eine proportionale Spannung gewendet, die auf den Eingang eines Lock-In-Verstärkers gegeben wird. Dieser wird in der ersten Ober-tonmode betrieben, damit Einstreuungen von der Erregerspule unterdrückt werden. Als Referenzsignal wird die Anregungsspannung der Erregerspule benutzt.

Das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers kann mit dem Eingangssignal des Vorverstärkers gegengekoppelt werden. Diese Schaltung wird als selbstkompensierend bezeichnet. Für große Verstärkungsfaktoren entspricht dabei das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers dem Kontaktpotential zwischen Probe und Referenzelektrode und damit deren Austrittsarbeitendifferenz. Bei der Messung der Austrittsarbeitänderung während der Adsorption beziehungsweise Desorption wird das Kontaktpotential vor der Messung mit einer Gleichspannung kompensiert, damit ein hinreichend empfindlicher Meßbereich benutzt werden kann. Gemessen werden daher nur die Änderungen der Austrittsarbeit bezogen auf das Potential der Oberfläche zu Beginn der Messung. Bei der Durchführung der verschiedenen Messungen entsprach dies dem Zustand der Oberfläche vor der Adsorption.

In Abbildung 2-3 ist das Blockschaltbild für die Messung der Austrittsarbeitsänderung dargestellt.

Um Erdschleifen in der Meßelektronik zu vermeiden, muß bei der Registrierung der Meßwerte mit Hilfe des PCs ein Trennverstärker vor den Eingang des A/D-Wandlers geschaltet und beachtet werden, daß die Probe nur an der Masse des PCs geerdet wird.

Die häufig auftretende erhebliche Unruhe des Meßsignals resultiert aus mechanischen Schwingungen des Probenträgers, die vom durch die Kühlung perlenden Stickstoff-Gasbläschen angeregt wurden und zu Änderungen des Abstandes zwischen Probe und Goldgitter des Kelvin-Schwingers geführt haben.

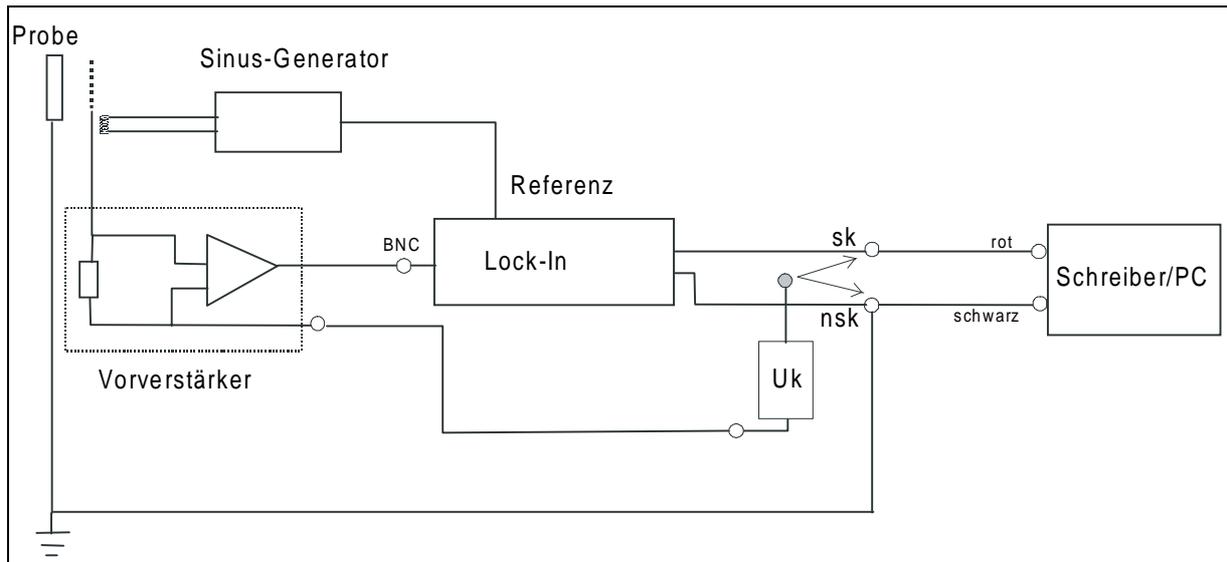


Abbildung 2-3: Blockschaltbild für die Messung der Austrittsarbeitsänderung, mit  $U_k$ : Kompensationsspannungsquelle, sk: Anschluß von  $U_k$  für Selbstkompensation, nsk: Anschluß von  $U_k$  für nicht-selbstkompensierenden Betrieb

Aufgrund des großen Einflusses der geometrischen Anordnung von Probe und Goldgitter traten Schwierigkeiten bei einigen Messungen der Austrittsarbeitsänderung während des Aufheizens der Probe auf. Das Aufheizen führt insbesondere an den Aufhängungen der Probe zu thermischen Verformungen, die eine Änderung der Geometrie zur Folge haben können, die im Extremfall dazu führen, daß sich die Probe und das schwingende Goldgitter berühren. Im gesamten Temperaturbereich von 100 bis 800 K ist beim Aufheizen der Oberfläche ein Anstieg des Signals um  $30 \pm 10$  meV zu beobachten.

#### 2.2.4 LEED

Die Beugung langsamer Elektronen (**L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) ist eine Standardmethode zur Untersuchung der Struktur von Festkörperoberflächen. Zur Erzeugung eines LEED-Bildes wird auf die Probe ein Strahl niederenergetischer Elektronen (50 - 150 eV) fokussiert und das erhaltene Beugungsbild mit Hilfe eines Fluoreszenzschirms sichtbar gemacht. Das entstandene Bild ist eine Abbildung des reziproken Gitters der Oberfläche.

Zur Dokumentation und zur genaueren Auswertung wird das LEED-Bild fotografiert oder mit Hilfe einer CCD-Kamera, einer Frame-Grabber-Karte und einem entsprechenden Programm auf einem PC gespeichert. Dabei ist zu beachten, in welcher Weise bei der Aufnahme der Bilder die absolute Helligkeit gespeichert wird. Bei der Aufnahme der Bilder, die im gif- oder jpeg-Format gespeichert werden können, wird der Helligkeitskontrast der Bilder auf die mög-

lichen Werte von 0 bis 255 aufgeteilt. Die meist sehr hellen Reflexe des Lichts aus der Elektronenkanone führen daher zu einer Verringerung des Kontrastes der LEED-Reflexe.

Wie bereits erwähnt, ist die Eindringtiefe von Elektronen in einem Festkörper abhängig von ihrer Energie. LEED zeichnet sich daher bei verwendeten Primärenergien im Bereich von 100 eV durch eine besonders hohe Oberflächenempfindlichkeit aus.

### 3 Untersuchte Oberflächen

Bei den untersuchten Kristallen handelt es sich um pfenniggroße Kupferscheiben mit einer Orientierung der Oberfläche in [551]- beziehungsweise [760]-Richtung.

Für die (551)-Oberfläche läßt sich mit Hilfe der von van Hove und Somorjai [vHo80] angegebenen vektoralgebraischen Methode die folgende Zerlegung in niedrigindizierte Microfacetten gewinnen:

$$(551) = 4_2(110) + 1_1(111) \text{ oder } (551) = 3_3(111) + 2_2(11\bar{1})$$

Dabei geben die Faktoren vor den Klammern die Komponenten der Vektorzerlegung und die tiefgestellten Indizes die Anzahl der Elementarzellen der Mikrofacetten pro Elementarzelle der gestuften Oberfläche an.

Nach der ersten der beiden angegebenen Vektorzerlegungen setzt sich die Elementarzelle der (551)-Oberfläche also aus zwei (110)-Elementarzellen als Terrassen und einer (111)-Elementarzelle als Stufe zusammen.

Nach der älteren Nomenklatur für gestufte Oberflächen, die auf Lang et al. [Lan72] zurückgeht, läßt sich die (551)-Oberfläche beschreiben durch:

$$(551) = 2(110) \times 1(111),$$

wobei die Zahlen vor den Millerindices der beiden Microfacetten die Anzahl der jeweiligen Elementarzellen angeben.

Für die (760)-Oberfläche lautet die Zerlegung nach van Hove und Somorjai:

$$(760) = 6_6(110) + 1_1(100) \text{ oder } (760) = 3_6(111) + 3_6(11\bar{1}) + 1_1(100)$$

Nach der ersten Vektorzerlegung besteht die Elementarzelle dieser Oberfläche also aus sechs Elementarzellen der Terrassen und einer (100)-Elementarzelle der Stufen. Demnach lautet die Darstellung der (760)-Oberfläche nach Lang et al.:

$$(760) = 6(110) \times 1(100)$$

Die Abbildung 3-1 zeigt eine Darstellung der beiden Oberflächen. Aus ihr ist zu ersehen, daß die Gräben der (110)-Terrassen bei der (551)-Oberfläche parallel und bei der (760)-Oberfläche senkrecht zu den Stufen verlaufen.

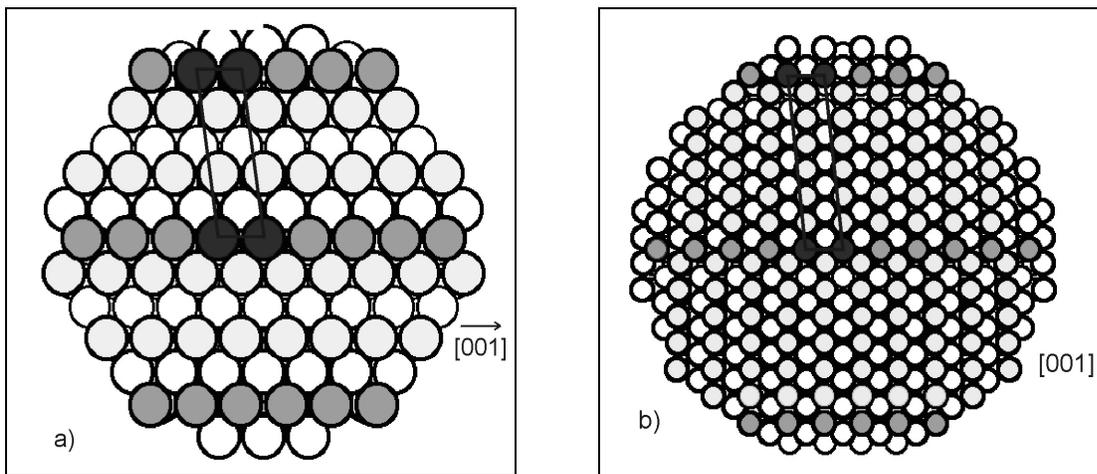


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der untersuchten Oberflächen:  
a) Kupfer-(551)-Oberfläche, b) Kupfer-(760)-Oberfläche

### 3.1 Probenpräparation

Die untersuchten Kristalle wurden von der Firma Mateck bezogen. Dort waren sie aus einem Kupferzylinder in einem für die jeweilige Oberfläche spezifischen Winkel geschnitten und anschließend poliert worden. Für den Einbau in die Apparatur wurde zur Befestigung ein Loch von zwei bzw. einem Millimeter Durchmesser in den Kristall gebohrt und der Kristall anschließend mit Diamantschleifpaste absteigender Körnung von 35 bis  $0,25 \mu\text{m}$  poliert. Dabei wurde die Probe nach jedem Poliervorgang sorgfältig mit Ethanol und destilliertem Wasser gewaschen, um ein Verschleppen zu grober Partikel in den nächsten Poliergang zu vermeiden. Abschließend wurde die Probe im Ultraschallbad in Ethanol von letzten Poliermittelspuren gesäubert. Nach dem Einbau in die UHV-Apparatur und dem anschließenden Ausheizen wurden die Kristalle mehrfach mit Argon bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 800 K - im Falle der (551)-Oberfläche - beziehungsweise 600 K - im Falle der (760)-Oberfläche - gesputtert, bis mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie keine Verunreinigungen mehr zu erkennen waren. Zum Sputtern wurde der Rezipient bis zu einem Druck von  $1 \times 10^{-4}$  mbar beziehungsweise bei Direktinlaß des Argons an der Sputterkanone  $1 \times 10^{-5}$  mbar mit Argon gefüllt. Die Ionenkanone wurde mit einer Primärenergie von 550 V und einem Emissionsstrom von 10 mA betrieben. Die Oberfläche wurde im Ionenstrahl gedreht, so daß ein virtuelles Raster auf der Oberfläche mehrfach und bei verschiedenen Temperaturen abgefahren wurde.

Für die (760)-Oberfläche wurde beim Sputtern - vorsichtshalber - eine niedrigere Temperatur gewählt, weil bei höheren Temperaturen mit Oberflächenrekonstruktionen zu rechnen ist, wie rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Giesen [Gie97] an unterschiedlichen hochindizierten Kupferoberflächen gezeigt haben.

### 3.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgte mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Dies stellte sich als nicht trivial und wesentlich anders als bei den bisher untersuchten gestuften Oberflächen mit (111)-Terrassen dar.

Das gängige Verfahren zur Charakterisierung gestufter Oberflächen geht auf van Hove und Somorjai [vHo80] zurück. Dabei wird zunächst der Normalenvektor der Einheitszelle der angenommenen realen Oberfläche in Einheitsvektoren zerlegt und daraus dann ein Stufen- und ein Terrassenvektor konstruiert, die die Einheitszelle des Oberflächengitters aufspannen. Daraus kann schließlich das reziproke Gitter der Oberfläche gewonnen werden. Da im allgemeinen der Stufenvektor deutlich größer ist als der Terrassenvektor, der reziproke Stufenvektor also deutlich kleiner als der reziproke Terrassenvektor, ordnen sich die Punkte des reziproken Gitters relativ dicht gepackt auf weiter voneinander entfernten parallelen Reihen an.

Zur Charakterisierung der Oberfläche dieses Gitters ziehen van Hove und Somorjai dann das Verhältnis des Reihenabstandes  $a$  zum Punktabstand  $b$  in den Reihen heran. Diese betragen für die Kupfer-(551)-Oberfläche  $a/b = 3,57$  und für die Kupfer-(760)-Oberfläche  $a/b = 4,61$ .

Wegen der geringen Packungsdichte der Streuzentren im Oberflächengitter werden im LEED-Bild nicht alle Punkte des reziproken Gitters der Oberfläche abgebildet, sondern nur solche, die im Bereich eines Reflexes der dichtergepackten Terrassen liegen und von diesen quasi "beleuchtet" werden. Da die Terrassen senkrecht zu den Stufen nur wenig Streuzentren aufweisen, sind deren Reflexe in der entsprechenden Richtung verbreitert. Bei Veränderung der Primärenergie bewegen sich die Reflexe des Oberflächen- und des Terrassengitters im LEED-Bild relativ zu ihren

jeweiligen (00)-Reflexen, so daß sich deren Überlagerung energieabhängig verändert. Bei Oberflächen mit (111)-Terrassen führt dies zu dem bekannten energieabhängigen "Spotsplitting" [Ell68, Hen70a, Hen70b, Per71]. Ein Reflex des Oberflächengitters, der bei einer Energie als "Einzelspot" erscheint, weil er alleine in den Bereich eines Terrassenreflexes fällt, erscheint bei einer etwas anderen Primärenergie als "Doppelspot", weil auch ein Nachbarreflex mit "beleuchtet" wird. Aus dem "Spotsplitting" läßt sich in diesem Fall dann der Punktabstand  $b$  und damit das oben erläuterte  $a/b$ -Verhältnis zur Charakterisierung der Oberfläche ermitteln.

Bei den hier untersuchten Oberflächen konnte das beschriebene "Spotsplitting" nicht beobachtet werden. Woran das liegt, soll Abbildung 3-2 verdeutlichen. Sie zeigt das nach van Hove und Somorjai ermittelte reziproke Oberflächengitter der (551)- (a) und der (760)-Oberfläche (b) zusammen mit dem der dazugehörigen (110)-Terrassen. Berücksichtigt man, daß die Terrassenreflexe in der Richtung senkrecht zu den Stufen, also in Richtung der kurzen Kanten der Terrassenelementarzellen verbreitert sind, erkennt man aus den Abbildungen, daß es nirgends zu einer Überlagerung von Reflexen des Terrassengitters mit dem der Oberfläche kommt.

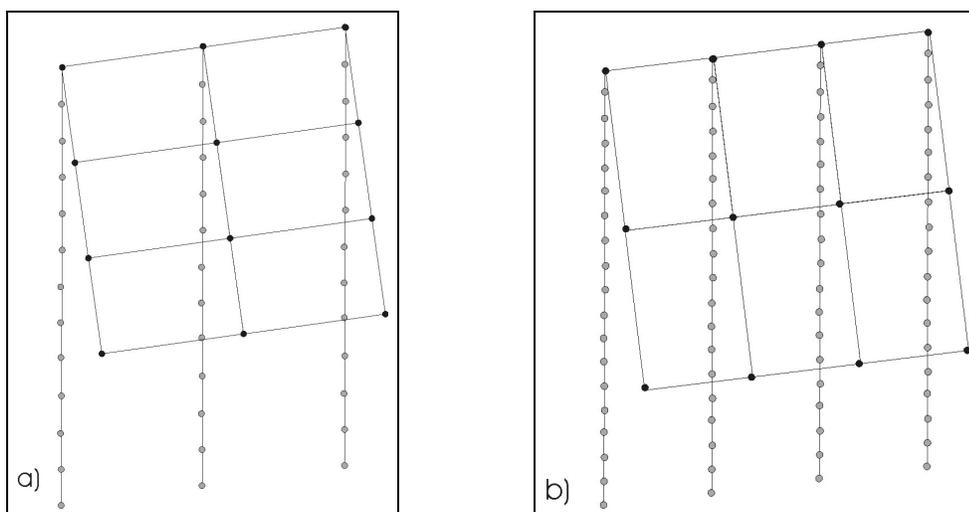


Abbildung 3-2: Reziproke Gitter der untersuchten Oberflächen, a) (551)-Oberfläche, b) (760)-Oberfläche. Die schwarzen Punkte stellen das reziproke Gitter der Terrasse und die grauen stellen das Gitter der gestuften Oberfläche dar.

Mit Hilfe von SARCH, einem Programmpaket zur Darstellung von Oberflächen am PC von Prof. Klaus Hermann aus Berlin, konnten die LEED-Bilder der beiden Oberflächen bei verschiedenen Primärenergien berechnet werden. Dies zeigt Abbildung 3-3. Die Intensität der Reflexe wurde dabei durch die Schwärzung der Punkte und zur zusätzlichen Verstärkung durch umgebende offene Kreise gekennzeichnet. Die offenen kleinen Kreise symbolisieren Reflexe der gestuften Oberflächen, die jedoch bei der gewählten Primärenergie nicht sichtbar sind.

Die Symmetrie der intensivsten Reflexe unterscheidet sich deutlich von der Symmetrie des engmaschigen Gitters aus Abbildung 3-2. Auch zeigt sich, daß keine Doppelreflexe auftreten.

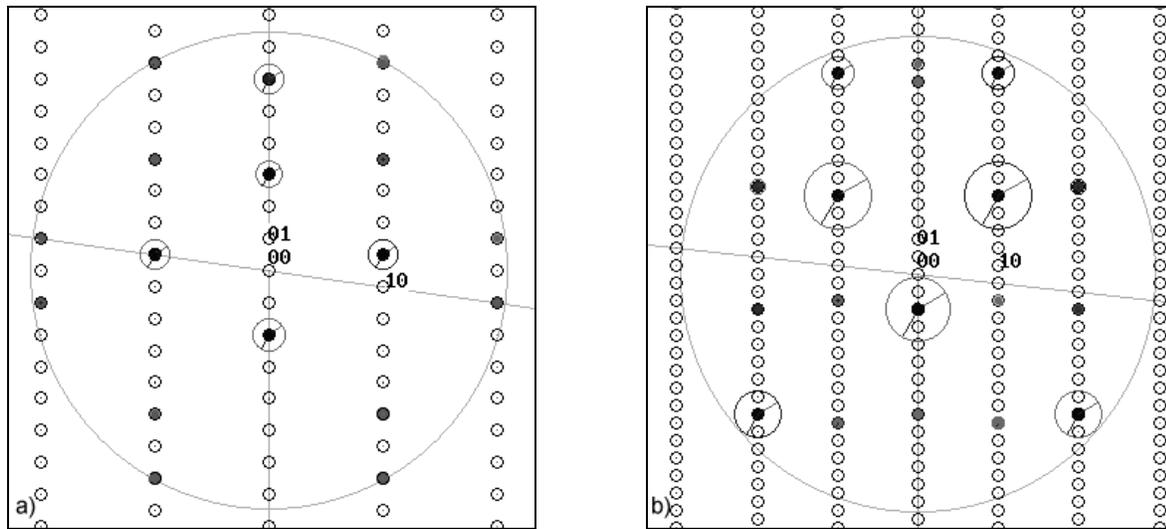


Abbildung 3-3: Mit SARCH berechnete LEED-Bilder der Oberflächen bei einer Primärenergie von 100 eV, a) (551)-Oberfläche, b) (760)-Oberfläche

Die mit LEED beobachteten Beugungsbilder zeigen eine ähnliche Symmetrie, wie sie auch die intensivsten Punkte der mit Hilfe von SARCH berechneten Bilder zeigen. So zeigt das LEED-Bild der (551)-Oberfläche gestreckte, unvollständige Sechsecke, während in dem der (760)-Oberfläche Rauten zu erkennen sind. Insbesondere bei höherer Primärenergie tendiert das Aussehen der LEED-Bilder beider Oberflächen erwartungsgemäß stark zu einer (110)-Oberfläche, da in diesem Fall der Volumenanteil einen stärkeren Einfluss hat.

Für einen detaillierten Vergleich zwischen den berechneten und den beobachteten Bildern sollen solche verglichen werden, die bei höherer Primärenergie beobachtet beziehungsweise berechnet worden sind. Denn die Sicht auf den LEED-Schirm ist durch den Kelvin-Schwinger und den Probenhalter stark verstellt, so daß bei einer größeren Anzahl von sichtbaren Reflexen eine Übereinstimmung besser festgestellt werden kann.

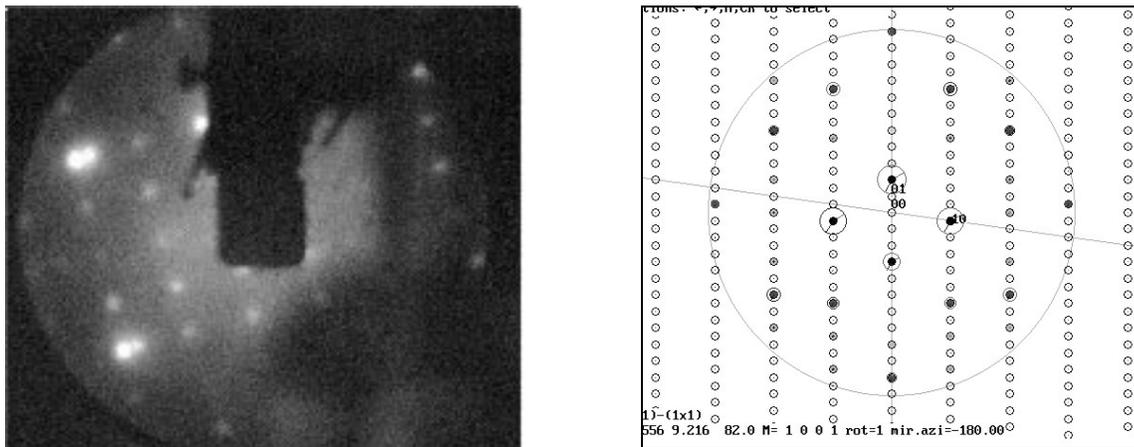


Abbildung 3-4: Beobachtetes LEED-Bild und Ergebnis der entsprechenden SARCH-Berechnung der (551)-Oberfläche bei 222 eV. Dabei konnte das Ergebnis der SARCH-Berechnung auch durch Drehen nicht mit dem LEED-Bild zur Deckung gebracht werden.

Der detaillierte Vergleich der berechneten mit den beobachteten Beugungsbildern für die (551)-Oberfläche - siehe Abbildung 3-4 - zeigt Diskrepanzen in den Intensitäten der Reflexe.

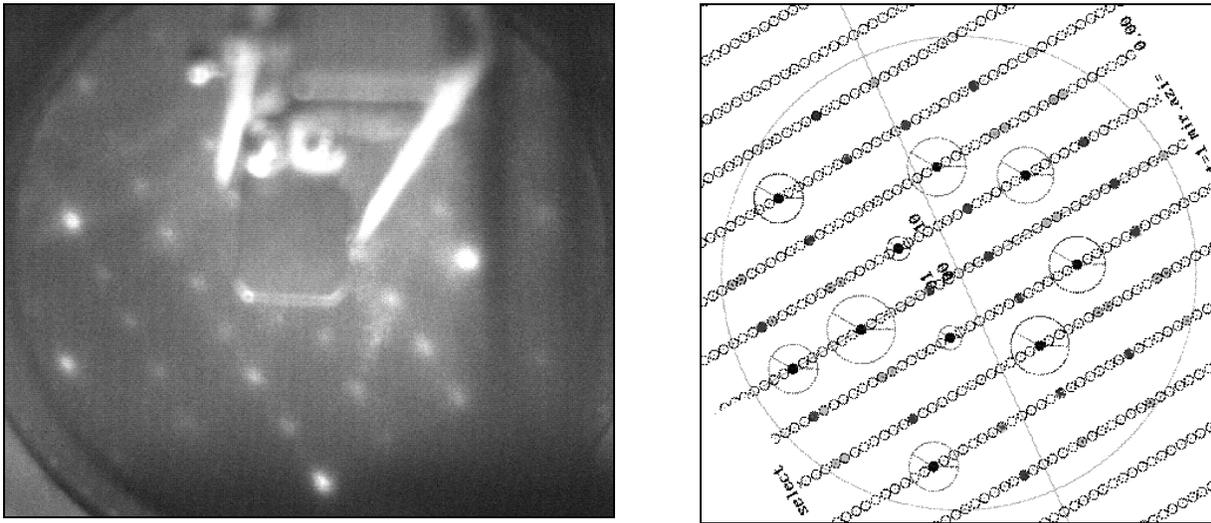


Abbildung 3-5: Beobachtetes LEED-Bild und Ergebnis der entsprechenden SARCH-Berechnung der (760)-Oberfläche bei 240 eV, dabei wurde das Ergebnis der SARCH-Berechnung durch Drehen um  $120^\circ$  mit dem LEED-Bild zur Deckung gebracht.

Der detaillierte Vergleich der berechneten mit den beobachteten Beugungsbildern für die (760)-Oberfläche hingegen - siehe Abbildung 3-5 - zeigt nur geringe Intensitätsunterschiede, so daß hier eine relativ gute Übereinstimmung gefunden wird.

Leider konnten aus den beobachteten LEED-Bildern der beiden Oberflächen nicht die Abstände bestimmt werden, die nach van Hove nötig sind, um die Miller-Indices der Oberfläche zu ermitteln. Ein eindeutiger Beweis für die angenommene Struktur der Oberflächen konnte daher nicht erbracht werden.



## 4 Untersuchungen mit Wasserstoff

Da Wasserstoff für die Reinigung der Oberfläche bei Kontamination mit Sauerstoff benutzt werden sollte, soll hier genauer auf die Wechselwirkung der Oberfläche mit Wasserstoff eingegangen werden.

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Kupfer-Aufdampfschichten auf unterschiedlichen Materialien. Alexander et al. [Ale72] bestimmten eine Erhöhung der Austrittsarbeit und stellten die Hypothese auf, daß auf Facetten in [111]-Orientierung kein Wasserstoff chemisorbiert. In mehreren Arbeiten wurde die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Kupferoberflächen mittels Molekularstrahlexperimenten untersucht - z. B. [Bal74a,Bal74b,Ang89,Hay91]. Dabei ergaben sich für die verschiedenen Kristallorientierungen unterschiedliche Haftkoeffizienten. Einen Überblick über die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metalloberflächen gibt Christmann [Chr88].

Im folgenden sollen auszugsweise die Ergebnisse der Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Kupfereinkristalloberflächen dargestellt werden. Die Auswahl der hier vorgestellten Untersuchungen erfolgte dabei im Hinblick auf den Vergleich mit den eigenen.

Nach der Adsorption von Wasserstoff zeigt sich im LEED-Bild auf einer (110)-Kupferoberfläche eine (1×2)- und bei weiterer Belegung eine (1×3)-Struktur. Dies wird mit einer missing-row-Rekonstruktion der Oberfläche erklärt [Eng92, Roh92].

Die Bestimmung der Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Wasserstoff führt auf Oberflächen unterschiedlicher Orientierungen zu höchst unterschiedlichen Ergebnissen. So fanden Pritchard et al. [Pri75] für die (111)- und die (110)-Oberfläche jeweils eine Erniedrigung der Austrittsarbeit und für die (211)-, (311)- sowie die (755)-Oberfläche eine Erhöhung der Austrittsarbeit. Auf der (100)-Oberfläche ergab sich insgesamt nur eine geringe Austrittsarbeitserhöhung. Nach Rohwerder [Roh92] folgt bei der Adsorption von Wasserstoff auf der ungestuften (110)-Oberfläche einem anfänglichen Anstieg der Austrittsarbeit bei Belegungen über 25 L ein Abfall, der insgesamt zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit führt. Die Austrittsarbeitserniedrigung ist mit einer (1×3)-Rekonstruktion der Oberfläche verbunden, die bei Aufheizen der Oberfläche reversibel ist.

Das Wasserstoff-Thermodesorptionsspektrum der (110)-Oberfläche zeigt ein scharfes Maximum bei der Temperatur von 323 K, bei der die Rekonstruktion reversibel ist [Roh92]. Anger et al. [Ang89] haben ebenfalls scharfe Desorptionsmaxima im Temperaturbereich von 300 K gefunden und daraus Desorptionsenergien im Bereich von 80 kJ/mol ermittelt. Sie bemerken, daß aus der Form der Thermodesorptionsspektren auf eine attraktive Wechselwirkung der Wasserstoffatome oder eine autokatalytische Rekonstruktion bei der Desorption geschlossen werden kann. Pritchard et al. [Pri75] bestimmten für die (311)-Oberfläche eine bedeckungsabhängige Bindungsenergie im Bereich von 38,5 bis 40,5 kJ/mol für die Wasserstoffatome, dies steht in Übereinstimmung mit den auf den glatten Oberflächen für die Desorption von Wasserstoffmolekülen gefundenen Energien.

Bei den bisher erwähnten Arbeiten ist der Wasserstoff durch thermische Aktivierung dissoziiert worden. Darauf ist in dieser Arbeit verzichtet worden, trotzdem konnten Wechselwirkungen auch mit dem nicht oder nur wenig aktivierten Wasserstoff nachgewiesen werden.

Der Dissoziationsgrad von Wasserstoff steigt mit der Temperatur und sinkt mit steigendem Druck. Bei einem Wasserstoffdruck im Bereich von  $10^{-7}$  mbar liegen bei einer Temperatur von 1300 K 80 %, bei einer Temperatur von 1100 K weniger als 20 % des Wasserstoffs dissoziiert vor [Roh92]. Engel [Eng92] nimmt an, daß auch bei einer Aktivierung des Wasserstoffs durch Überleiten über eine heiße Wolfram-Wendel nur ein Bruchteil der Wasserstoff-Moleküle prädissoziiert auf die Oberfläche trifft. Der größere Teil befände sich nur im ersten angeregten Zustand und dissoziiere erst bei der Adsorption auf der Oberfläche.

Unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen (Raumtemperatur, Adsorptionsdruck von  $10^{-7}$  mbar) ist der Dissoziationsgrad von Wasserstoff also vernachlässigbar klein und eine Aktivierung ist auszuschließen, da der Wasserstoff bei den hier durchgeführten Untersuchungen in molekularer Form direkt aus der Druckdose über ein Dosierventil in den Rezipienten eingelassen wird.

Alle mit dem Ionisationsmanometer gemessenen Druckwerte für die Dosierung von Wasserstoff mussten aufgrund der niedrigeren Ionisationswahrscheinlichkeit des Wasserstoffs gegenüber Stickstoff, für den das Ionisationsmanometer kalibriert ist, noch korrigiert werden. Der gemessene Druck  $p_M$  ist niedriger als der wahre Partialdruck des Wasserstoffs  $p_H$  [Bal87]:

$$p_M = 0,44 \cdot p_H$$

Die Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer gestuften Kupferoberfläche wurden an der Oberfläche mit der nominellen Orientierung [551] durchgeführt. Die Belegung der Probe erfolgte bei offenem Eckventil zur Turbomolekularpumpe und ausgeschalteten Ionenzerstäuberpumpen. Der Restgasdruck lag bei diesen Messungen daher im Bereich von  $10^{-9}$  mbar. Das Ionisationsmanometer war während der Dosierungen angeschaltet.

### 4.1 Änderung der Austrittsarbeit

Bei einer Proben temperatur von 100 K wurde zunächst die Änderung der Austrittsarbeit während der Belegung der Oberfläche mit 70 L Wasserstoff gemessen. Hierbei ergab sich eine Austrittsarbeitserhöhung um 115 meV. Da anhand der Meßergebnisse nicht genau geklärt werden konnte, ob in diesem Experiment der Prozeß der Austrittsarbetsänderung bereits im wesentlichen abgeschlossen war, wurde die Messung bei erheblich höherer Dosierung wiederholt, nach dem die Probe auf 800 K aufgeheizt und wieder auf 100 K abgekühlt worden war. Dabei stieg die Austrittsarbeit bis zu einer Belegung von 1025 L Wasserstoff um nahezu 400 meV an, wie Abbildung 4-1 zeigt. Obwohl auch hier noch nicht mit Sicherheit zu erkennen war, ob die Austrittsarbeit bereits einen Endwert erreicht hatte, wurden keine Messungen mit höherer Belegung durchgeführt, um die Abpumpzeit nach der Messung gering zu halten und den Restgasdruck während der Dosierung nicht zu weit ansteigen zu lassen. Wie später noch diskutiert wird, führte nämlich eine zu lange Wasserstoffdosierung zu einer merklichen Kohlenmonoxidadsorption aus dem Restgas.

Bei weiteren Meßreihen der beschriebenen Art zeigte sich, daß der jeweilige Austrittsarbetsanstieg bei aufeinanderfolgenden Messungen innerhalb einer Reihe immer kleiner wird und der insgesamt im Verlauf einer Reihe erreichte Anstieg einem Wert von 1350 ( $\pm 50$ ) meV zustrebt.

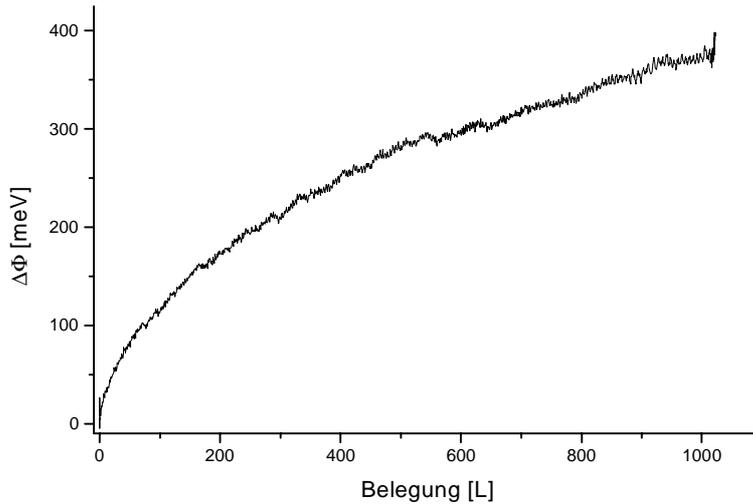


Abbildung 4-1: Änderung der Austrittsarbeit während der Dosierung von 1025 L Wasserstoff bei 100 K

Bei der Erhöhung der Temperatur der Oberfläche auf bis zu 800 K nach der Dosierung von Wasserstoff zeigt sich ein weiterer Anstieg in der Austrittsarbeit. Die in Abbildung 4-2 dargestellte Messung schließt nicht direkt an die in Abbildung 4-1 dargestellte an, sondern stellt den Verlauf der Austrittsarbeit beim Aufheizen der Oberfläche nach bereits einmalig erfolgtem Dosieren und Aufheizen und nochmaliger Dosierung dar. Die Austrittsarbeit steigt im Bereich von 325 K um 100 meV. Dieser charakteristische Anstieg zeigt sich bei jedem Aufheizen der Oberfläche nach einer Dosierung von Wasserstoff. Bei 400 K ist der Anstieg abgeschlossen.

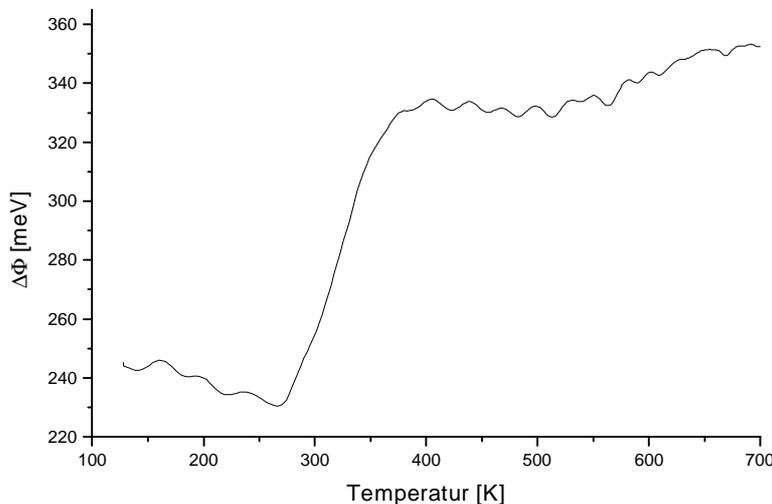


Abbildung 4-2: Änderung der Austrittsarbeit beim Aufheizen der Oberfläche

In Abbildung 4-3 ist der Austrittsarbeitsverlauf wiedergegeben, der nach einer Reihe von Dosierungs- und Aufheizvorgängen beim Aufheizen nach der Dosierung von Wasserstoff gemessen wurde. Hier erfolgt der Anstieg in zwei Schritten um jeweils 230 meV. Im gleichzeitig gemessenen Druckverlauf zeigt sich bei etwa 200 K das für Kohlenmonoxid typische Desorptionsmaximum. Der erste Anstieg der Austrittsarbeit kann also auf die Desorption von Kohlenmonoxid zurückgeführt werden, das während der Wasserstoffbelegung aus dem Restgas mit auf der Oberfläche adsorbiert ist. Auf den Einfluß der Restgasadsorption wird in Kapitel 4.2

noch näher eingegangen werden. Damit ist allein der zweite Austrittsarbetsanstieg, der genau wie der Anstieg in Abbildung 4-2 in einem Temperaturbereich um 325 K erfolgt, von der Wechselwirkung mit Wasserstoff induziert. Während der verschiedenen Meßreihen wurden für diesen Anstieg Werte zwischen 50 und 250 meV gemessen.

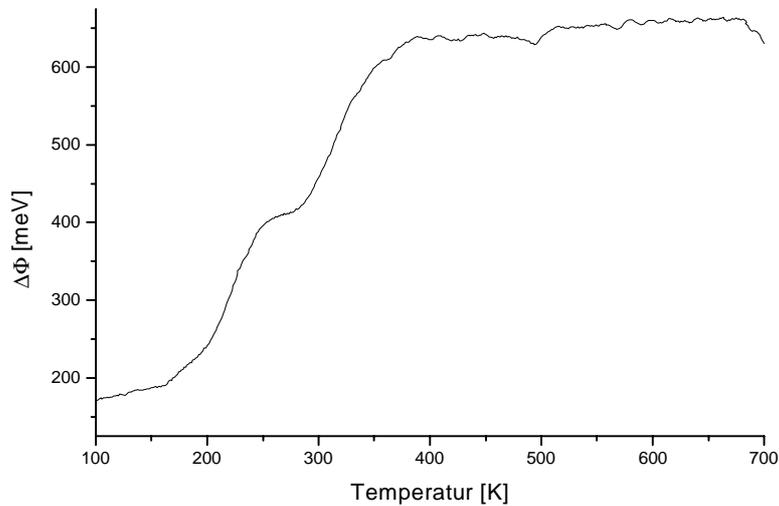


Abbildung 4-3: Änderung der Austrittsarbeit beim Aufheizen der Oberfläche nach mehrmaligen Belegungs- und Aufheizvorgängen

Die Abbildung 4-4 zeigt den Verlauf der Austrittsarbetsänderung während der Wasserstoffdosierung bei Raumtemperatur. Er ähnelt dem bei 100 K gemessenen Verlauf, erreicht aber bei 1025 L mit 120 meV nur einen Wert, der deutlich unter dem bei 100 K erreichten von etwa 400 meV liegt. Der gesamte Austrittsarbetsanstieg, der während einer Reihe von Dosierungs- und Aufheizexperimenten erzielt wurde, unterscheidet sich mit 1200 ( $\pm 50$ ) meV dagegen nicht sehr wesentlich von dem bei 100 K erreichten Wert von 1350 ( $\pm 50$ ) meV. Bei Raumtemperatur scheint die Wasserstoffdosierung offenbar ähnliche Prozesse auf der Oberfläche zu induzieren wie bei 100 K. Allerdings verlaufen diese bei der höheren Temperatur deutlich langsamer.

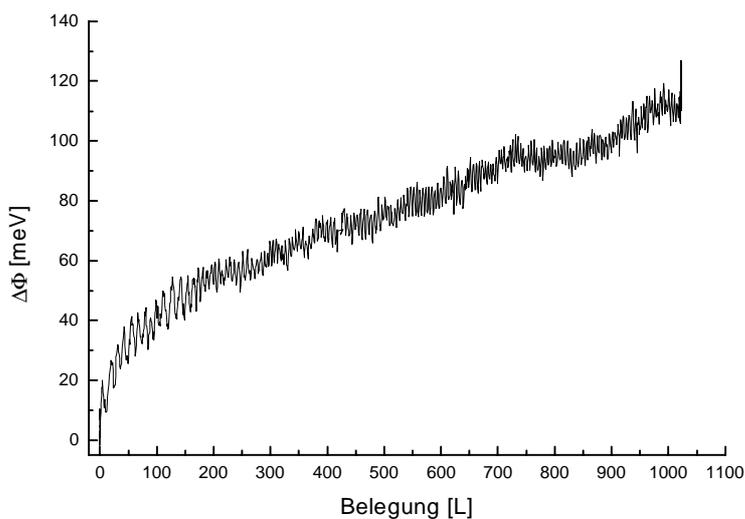


Abbildung 4-4: Änderung der Austrittsarbeit bei Dosierung von Wasserstoff bei Raumtemperatur

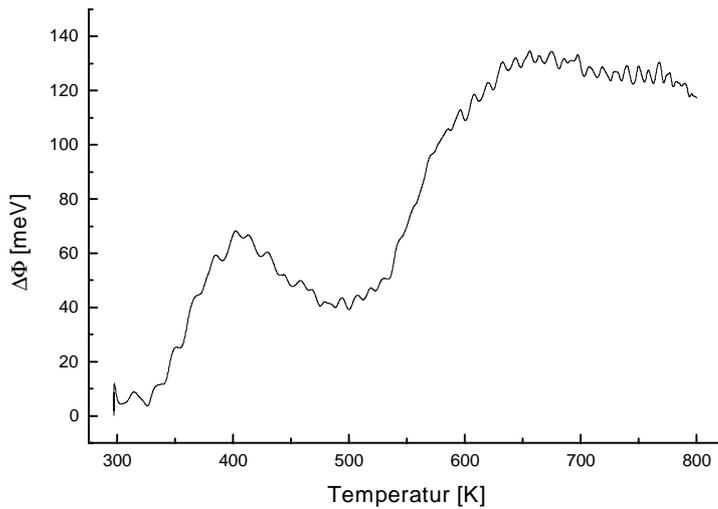


Abbildung 4-5: Änderung der Austrittsarbeit beim Aufheizen nach der Wasserstoffdosierung bei Raumtemperatur

Der Anstieg der Austrittsarbeit, der sich beim Aufheizen der Oberfläche nach der Wasserstoffdosierung bei Raumtemperatur ergab, ist in der Abbildung 4-5 wiedergegeben. Auch hier zeigt sich ein Anstieg zwischen 300 und 400 K, der allerdings mit etwa 65 meV recht klein ausfällt. Ihm folgt - nach einem leichten Abfall zwischen 400 und 500 K - ein weiterer Anstieg um fast 100 meV zwischen 550 und 600 K. Da bei Raumtemperatur nicht mit einer Kohlenmonoxidadsorption aus dem Restgas zu rechnen ist, kann davon ausgegangen werden, daß der gesamte Anstieg um etwa 130 meV von der Wechselwirkung der Oberfläche mit Wasserstoff verursacht wurde.

## 4.2 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen

Für die Thermodesorptionssuntersuchungen wurde die Probe nach der Messung der Austrittsarbeit während der Wasserstoffdosierung bei 100 K vor der Quadrupolmassenspektrometer-Kammer positioniert und bis 800 K aufgeheizt. Dabei wurde das massenspektrometrische Signal bei  $m/e = 2$  und der Gesamtdruck in der Kammer aufgenommen. Im Massenspektrometer zeigte sich dabei kein Meßsignal, das den Pegel des Rauschens überstieg. Nur im Gesamtdruckspektrum erschien im Bereich der Kohlenmonoxidadsorption ein undifferenziertes Maximum, das in einer Reihe von Dosierungs- und Aufheizexperimenten, bei denen die Wasserstoffdosierung bis zu 1025 L betrug, an Intensität stetig zunahm.

Da sich bei den Thermodesorptionsexperimenten nur Zustände gezeigt haben, die von aus dem Restgas adsorbiertem Kohlenmonoxid stammen, soll im folgenden näher auf den Einfluß des Restgases eingegangen werden.

Fremerey [Fre99] hat die Zusammensetzung des Restgases in UHV-Apparaturen untersucht. Der Hauptbestandteil des Restgases ist Wasserstoff, der im Stahl der Apparatur gelöst war. Außerdem enthält es an den Glühkathoden entstandenes Kohlenmonoxid, Methan und Kohlendioxid. Nach Dosierung von Wasserstoff, während der die Ionenzerstäuberpumpe vom System abgetrennt worden war, hat Fremerey mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers die Hauptbestandteile des Restgases beobachtet. Nach dem Abpumpen des Wasserstoffs zeigten sich erhöhte Intensitäten des Kohlenmonoxid- und des Methan-Signals. Wasser wurde

nur in unbedeutender Menge detektiert. Auch die Dosierung von Edelgasen führt zu einer Erhöhung des Kohlenmonoxid-Gehaltes im Restgas.

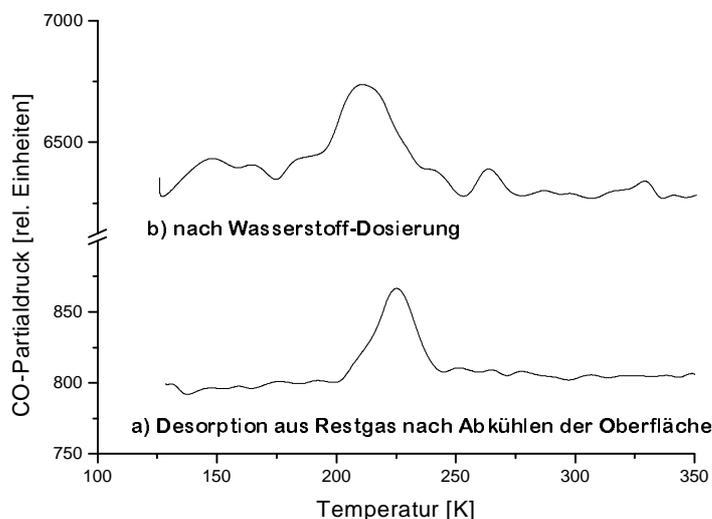


Abbildung 4-6: Verlauf des Kohlenmonoxid-Partialdruck bei Aufheizen der Oberfläche, Herkunft des Adsorbats a) nur aus dem Restgas, b) nach Dosierung von Wasserstoff

Im Folgenden werden Experimente beschrieben, die Aufschlüsse über den Einfluß der Restgasadsorption auf die in unserem Meßsystem durchgeführten Untersuchungen geben sollten. In Abbildung 4-6 ist jeweils der Verlauf des mit dem Quadrupolmassenspektrometer gemessenen Kohlenmonoxidpartialdrucks während des Aufheizens der Oberfläche wiedergegeben. Die Kurve a zeigt die Desorption des Kohlenmonoxids, das während des über halbstündigen Abkühlens der Probe auf etwa 100 K aus dem Restgas adsorbiert ist. Die Kurve b wurde gemessen, nachdem bei einer Proben temperatur von 100 K Wasserstoff bei einem Druck von  $1,5 \times 10^{-6}$  mbar 15 Minuten lang dosiert worden war. Ein Vergleich der beiden Thermodesorptionsspektren der Abbildung 4-6 ergibt, daß der Partialdruck des Kohlenmonoxids nach der Wasserstoffdosierung - Kurve b - etwa achtmal so hoch war wie vorher - Kurve a. Eine Auswertung der Flächen unter den beiden Desorptionsmaxima zeigt weiter, daß während der Wasserstoffdosierung etwa 16 mal soviel Kohlenmonoxid adsorbiert ist wie während des Abkühlens. Der Gesamtdruck im Rezipienten ist durch die Wasserstoffdosierung dabei um das 750-fache angestiegen. Dies zeigt, daß der Gehalt an Kohlenmonoxid also nicht im selben Maße wie der Druck im Rezipienten ansteigt, aber bei den benutzten Belegungen auch nicht vernachlässigt werden kann.

### 4.3 LEED-Untersuchungen

Die Oberfläche wurde auf 100 K abgekühlt und mit 230 L Wasserstoff belegt. Dabei zeigte sich ein gegenüber der reinen Oberfläche verändertes LEED-Bild, das zusätzliche Reflexe einer rechteckigen Struktur zeigte. Die Intensität dieser Reflexe war jedoch so schwach, daß eine Dokumentation mittels Fotografie oder CCD-Kamera nicht möglich gewesen ist. Zusätzlich verschwand die Intensität einzelner Spots in Abhängigkeit von der Primärenergie vollständig, so daß es kaum möglich ist, aus dem Ausschnitt der sichtbaren LEED-Reflexe auf die reale Oberflächenstruktur zu schließen. Da die beobachteten Reflexe nur eine sehr geringe Intensität zeigten und mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Methoden keine eindeutige Interpretation

der Veränderungen im LEED-Bild möglich war, wurde auf eine genauere Untersuchung verzichtet. Nach der üblichen Sputterroutine zeigte die Oberfläche wieder das gewohnte streifige LEED-Bild.

#### 4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Obwohl die geschilderten Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasserstoff mit der (551)-Kupferoberfläche ohne Wasserstoffaktivierung durchgeführt worden sind, zeigten sich bei der Wasserstoffdosierung doch deutliche Veränderungen der Oberfläche. Die Dosierung von molekularem Wasserstoff hat zu einem Anstieg der Austrittsarbeit geführt, der sich beim anschließenden Aufheizen der Probe fortsetzte und insgesamt 1000 meV betrug. Bei den LEED-Experimenten konnte beobachtet werden, daß die Wasserstoffdosierung zur Ausbildung zusätzlicher Reflexe führt. Thermodesorptionsuntersuchungen ergaben allerdings keinen Hinweis auf eine Wasserstoffadsorption auf der Oberfläche.

Die Annahme, daß die Wechselwirkung mit Wasserstoff zu einer - zumindest teilweisen - Rekonstruktion der Oberfläche geführt hat, erscheint die plausibelste Erklärung für die beobachteten Effekte, auch wenn die verwendeten Methoden dafür keinen direkten Nachweis ermöglichen. Diese Rekonstruktion könnte dadurch ausgelöst worden sein, daß kleine, mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie nicht mehr nachweisbare Verunreinigungen durch Reaktion mit dem dosierten Wasserstoff aus der Oberfläche entfernt worden sind. Jedenfalls ist bekannt, daß Stufen durch Verunreinigungen stabilisiert werden können [Spi88], [Bön95]. Bei einer solchen Reaktion könnte auch eine Aktivierung des molekularen Wasserstoffs an den sehr rauhen Stufen der (551)-Oberfläche eine Rolle gespielt haben. Da die Veränderungen der Oberfläche bei 100 K schneller ablaufen als bei Raumtemperatur, ist anzunehmen, daß dieser Prozeß precursorkontrolliert verläuft.

Auf den (110)-Oberflächen kubisch flächenzentriert kristallisierender Metalle sind eine Vielzahl von Rekonstruktion vorausgesagt und beobachtet worden [u. a. Chr85, Sch91, Mor92, Con95, Hei96]. Die Modelle, mit denen die beobachteten Rekonstruktionen beschrieben werden, beinhalten dabei ein höchst unterschiedliches Maß an Umorientierung des Substrats. In einigen verschwinden ganze Atomreihen, in anderen verschieben sich diese nur aus ihrer Normallage. Ausgangspunkt für die beobachteten Rekonstruktionen scheinen in vielerlei Fällen Stufen zu sein.

Bei allen in der Literatur diskutierten (110)-Oberflächen ist die Rekonstruktion mit einer Austrittsarbeiterniedrigung verbunden, weil sie zu einer Verminderung der Korrugation der Oberfläche führt. Bei der (551)-Kupferoberfläche wurde hier ein umgekehrtes Verhalten beobachtet. Dies stützt die Vorstellung von einer möglicherweise partiellen Rekonstruktion, die zu einer Verminderung der Korrugation der Oberfläche führt. Ein weiterer Unterschied insbesondere zu den bekannten Rekonstruktionen auf (110)-Oberflächen besteht darin, daß die beobachtete Veränderung der (551)-Kupferoberfläche beim Aufheizen nicht vollständig reversibel ist, sondern noch weiter fortschreitet.

Aufgrund dieser Beobachtung wurde bei den weiteren Untersuchungen auf den Einsatz von Wasserstoff zur Probenreinigung verzichtet.



## 5 Untersuchungen mit Sauerstoff

Untersuchungen zur Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf gestuften und gekinkten Kupferoberflächen [Bön95, Pet01] haben gezeigt, daß dabei der Einfluß von adsorbiertem oder oberflächennahem Sauerstoff eine bedeutende Rolle spielt. Deshalb soll in dieser Arbeit versucht werden, die dabei dem Sauerstoff zuzuschreibenden Effekte isoliert zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind an der Kupferoberfläche mit der nominellen Orientierung (551) durchgeführt worden.

Aus der Vielzahl der Untersuchungen zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kupfer-Oberflächen sollen zunächst einige Ergebnisse dargestellt werden, die Auswahl erfolgte dabei im Hinblick auf den Vergleich mit den eigenen Ergebnissen.

Die Arbeiten zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kupfer-Oberflächen sind zahlreich und vielfältig [u.a. Rho50, Rho51], da der Prozeß der Sauerstoff-Adsorption eine große Rolle für den technisch bedeutenden Vorgang der Korrosion spielt. Das Adsorptionssystem wurde mittels LEED [Sim67, Ert67, Ous73, Wen81], Bestimmung der Austrittsenergieänderung [Del71, Ben78a, Ben80, Hof78] und elektronenspektroskopischen Methoden wie UPS und Auger-Elektronen-Spektroskopie [Ert71, Hab79a-c, Arm82, Ben78b, Ben82] untersucht.

Die Adsorption von Sauerstoff verläuft auf allen niedrigindizierten Kupfer-Oberflächen und auf Kupfer-Aufdampffilmen in drei aufeinanderfolgenden Phasen: Chemisorption, Inkorporation und Oxidwachstum.

Auf die Untersuchung der Sauerstoff-Adsorption auf der ungestuften Kupfer-(110)-Oberfläche soll im folgenden näher eingegangen werden.

In der ersten Phase, die einer Bedeckung bis zu einer halben Monolage entspricht, bildet sich auf der (110)-Oberfläche eine  $(2 \times 1)$ -Überstruktur aus. Die Adsorption des Sauerstoffs erfolgt precursor-kontrolliert [Gru85] und die Austrittsarbeit erhöht sich um einen von der Adsorptionstemperatur abhängigen Wert [Hab79b, Ben80, Wen81]. Habraken gibt dafür einen maximalen Wert von 370 meV bei 295 K beziehungsweise 420 meV bei 715 K an. Der Sauerstoff besetzt dabei auf der Kupferoberfläche nur den weit verbrückenden Platz [Bad91]. Die für die Ausbildung dieser Phase nötige Sauerstoffdosierung beträgt bei Raumtemperatur 20 bis 50 L [Zus93].

In der zweiten Phase der Adsorption von Sauerstoff zeigen sich im LEED zusätzliche Reflexe einer  $c(6 \times 2)$ -Überstruktur. Zur Ausbildung dieser Adsorptionsphase ist die gleiche Menge Sauerstoff auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche und Aufheizen der Oberfläche auf 300 bis 400 K nötig oder bei Raumtemperatur eine entsprechend dem geringeren Haftkoeffizienten von Sauerstoff höhere Dosierung von einigen tausend Langmuir [Zus93].

Bei der weiteren Belegung mit Sauerstoff verringert sich die Austrittsarbeit [Hab79b]. Die Größe der Änderung ist dabei abhängig von der Temperatur der Oberfläche. Diese Phase wird der Inkorporation von Sauerstoff-Atomen in oberflächennahe Plätze des Kupfergitters zugeschrieben. Benndorf [Ben82] beschreibt diesen Prozeß der Inkorporation in Übereinstimmung mit Hofmann et al. [Hof78] und Habraken et al. [Hab79c] als kooperative Sorption, die über Platzwechselfvorgänge abläuft. Die für diesen Prozeß bestimmte scheinbare Aktivierungsenergie beträgt 13 bis 18 kJ/mol. Habraken betrachtet die Dissoziation eines physisorbierten molekularen Precursorzustands dabei als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Die dritte Phase der Adsorption, die bei großen Belegungen der Oberfläche mit Sauerstoff auftritt, führt zur Ausbildung von Kupferoxid und ist durch eine weitere Erhöhung der Austrittsarbeit charakterisiert. Beim Aufheizen der Oberfläche tritt dabei auch eine deutliche Verfärbung der Oberfläche auf, die auf die Oxidbildung hinweist.

Die Adsorption von Sauerstoff bei tiefen Temperaturen führt auf der Kupfer-(100)-Oberfläche zu einem Zustand, der sich durch ein Desorptionsmaximum bei 330 K auszeichnet [Ben79, Ege79]. Mit der Existenz dieses Zustandes wird auch das Fehlen des Plateaus in den Intensitäten der Auger-Elektronen-Spektroskopie-Übergänge und in der Änderung der Austrittsarbeit bei weiterer Belegung mit Sauerstoff erklärt. Dieses ist bei der Adsorption bei 85 K im Gegensatz zu den Messungen während der Dosierungen bei Raumtemperatur nicht zu erkennen.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß Sauerstoff auf Kupfer-Oberflächen bei Adsorptionstemperaturen um 80 K molekular adsorbiert. Insgesamt können drei Spezies adsorbierten Sauerstoffs unterschieden werden: molekular gebundener Sauerstoff, schwach und stark gebundener atomarer Sauerstoff [Spi82a]. Ab einer Temperatur von 150 K liegt der Sauerstoff atomar vor [Pra90].

Aufgrund seiner thermodesorptionsspektroskopischen Untersuchungen unterscheidet Baberschke [Bab96] für die Adsorption von Sauerstoff auf der Kupfer-(100)-Oberfläche bei 15 K vier verschiedene Adsorptionszustände. Unter 44 K existiert ein physisorbiertes molekularer Zustand, bei Temperatur bis 100 K ein molekular chemisorbierter Zustand mit einer gestreckten O-O-Bindung. Diese beiden Adsorptionszustände bilden im Thermodesorptionsspektrum scharfe Desorptionsmaxima. Desweiteren unterscheidet er einen Vorzustand der atomaren Adsorption, bei dem die Oberfläche noch unrekonstruiert ist, und den bekannten Zustand der rekonstruierten Oberfläche bei hohen Belegungen mit Sauerstoff.

Aus Streu-Experimenten mit Ionen niedriger Energie bestimmen De Wit et al. als Adsorptionsplatz von Sauerstoff den Platz über dem Mittelpunkt zweier benachbarter Kupferatome in den [001]-Reihen [DeW79]. Dies ist von Lapujoulade et al. mittels Heliumstreu-Experimenten bestätigt worden [Lap82].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden die Dosierungen so gewählt, daß die Prozesse bei der Sauerstoff-Adsorption nicht über die zweite Phase hinausgehen. Eine Bildung von Kupferoxid sollte so vermieden werden, damit die anschließende Reinigung nicht zu aufwendig wurde.

### 5.1 Auger-Elektronen-Spektroskopische Untersuchungen

Da mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie auch quantitative Aussagen über das Adsorbat gemacht werden können, soll hiermit eine Kalibrierung des Sauerstoff-Anteils auf der Oberfläche erhalten werden. Diese Untersuchung soll auch dazu dienen, die Mengen des nach einigen Adsorptionsexperimenten auf der Oberfläche verbleibenden Sauerstoffs abschätzen zu können. Zur Quantifizierung wird dabei die peak-to-peak gemessene Intensität des Sauerstoff-Übergangs (KLL) bei 503 eV zu der des intensivsten Kupfer-Übergangs (LMM) bei 923 eV ins Verhältnis gesetzt.

Nach Abkühlen der Oberfläche auf 100 K ist Sauerstoff in Schritten von 1 bis 5 L bis zu einer Gesamtbelegung von 15 L dosiert worden. Bei den einzelnen Dosierschritten lagen die Dosierzeiten bei wenigen Minuten und die Dosierdrucke im Rezipienten im Bereich von  $10^{-8}$  mbar. Nach jeder Sauerstoffdosierung ist ein Auger-Elektronen-Spektrum der Oberfläche auf-

genommen worden. Die Abhängigkeit der Verhältnisse der Auger-Intensitäten von der Sauerstoffbelegung ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

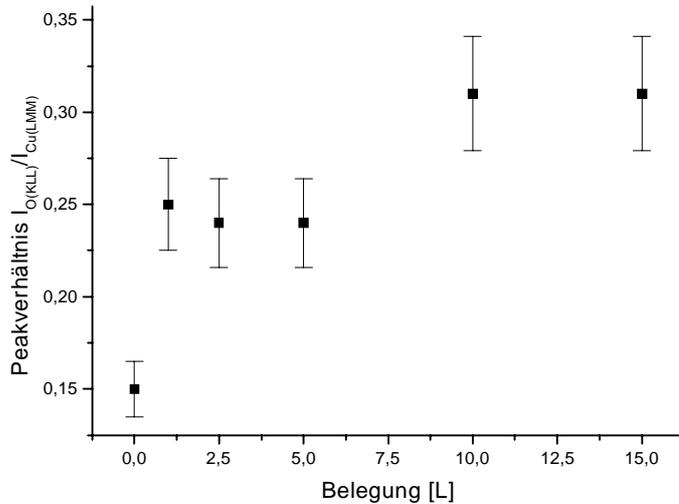


Abbildung 5-1: Abhängigkeit der Verhältnisse der Auger-Intensitäten von der Sauerstoffbelegung

Die Oberfläche zeigt hier bei 100 K schon vor der Sauerstoffbelegung ein deutliches Sauerstoffsignal, das vor dem Kühlen der Probe bei Raumtemperatur noch nicht nachzuweisen war. Bei Dosierung von Sauerstoff steigt das Verhältnis an und erreicht bei einer Dosierung von insgesamt 15 L Sauerstoff einen nahezu konstanten Wert von 0,35. Auch bei größeren Belegungen wurden keine erheblichen Abweichungen von diesem maximalen Wert bestimmt. In der Grafik ist die Fehlerbreite der Intensitätsmessung mit 10 % angegeben.

Der Einfluß der Temperatur auf die Intensität des Sauerstoff-Übergangs, der besonders beim Abkühlen der Oberfläche deutlich wird, soll durch stufenweises Abkühlen und Aufheizen der Oberfläche zwischen Raumtemperatur und 100 K genauer untersucht werden. Die Ergebnisse der Auger-Elektronen-Spektroskopie sind in Abbildung 5-2 dargestellt. Die Tendenz zu größeren Sauerstoff-Intensitäten bei tieferen Temperaturen wird dabei deutlich.

Für diese Untersuchung wurde die Oberfläche nicht zusätzlich mit Sauerstoff belegt. Die Belegung mit 15 L erfolgte bereits für vorhergehende Untersuchungen.

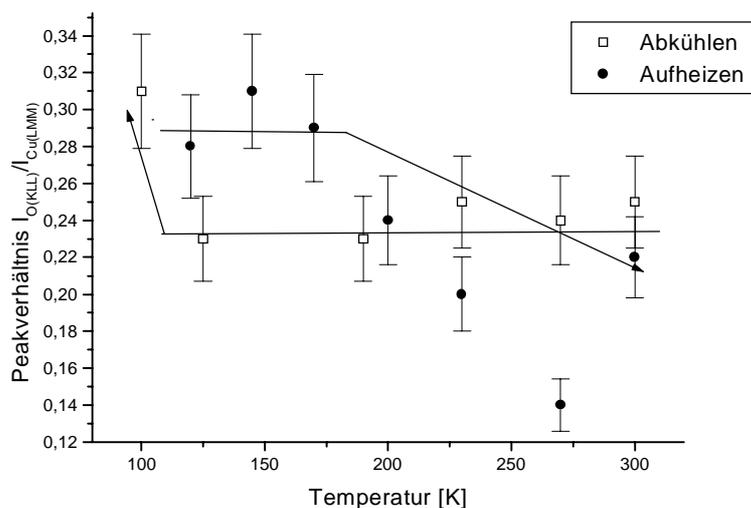


Abbildung 5-2: Abhängigkeit des Verhältnisses der Auger-Intensitäten von der Temperatur

Die Oberfläche ist von Raumtemperatur auf 100 K abgekühlt und anschließend wieder auf Raumtemperatur aufgeheizt worden. In unregelmäßigen Abständen ist jeweils ein Auger-Elektronen-Spektrum der Oberfläche aufgenommen worden. Es ist dabei nicht besonders auf das Einstellen eines thermischen Gleichgewichts geachtet worden.

## 5.2 LEED-Untersuchungen

Nach der Adsorption von 10 L Sauerstoff bei 100 K und kurzzeitigem Aufheizen auf 400 K zeigen sich zusätzliche Reflexe im LEED-Bild. Dabei treten je zwei äquidistante Reflexe zwischen den Grundgitterreflexen auf der kürzeren Seite der Elementarzelle des reziproken Gitters auf. In Abhängigkeit von der Primärenergie sind nicht immer alle Reflexe sichtbar. Es zeigt sich insbesondere in der Richtung, in der die zusätzlichen Reflexe auftreten, eine starke Verschmierung der Reflexe. Im Energiebereich von 125 bis 180 eV lassen sich um jeweils unterschiedliche Reflexe des Grundgitters die beiden zusätzlichen Reflexe erkennen.

Die Reflexe des LEED-Bildes lassen sich als Reflexe einer  $(1 \times 3)$ -Überstruktur deuten. Dieses verdeutlicht die Abbildung 5-3, in der eine Skizze des reziproken Gitters der  $(1 \times 3)$ -Überstruktur auf einer  $(110)$ -Oberfläche dem beobachteten LEED-Bild gegenüber gestellt ist.

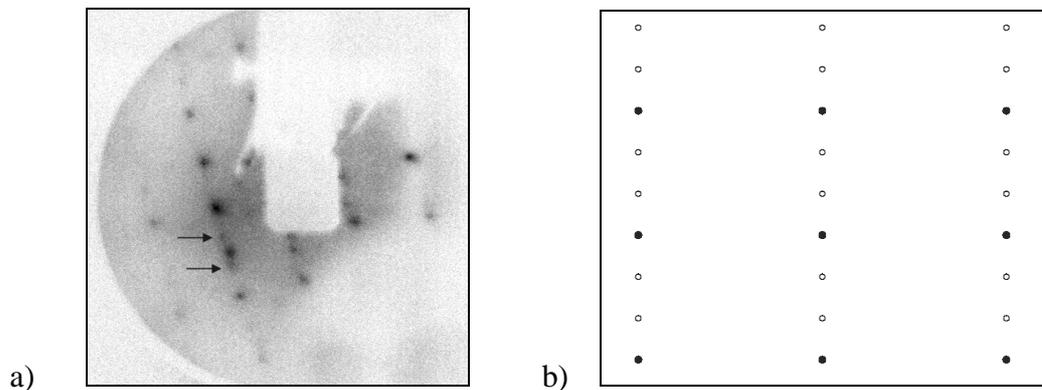


Abbildung 5-3: a) LEED-Bild der mit 10 L Sauerstoff bedeckten Kupfer-(551)-Oberfläche bei einer Primärenergie von 170 eV, die nach der Dosierung zusätzlich aufgetretenen Reflexe sind mit Pfeilen verdeutlicht, b) Reziprokes Gitter einer  $(1 \times 3)$ -Überstruktur auf einer ungestuften  $(110)$ -Oberfläche. Die zusätzlich aufgetretenen Reflexe sind durch offene Kreise dargestellt, die gefüllten Kreise stellen die Reflexe des unbelegten Oberfläche dar.

## 5.3 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen

Zur Aufnahme von Thermodesorptionsspektren wird die auf 100 K abgekühlte Oberfläche mit 5 bis 15 L Sauerstoff belegt und anschließend vor dem Quadrupolmassenspektrometer auf 800 K aufgeheizt. Dabei wird das Quadrupolmassenspektrometer-Signal bei  $m/e = 32$  und der Druck in der Nebenkammer in Abhängigkeit von der Temperatur der Oberfläche verfolgt.

Bei diesen Messungen zeigte sich im Quadrupolmassenspektrometer kein Signal, das aus dem Rauschpegel des Meßgerätes herausragt.

Dies deutet darauf hin, daß unter diesen Bedingungen kein molekularer Sauerstoff von der Oberfläche desorbiert.

Im Signal des Gesamtdrucks hingegen zeigen sich bei unterschiedlichen Temperaturen scharfe Maxima, die auf die Desorption von Kohlenmonoxid hinweisen. Die Maxima sind sehr klein, da es sich um Adsorption aus dem Restgas handelt. Die Maxima zeigen sich bei der ersten Messung bei 195 K, bei der zweiten bei 130 und 200 K und bei den weiteren Messungen bei

155 K. Hier machen sich also Veränderungen der Wechselwirkung des Kohlenmonoxids des Restgases mit der Oberfläche bemerkbar, auf die in Kapitel 6.2 näher eingegangen werden soll. Nach einzelnen Desorptionsmessungen aufgenommene Auger-Elektronen-Spektren zeigen eine nur geringe, im Rahmen der Meßgenauigkeit (10 %) liegende Abnahme der Intensität des Sauerstoff-Übergangs.

## 5.4 TPAI-Messungen

Bei TPAI-Messungen (Temperature Programmed Auger-Intensities) [Bön95] wird während des Aufheizens der Probe nach der Adsorption die Intensität eines Auger-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt, in dem ein fester Energiebereich des Auger-Elektronen-Spektrums laufend abgescannt wird. Aufgetragen wird die Intensität des Auger-Übergangs, also die peak-to-peak-Höhe des Auger-Signals des beobachteten Elements, in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur. Im Gegensatz zu den Thermodesorptionsmessungen mit Hilfe des Quadrupolmassenspektrometers kann hierbei die Intensität einer Spezies auf der Oberfläche beobachtet werden, von der nicht oder nicht vollständig bekannt ist, in welcher Form sie die Oberfläche bei Erhöhung der Temperatur verläßt.

Dieses Verfahren soll benutzt werden, um das Verhalten des Sauerstoffs auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur genauer zu beobachten.

Beim Erwärmen der auf 100 K abgekühlten und mit 15 L Sauerstoff vorbelegten Probe auf 850 K ist der Energiebereich des Sauerstoff-Übergangs wiederholt abgescannt worden. Es zeigt sich bis zu einer Temperatur von 500 K nur eine geringe Abnahme der Intensität des Sauerstoff-Überganges. Ab Temperaturen von 500 K nimmt die Intensität des Sauerstoff-Signals deutlich ab. Ab einer Temperatur von 700 K zeigt sich eine erhebliche Abnahme um 25 % der anfänglichen Sauerstoff-Konzentration der Oberfläche. Für die Darstellung in Abbildung 5-4 sind die Intensitäten der Auger-Signale auf den höchsten Wert normiert worden.

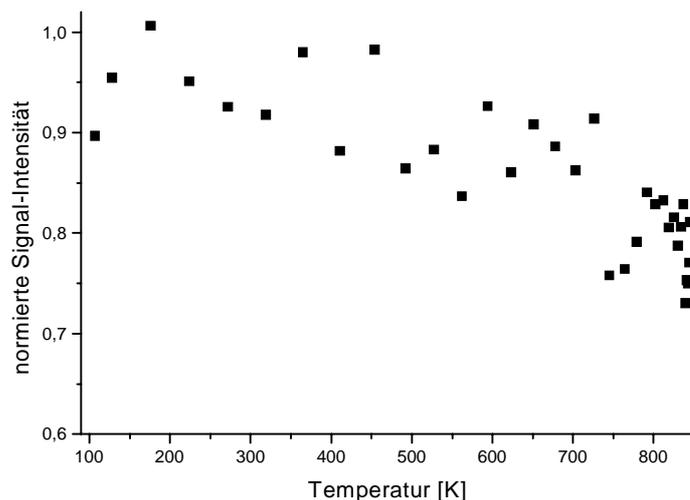


Abbildung 5-4: Sauerstoff-Auger-Signal in Abhängigkeit von der Temperatur beim Aufheizen der Probe nach 15 L Sauerstoffbelegung

## 5.5 Änderung der Austrittsarbeit

Die Oberfläche wurde bei 100 K mit 10 L Sauerstoff belegt und dabei die Änderung der Austrittsarbeit verfolgt. Anschließend wurde während des Aufheizens auf 800 K wiederum die Änderung der Austrittsarbeit und zusätzlich der Gesamtdruck im Rezipienten gemessen.

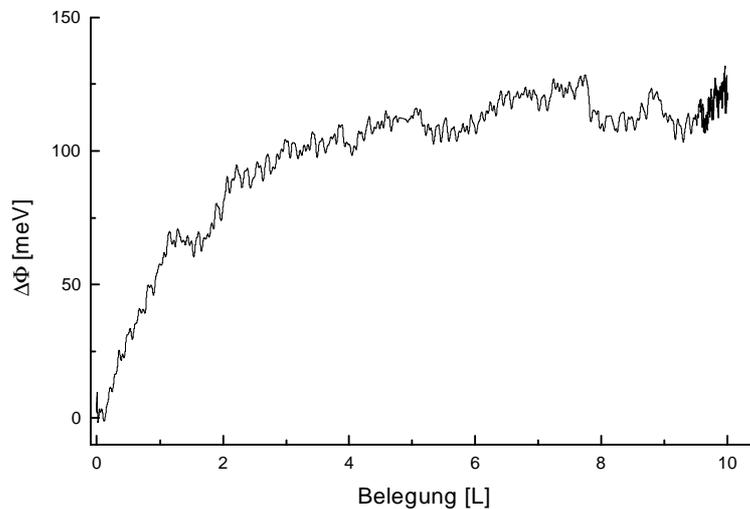


Abbildung 5-5: Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption von Sauerstoff

Die Adsorption von Sauerstoff führt zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit um 100 meV ( $\pm 20$  meV). Dies ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Die Austrittsarbeit scheint dabei einem Sättigungswert entgegenzustreben. Bei der gewählten relativ niedrigen Dosierung kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß der Anstieg sich bei höheren Belegungen noch langsam fortsetzen würde.

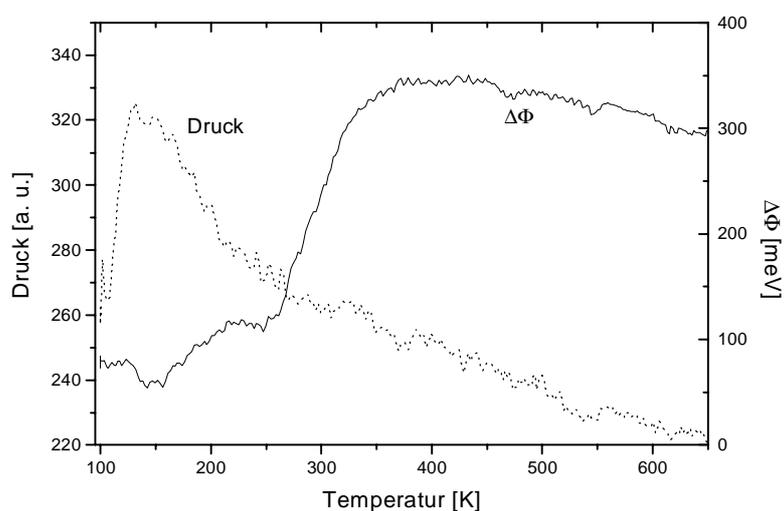


Abbildung 5-6: Änderung der Austrittsarbeit beim Aufheizen nach Sauerstoff-Adsorption

Das Aufheizen der Oberfläche führt zu einem weiteren Anstieg der Austrittsarbeit. Dabei setzt sich der Verlauf aus zwei Bereichen zusammen. Bei Temperaturen um 150 K zeigt sich ein Minimum im Verlauf der Austrittsarbeit, dessen Ausprägung bei verschiedenen Meßreihen sehr unterschiedlich ist. Bei dieser Temperatur kann im Gesamtdruckspektrum die

Desorption von aus dem Restgas adsorbiertem Kohlenmonoxid beobachtet werden. Bei allen Messungen deutlich ausgeprägt zeigt sich der Anstieg in der Austrittsarbeit beim weiteren Aufheizen der Oberfläche. Zwischen 250 K und 350 K steigt die Austrittsarbeit um 230 meV an. Im Spektrum des Gesamtdrucks ist jedoch in diesem Bereich keine korrespondierende Veränderung zu erkennen, wie die punktierte Kurve in Abbildung 5-6 zeigt. Diese Änderung muß daher von einer Veränderung der Oberflächenstruktur oder -zusammensetzung verursacht worden sein.

## 5.6 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Überprüfung der Reinheit der Oberfläche mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie hat sich gezeigt, daß eine bei Raumtemperatur rein erscheinende Oberfläche bei 100 K wieder Intensität im Sauerstoffübergang zeigt, wie Abbildung 5-1 zeigt und auch Petraki beobachtet hat [Pet01]. Die Triebkraft für die Migration des Sauerstoffs bei tieferen Temperaturen könnte sicherlich aus einer thermodynamisch bedingten Separation des Sauerstoffs aus dem Kristallgitter des Kupfers gewonnen werden.

Diese Überlegung setzt jedoch die Existenz von Sauerstoff im oberflächennahem Volumen des Kupferkristalls voraus. Der Nachweis der Existenz dieses sogenannten „subsurface“ Sauerstoffs ist Thema vieler Veröffentlichungen [Bal92,Hab79a-c]. Da die Methoden der Oberflächenchemie jedoch eine viel zu große Oberflächensensitivität besitzen, kann dieser Nachweis in der Regel nur indirekt erfolgen.

Balkenende et al. [Bal92] haben nach der dissoziativen Adsorption von mehreren tausend L Stickstoffoxid auf verschiedenen Kupfer-Oberflächen Sputterprofile der Oberflächen aufgenommen und anschließend subsurface Sauerstoff nachgewiesen. Damit ist aber noch nicht geklärt, ob diese Plätze vom Sauerstoff auch bei niedrigeren Sauerstoff-Dosierungen eingenommen werden und ob der Sauerstoff nicht beim Sputtervorgang in tiefere Regionen des Substrats eingeschleppt worden ist.

Beim Vergleich ihrer Untersuchungen für die Sauerstoff-Adsorption auf glatten und gestuften Kupfer-Oberflächen stellen Balkenende et al. keine Unterschiede bezüglich der Dissoziation von Sauerstoff fest.

Bloch et al. haben die Adsorption von Sauerstoff auf der Kupfer-(111)-Oberfläche bei Temperaturen von 300 bis 800 K untersucht und meinen die Existenz von oberflächennahem Sauerstoff mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie und second-harmonic generation (SHG) bewiesen zu haben, da sie mit SHG die drei oberen Lagen des Substrat untersuchen können [Blo91]. Für die Untersuchung der adsorbierten Menge Sauerstoff mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie räumen auch Bloch et al. ein, daß die Ergebnisse unterschiedlicher Arbeitsgruppen sich in einem weiten Bereich unterscheiden. Ihre Resultate für das Intensitätsverhältnis der Auger-Übergänge O(KLL) / Cu(LMM) befindet sich mit Werten bis 0,3 in guter Übereinstimmung mit den Werten dieser Arbeit. Einen deutlich unterschiedlichen Wert für das Intensitätsverhältnis hat hingegen Clendening mit 0,087 für die mit einer halben Monolage bedeckte Oberfläche gemessen [Cle89].

Habraken, der die Sauerstoff-Adsorption auf den niedrigindizierten Kupfer-Oberflächen untersucht hat [Hab79a-c], hat seine Augerelektronenspektroskopischen Untersuchungen mit Hilfe ellipsometrischer Messungen überprüft, da diese Methode eine größere Eindringtiefe besitzt. Da das Auger-Elektronen-Spektroskopie-Signal für die zweite Hälfte der halben Monolage weniger empfindlich auf die zunehmende Bedeckung mit Sauerstoff ist, diese aber mit Hilfe der Ellipsometrie von ihm detektiert wird, schließt Habraken, daß bei dieser Bedeckung bereits

Sauerstoffatome teilweise unter der obersten Schicht, aber noch im Bereich der Oberfläche, angeordnet sind.

Bloch et. al. gehen davon aus, daß auf der Oberfläche adsorbierter Sauerstoff bei Temperaturen um 600 K in tiefere Regionen unterhalb der Oberfläche wandert. Dies steht in guten Übereinstimmungen mit den in dieser Arbeit durchgeführten TPAI-Messungen (siehe Abbildung 5-4), bei denen ab Temperaturen von 500 K eine Abnahme der Intensität des Auger-Sauerstoff-Signals gefunden worden ist. Auch Gruzalski et al. detektieren mittels XPS eine Abnahme der Sauerstoff-Bedeckung ab einer Temperatur von 480 K [Gru85].

Die Existenz des oberflächennahen Sauerstoffs begründet sich aus dem Prozeß der Inkorporation. Dieser erste Schritt zur Oxidation des Kupferkristalls stellt einen Grenzbereich zwischen Oberflächen- und Volumeneffekten dar. Die Migrationsprozesse im Substrat beeinflussen das Verhalten an der Oberfläche, können jedoch mit den Methoden, mit denen die Prozesse an der Oberfläche untersucht werden, nicht vollständig erfaßt werden.

Bei den Bestimmungen der Austrittsenergieänderung bei der Adsorption von Sauerstoff auf der (551)-Oberfläche ist bei einer Belegung von 10 L ein Anstieg von maximal 120 meV gemessen worden. Bei aufeinanderfolgenden Messungen sind die erhaltenen Ergebnisse jedoch nur schlecht reproduzierbar.

Die maximal gemessene Änderung der Austrittsenergie ist damit niedriger als die bei vergleichbaren Adsorptionstemperaturen auf der ungestuften (110)-Oberfläche bestimmten Werte [Del71, Spi82a]. Dies ist aufgrund der geringeren Belegungen auch nicht verwunderlich.

Beim Aufheizen der Oberfläche nach der Sauerstoffadsorption zeigt die Austrittsenergie ein leichtes Minimum bei einer Temperatur von 150 K. Dieses Minimum wurde hier der Desorption von Kohlenmonoxid, das aus dem Restgas adsorbiert worden war, zugeschrieben. Es findet sich ebenfalls im Falle der ungestuften (110)-Oberfläche [Spi82a]. Spitzer et al. korrelieren das Minimum in der Austrittsenergieänderung jedoch mit dem Verschwinden der Bande des molekularen Sauerstoffs im UPS. Im Falle der Kupfer-(100)-Oberfläche ist dieses Minimum zusätzlich mit der Ausbildung der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur verbunden [Spi82b].

Da in dieser Arbeit keine schwingungsspektroskopischen Untersuchungen durchgeführt worden sind, kann hier nicht endgültig entschieden werden, ob das Minimum im Verlauf der Austrittsenergieänderung bei 150 K auf die Desorption von aus dem Restgas adsorbiertem Kohlenmonoxid oder auf die Dissoziation von molekularem Sauerstoff zurückzuführen ist. Denn die Ausprägung des Minimums ist sehr schwach und liegt außerdem in einem Temperaturbereich, in dem mit der Desorption von aus dem Restgas stammenden Kohlenmonoxid zu rechnen ist.

Beim weiteren Aufheizen der Oberfläche steigt die Austrittsenergie um ungefähr 200 meV an. Die Temperaturen, bei denen dieser Anstieg gefunden wird, variieren jedoch relativ stark zwischen 200 K für die ungestufte (100)- [Ben79] und (110)-Oberfläche [Spi82a] und 350 K für die hier untersuchte gestufte Oberfläche. Ein Aufheizen der Oberfläche führt nach Egert [Ege79] zu einer Inkorporation der Sauerstoffatome in das Gitter des Kupferkristalls und zu einer Diffusion des Sauerstoffs in das Volumen des Festkörpers. Auch das Aufheizen einer oxidierten Oberfläche führt zu einem Anstieg in der Austrittsenergie bei 380 K [Ben79].

Wenn der in der Änderung der Austrittsenergie beim Aufheizen der Oberfläche beobachtete Anstieg auf die Inkorporation der ab 150 K atomar vorliegenden Sauerstoffatome ins Volumen zurückzuführen ist, können die unterschiedlichen Temperaturbereiche, die dafür bestimmt worden sind, auf die jeweils sehr unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten zurückgeführt

werden. Sie betrug im Bereich von 100 bis 350 K bei Egert [Ege79] 1,10 K/s und in dieser Arbeit 4,25 K/s.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Egert [Ege79] kann im Thermodesorptionsspektrum der (551)-Oberfläche keine Desorption von Sauerstoff von der Oberfläche beobachtet werden. Dies steht jedoch in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten. So erhält Baberschke [Bab96] die gut zu detektierenden Zustände seiner Thermodesorptionsspektren bei Temperaturen unterhalb der hier verwendeten Adsorptionstemperatur.

Auf den niedrigindizierten Oberflächen können die Bereiche der Chemisorption und der Inkorporation deutlich voneinander unterschieden werden. Dies kann auf der gestuften Oberfläche so nicht bestätigt werden. Die Struktur der untersuchten Oberfläche mit ihren kurzen Terrassen und der daraus resultierenden Unregelmäßigkeit in der Elektronendichteverteilung zeigt eine hohe Defektdichte, was zu einer größeren Wechselwirkung der Plätze auf und unterhalb der Oberfläche führt. Sotto hat bei der Untersuchung sauerstoffinduzierter Rekonstruktionen auf der Kupfer-(100)-Oberfläche und deren vicinalen gestuften Oberflächen mittels LEED und Auger-Elektronen-Spektroskopie festgestellt, daß die Sauerstoffaufnahme umso schneller erfolgt, je größer die Stufendichte ist [Sot92]. Die Prozesse der Chemisorption und der Inkorporation sind daher im Vergleich zu ungestuften Oberflächen schon bei viel kleineren Belegungen ineinander verzahnt. Dies führt zu einer Veränderung der Adsorptionskinetik, da diese Prozesse mit unterschiedlichen Aktivierungen ablaufen, die nicht voneinander getrennt werden können. Für den Prozeß der Inkorporation ist möglicherweise aufgrund der vergrößerten Fehlstellendichte auf der gestuften Oberfläche eine geringere Aktivierung nötig als auf den ungestuften Oberflächen, da der Prozeß der Inkorporation über Zwischengitterplätze oder Fehlstellen verläuft.

Um ein Modell zur Erklärung der auf der gestuften Oberfläche beobachteten Überstruktur zu entwickeln, sollen zunächst die sich auf der ungestuften Oberfläche ausbildenden Überstrukturen,  $p(2 \times 1)$  und  $c(6 \times 2)$ , betrachtet werden. Auch wenn diese Strukturen auf der gestuften Oberfläche nicht gefunden werden konnten, sind von ihrer Diskussion Rückschlüsse auf die Entwicklung der Struktur auf der gestuften Oberfläche zu erwarten.

Die  $p(2 \times 1)$ -Überstruktur besteht aus Reihen von sich abwechselnden Kupfer- und Sauerstoff-Atomen entlang der [001]-Richtung der Oberfläche. Die Sauerstoffatome nehmen dabei vierfachverbrückende Plätze ein. Jede zweite Kupfer-Reihe in [001]-Richtung ist dabei nicht vorhanden [Fei90a, Jac90].

Die Struktur der  $c(6 \times 2)$ -Überstruktur besteht aus Doppelketten der auch bei der  $p(2 \times 1)$ -Überstruktur vorhandenen „added-rows“-Kupfer-Sauerstoff-Reihen entlang der [001]-Richtung, also der Gräben der (110)-Oberfläche. Außerdem ist oberhalb der „missing-rows“ ein Sechstel einer Kupfer-Monolage angeordnet, so daß sich in [001]-Richtung eine wellenförmige Kupfer-Sauerstoffkette über zwei Kupferlagen ergibt [Fei90b]. Die treibende Kraft für die Rekonstruktion ist die Ausbildung der Sauerstoff-Kupfer-Ketten entlang der [001]-Richtung. Die Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem Kupfer verstärkt sich bei einer Erniedrigung der Koordination des Kupfers. Dadurch wird die Energie, die für das Brechen von Kupfer-Bindungen nötig ist, überkompensiert. Die Sauerstoffatome besetzen in der  $c(6 \times 2)$ -Überstruktur dreifach verbrückende Plätze. Die Ausbildung und Besetzung solcher Plätze müßte demnach auch die Triebkraft für die Rekonstruktion der (551)-Oberfläche sein. Doch die  $c(6 \times 2)$ -Überstruktur hat eine sehr große Elementarzelle, so daß die Ausbildung auf einer gestuften Ober-

fläche mit kleiner Terrassenweite wie im Fall der untersuchten Oberfläche aus geometrischen Gründen nicht möglich erscheint.

Boulliard et. al. [Bou87] analysierten die Rekonstruktionen von gestuften Kupferoberflächen, die durch die Adsorption von Sauerstoff ausgelöst worden sind. Sie führten die Elementarzellen der rekonstruierten Oberflächen auf die Überstrukturzellen der ungestuften Oberfläche zurück. Das heißt, es entstehen bei einer Rekonstruktion solche Oberflächen, die aus einem ganzzahligen Vielfachen der Elementarzelle der Überstruktur zusammengesetzt sind. Dabei weisen sie darauf hin, daß die Symmetrie der Überstruktur auf den Stufen gebrochen wird, so daß aus der  $c(6 \times 2)$ - eine  $p(6 \times 2)$ -Überstruktur werden kann, wenn das zentrale Atom nicht vorhanden ist. Außerdem finden sie, daß die zweifache Periodizität entlang der  $[001]$ -Richtung aufgehoben wird, so daß im LEED eine  $p(3 \times 1)$ - oder  $p(6 \times 1)$ -Überstruktur zu erkennen ist.

Diese Überlegungen ließen also auf der gestuften Oberfläche eine  $(2 \times 1)$ - oder  $(3 \times 1)$ -Überstruktur erwarten. Im Gegensatz dazu ist jedoch auf der gestuften  $(551)$ -Oberfläche eine  $p(1 \times 3)$ -Überstruktur bestimmt worden, die eine gegenüber der von Boulliard et al. vorhergesagten um  $90^\circ$  gedrehte Elementarzelle aufweist.

Die Ausbildung einer im LEED beobachtbaren  $(1 \times 3)$ -Überstruktur einer  $(551)$ -Oberfläche ist relativ unwahrscheinlich, weil dies die Ausbildung einer kohärenten Struktur über die Terrassen hinweg voraussetzen würde

Die Projektion einer  $(1 \times 3)$ -Überstruktur auf die Terrasse ergibt eine Struktur, in der die Sauerstoffatome Plätze auf jedem dritten Kupferatom entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung besetzen. Diese Anordnung ist jedoch auf der untersuchten gestuften Oberfläche mit einer Terrassenweite, die dem Abstand des zweieinhalbfachen der Elementarzelle der ungestuften Oberfläche entspricht, rein geometrisch nicht vorstellbar. Erst nach einer Einheit von 15 Elementarzellen der ungestuften  $(110)$ -Oberfläche, entsprechend sechs Terrassen der gestuften Oberfläche, würden beide Gitter wieder übereinstimmen. Die Sauerstoffatome würden in dieser Struktur je zur Hälfte dreifach- und vierfach-verbrückende Plätze einnehmen. Die Anordnung dieser Überstruktur und die Struktur der  $(110)$ - und der  $(551)$ -Elementarzelle zum Vergleich sind in Abbildung 5-7 dargestellt.

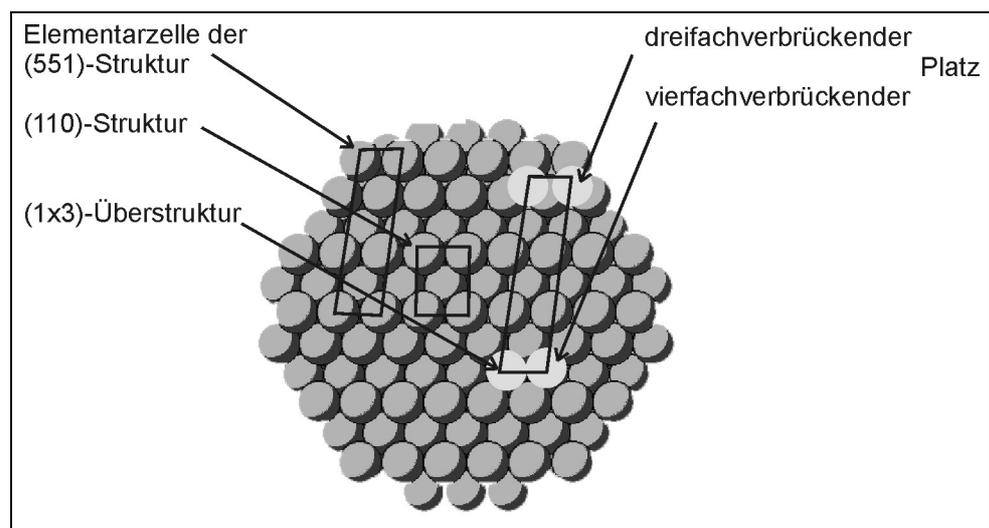


Abbildung 5-7: Hypothetische Anordnung der Sauerstoffatome auf der  $(551)$ -Oberfläche. Die Plätze für die Sauerstoffatome sind durch die hellen Kugeln symbolisiert

Auffallend ist dabei auch die daraus resultierende sehr geringe Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff-Atomen. Dies läßt nicht auf eine große Realitätsnähe dieses Modells schließen.

Das Ergebnis der LEED-Untersuchungen ist also ohne die Annahme der Rekonstruktion der Oberfläche nicht zu interpretieren. Für eine Rekonstruktion sprechen auch die Untersuchungen zur sauerstoffinduzierten Facettierung der Kupfer-(610)-Oberfläche von Knight et al. [Kni97], die zur Ausbildung von (410)- und (100)-Facetten führt. Das resultierende LEED-Bild ähnelt sehr dem in dieser Arbeit erhaltenen, obwohl die Rekonstruktion von einer ganz anderen Oberfläche ausgegangen ist.

Für die Möglichkeit einer Rekonstruktion spricht auch, daß Simmons [Sim67] aus bei niedriger Energie aufgenommenen LEED-Bildern die Facettierung einer (110)-Oberfläche in Facetten mit [001]- und  $[1\bar{1}0]$ -Orientierungen nach dem Aufheizen der mit Sauerstoff belegten Oberfläche auf über 773 K erschlossen hat. Mittels STM haben Reiter et al. die Facettierung einer (115)-Oberfläche während der Adsorption von Sauerstoff bei 500 K untersucht [Rei96]. Dabei zerfällt diese Oberfläche in Facetten mit [104]-, [014]- und [113]-Orientierung.

Die folgenden Überlegungen zur Struktur der rekonstruierten Oberfläche müssen, weil sie allein auf die LEED-Untersuchungen gestützt sind, relativ vage bleiben. Eine genauere Untersuchung der Oberfläche mittels IV-LEED oder STM könnte weitere Ergebnisse bringen, leider standen diese Methoden für diese Arbeit nicht zur Verfügung. Trotzdem soll versucht werden, mögliche Erklärungen für die Rekonstruktion der Oberfläche zu entwickeln.

Wie die Ergebnisse von Knight et al. [Kni97] zeigen, erscheint im LEED nicht unbedingt eine zur Elementarzelle passende Überstruktur, sondern eine ganz neue Struktur der Oberfläche, die sich aus größeren Facetten der Terrassenorientierung und Facetten kleinerer Terrassenlänge zusammensetzt. Das in dieser Arbeit beobachtete LEED-Bild muß also nicht zwangsläufig eine  $(1\times 3)$ -Überstruktur darstellen, sondern kann auf eine Struktur der Oberfläche verweisen, deren Verhältnis des Stufen- zum Terrassenvektors nach van Hove [vHo80] sich im Verhältnis 1:3 zu dem der (110)-Oberfläche verhält. Das Vektorverhältnis der rekonstruierten Oberfläche betrüge also:  $b/a: 3\times 1,4 = 4,2$ . Dies entspricht nach van Hove [vHo80] am ehesten dem einer  $(41\bar{1})$ -Oberfläche. Diese Oberfläche hat dreiatomweite (100)-Terrassen und eine Doppelstufe in  $(11\bar{1})$ -Richtung. Diese Struktur hat keine Gemeinsamkeiten mit der ursprünglichen Oberflächenstruktur und spiegelt noch nicht einmal die Struktur der Terrassen der gestuften Oberfläche wieder, so daß diese Oberflächenorientierung wieder verworfen wird.

Eine Rekonstruktion zu einer  $(1\times 3)$ -missing row-Struktur, wie sie bei der Adsorption von Wasserstoff auf der (110)-Oberfläche beobachtet wird, scheint hingegen eine relativ wahrscheinliche Variante für die Rekonstruktion der Oberfläche zu sein. Denn diese rekonstruierte Struktur enthält (111)-Facetten, wie sie bereits in den Stufen der (551)-Oberfläche vorgebildet sind, die sich parallel zu den Gräben in [001]-Richtung befinden. Dies bedeutet für die Rekonstruktion einen sehr geringen Massetransport und einen minimalen Energieaufwand.

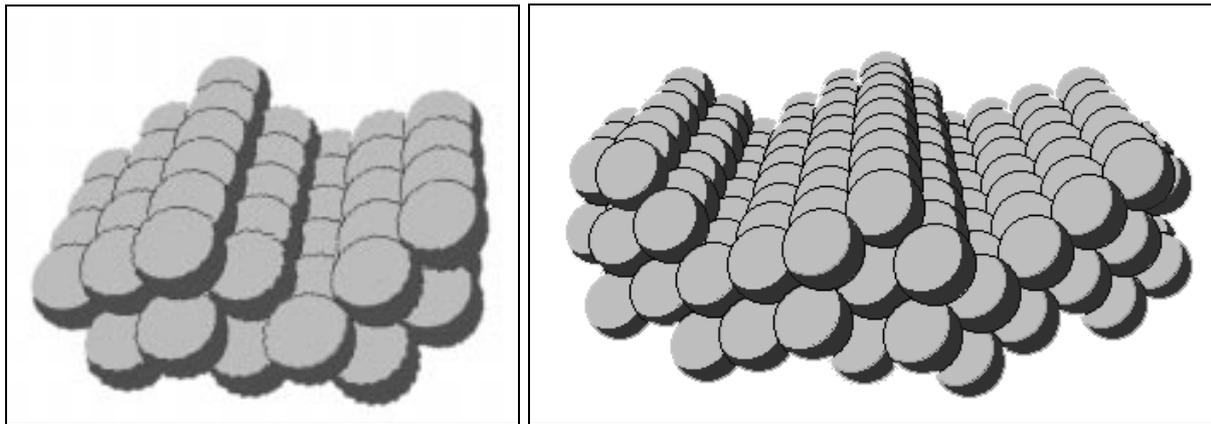


Abbildung 5-8:  $(1\times 3)$ -Rekonstruktion der  $(110)$ - und der  $(551)$ -Oberfläche

Abbildung 5-8 zeigt das Bild einer  $(1\times 3)$ -rekonstruierten  $(110)$ -Oberfläche und zum Vergleich das Bild der  $(551)$ -Oberfläche, bei der jede zweite Reihe in  $[001]$ -Richtung, das heißt, jede obere Reihe von Kupferatomen an der Stufenkante entfernt worden ist. Der Vergleich der Strukturen zeigt, daß der Unterschied sehr gering ist. Er besteht in der Verlängerung der Zick-Zack-Struktur um eine Atomlänge bei der rekonstruierten  $(551)$ -Struktur im Vergleich zur rekonstruierten  $(110)$ -Struktur. Dieser Vorschlag zur Rekonstruktion scheint also ein mögliches Strukturmodell zu sein.

Die Sauerstoffatome könnten auf der rekonstruierten Oberfläche nur dreifachverbrückende Plätze einnehmen, vierfachverbrückende Plätze sind auf dieser Oberfläche nicht vorhanden. Die Überprüfung der Koordination der Sauerstoffatome mittels weiterer Methoden könnte daher die Bestätigung für dieses Modell liefern.

Die für diese Rekonstruktion notwendigen Bewegungen der Oberflächenatome beinhalten das Verschwinden einer Reihe der Kupferatome in  $[001]$ -Richtung. Dies ist ein Effekt, wie er auch bei den Sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen der glatten Oberfläche beobachtet worden ist. Der Unterschied zur  $(2\times 1)$ -Rekonstruktion der glatten Oberfläche ergibt sich dabei nur aus der Existenz der Stufen, die zu einer anderen Symmetrie der Reihen und damit zu einem anderen LEED-Bild führt. Der Vergleich mit den Rekonstruktionen der glatten Oberfläche unterstützt daher diesen Strukturvorschlag.

Mit Hilfe der aus den Bestimmungen der Austrittsenergieänderung und der Thermodesorptionsspektroskopie erhaltenen Ergebnisse läßt sich dieser Strukturvorschlag für die Sauerstoffinduzierte Rekonstruktion der  $(551)$ -Oberfläche jedoch weder bestätigen noch entkräften. Sie lassen nur auf eine Rekonstruktion schließen, Aussagen über die genaue Struktur sind daraus nicht zu folgern.

## 5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurde die Wechselwirkung von Sauerstoff mit einer Kupfer- $(551)$ -Oberfläche untersucht. Dabei konnte keine Desorption von Sauerstoff von der Oberfläche im untersuchten Temperaturbereich beobachtet werden. Das Intensitätsverhältnis des Sauerstoff- $(503\text{ eV})$ - zum Kupfer- $(923\text{ eV})$ -Auger-Übergang stieg auf 0,3 für eine mit Sauerstoff belegte Oberfläche. Durch Verfolgen des Sauerstoff-Auger-Signals beim Aufheizen der Probe nach Sauerstoffadsorption konnte gezeigt werden, daß die Migration der Sauerstoffatome ins Volumen ab 500 K merklich einsetzt und ab 700 K beträchtlich wird. Die Austrittsarbeit steigt bei der Adsorption von Sauerstoff, diese Änderung ist beim Aufheizen der Oberfläche nicht reversibel. Bei der De-

sorption steigt die Austrittsarbeit weiter an, was auf eine Veränderung der Oberflächenstruktur deutet. Im Vergleich zur Adsorption auf glatten Kupfer-Oberflächen zeigt Sauerstoff auf der gestuften Oberfläche eine stärkere Tendenz zur Inkorporation in das Volumen.

Außerdem führt die Adsorption von Sauerstoff zu einer Rekonstruktion der Oberfläche, die sich in einem  $(1\times 3)$ -LEED-Bild bemerkbar macht. Für diese Rekonstruktion konnte ein Strukturmodell vorgestellt werden. Eine  $(1\times 3)$ -Rekonstruktion ähnlich der Wasserstoff-induzierten auf der  $(110)$ -Oberfläche wird danach als wahrscheinlich angenommen. Die Adsorption von Sauerstoff führt also zu Veränderungen der Oberflächenstruktur, die allerdings mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Methoden noch nicht abschließend aufgeklärt werden konnten.



## 6 Untersuchungen mit Kohlenmonoxid

Die Untersuchungen mit Kohlenmonoxid bilden einen zentralen Teil dieser Arbeit, denn bei der Wechselwirkung von gestuften Kupfer-Oberflächen mit Kohlendioxid wird davon ausgegangen, daß Kohlenmonoxid freigesetzt wird. Darüberhinaus ermöglichen sie durch den Vergleich mit den Ergebnissen anderer Kupfer-Oberflächen die weitere Charakterisierung der Oberflächen.

Untersuchungen zur Kohlenmonoxidadsorption bilden bereits seit den Anfängen der Oberflächenchemie einen großen Teil der Arbeiten zum Studium der Adsorption, insbesondere an Metalloberflächen. Dies liegt zum einen daran, daß der Restgaseinfluß bei ihnen relativ gering ist, weil Kohlenmonoxid die Hauptkomponente des Restgases einer UHV-Apparatur ist, und zum anderen daran, daß Kohlenmonoxid ein einfaches und gut charakterisiertes Gas ist, das an den meisten Metallen problemlos nichtdissoziativ adsorbiert und daher für Modelluntersuchungen zur molekularen Adsorption besonders geeignet ist.

Für die Kupfer-(111)-Oberfläche wurden mittels Thermodesorptionsspektroskopie zwei Adsorptionszustände mit einer Bindungsenergie von 34 bis 45 kJ/mol [Kir86] bestimmt.

Mittels LEED konnten die verschiedenen Überstrukturen identifiziert werden, die in Anhängigkeit von der Belegung sichtbar werden. Die Identifizierung der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -,  $c(4 \times 2)$ - und einer hexagonalen Überstruktur hat insbesondere im Falle der letzten beiden Strukturen zu einer erheblichen Diskussion geführt [Kes77, Hol79, Pri79, Hol80, Hol82, Bib84].

Die zur Erklärung der LEED-Bilder postulierten Strukturen für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Kupfer-Oberfläche beinhalteten bereits verbrückte Adsorptionsplätze des Kohlenmonoxids auf der Oberfläche, bevor diese mittels FT-IR [Hay85] und EELS [Rav88] beobachtet worden sind. Das Verhältnis von verbrückenden und linearen Adsorptionsplätzen ist stark temperaturabhängig [Rav88].

Die Adsorption von Kohlenmonoxid führt zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit [Pri72, Kir86], die durch die Abgabe von Elektronendichte vom Kohlenmonoxid an das Kupfer verursacht wird. Bei fast vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenmonoxid steigt die Austrittsarbeit wieder an, da die weitere Belegung zu einer Depolarisierung des Adsorbats führt [Tra72].

Für die (110)-Oberfläche wurde ein Desorptionszustand mit einer Bindungsenergie von etwa 55 kJ/mol bestimmt. Untersuchungen mittels LEED zeigten eine  $(2 \times 1)$ - und bei größeren Bedeckungen eine  $c(5/4 \times 2)$ -Überstruktur [Hor77, Har85, Chr92]. Untersuchungen mittels Elektronen-Verlust-Spektroskopie (ELS) ergaben, daß sich die Kohlenmonoxid-Moleküle entlang den Reihen in [001]-Richtung anordnen [Spi81]. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurden nur Schwingungen im Bereich von  $2100 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, die auf eine lineare Bindung des Kohlenmonoxids an die Kupferoberfläche deuten [Hor77, Pri79]. Aufgrund von LEED-Untersuchungen wurden jedoch Strukturvorschläge [Hor77] gemacht, bei denen das Kohlenmonoxid erst auf vierfachkoordinierten Plätzen und bei weiterer Belegung durch Kompression in den Gräben zusätzlich auf zweifachkoordinierten Plätzen sitzt, die auch in späteren Arbeiten widerspruchslos übernommen worden sind [Sch92b]. Diese Vorschläge scheinen auch deshalb wenig plausibel, weil Kupfer aufgrund niedriger Elektronendichte im sp-Band nur eine geringe Rückbindung an das Kohlenmonoxid eingeht und daher eine terminale Bindung im Gegensatz zu einer verbrückten Bindung des Kohlenmonoxid am Kupfer bevorzugt ist.

Für die (100)-Oberfläche wurde mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen, daß Kohlenmonoxid auch auf dieser Oberfläche terminale Plätze einnimmt [Hor76]. Es wurde ein Desorptions-

zustand mit einer Desorptionstemperatur von 190 K bestimmt [Dub87]. Bei LEED-Untersuchungen wurde eine  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet, deren LEED-Bild durch die Überlagerung von vier Domänen ein sehr komplexes Erscheinungsbild aufweist [Pri72]. Auch im Fall dieser Oberfläche wurde eine Adsorbatstruktur vorgeschlagen, die verbrückende Plätze für Kohlenmonoxid beinhaltet, obwohl dieses mittels IR-Spektroskopie nicht bestätigt worden ist [Pr79]. Die Änderung der Austrittsarbeit zeigt den bereits von den anderen niedrigindizierten Oberflächen bekannten Verlauf [Tra72].

Spitzer et al. [Spi81] bestimmten aus ELS-Messungen für die Adsorption von Kohlenmonoxid einen Anstieg der Adsorptionsstärken in Abhängigkeit von der Orientierung der Oberfläche, der folgenden Verlauf zeigt:  $(111) < (100) < (110) < \text{polykristallin}$ . Dies bedeutet, daß mit der Zunahme der Rauigkeit der Oberfläche und damit der Ungleichmäßigkeit der Elektronendichte auf der Oberfläche die Bindungsenergie zunimmt.

Auf der gestuften Kupfer-(332)-Oberfläche, die aus Terrassen mit [111]-Orientierung und Stufen mit [110]-Orientierung zusammengesetzt ist, wurde zusätzlich zu den Desorptionszuständen der (111)-Terrassen ein Desorptionszustand höherer Energie (58 kJ/mol) bestimmt, der der Desorption von den Stufen der Oberfläche zugeschrieben wird [Bön94]. Untersuchungen mittels LEED zeigten nur ein streifiges Beugungsbild. Auf der Kupfer-(211)9-Oberfläche wurde ebenfalls ein zusätzlicher Desorptionszustand (mit einer Bindungsenergie von 57 kJ/mol) bestimmt, der der Desorption von den Stufen und "kinks" der Oberfläche zugeordnet wird [Pet01]. Diese Oberfläche setzt sich zusammen aus Terrassen mit [111]-Orientierung und Stufen mit [110]-Orientierung, die regelmäßige einatomare Versetzungen ("kinks") aufweisen.

Auf der Kupfer-(311)-Oberfläche wurden in Abhängigkeit von der Bedeckung Bindungsenergien von 61 bis 45 kJ/mol bestimmt. Die Überstruktur erscheint dabei nur in  $[01\bar{1}]$ -Richtung geordnet zu sein [Pap75], [Fu 92].

Die Adsorptionsplätze für Kohlenmonoxid wurden auf der Kupfer-(211)-Oberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Dabei bestätigte sich, daß Kohlenmonoxid die Plätze direkt über den Kupferatomen einnimmt [Mey96].

Rouzo et al. [Rou98] untersuchten die Adsorptionsplätze für Kohlenmonoxid auf der Kupfer-(211)- und der (511)-Oberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie und versuchten damit ihre Simulationsrechnungen zu bestätigen. Nach ihren Berechnungen befindet sich der günstigste Adsorptionsplatz für Kohlenmonoxid oberhalb eines Kupferatoms der mittleren Terrassenreihe.

Die Vorstellungen über die Bindung des Kohlenmonoxids an eine Metalloberfläche gehen auf Blyholder zurück [Bly64]. Die Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche setzt sich demnach aus zwei Anteilen zusammen, einer  $\sigma$ -Bindung, die Elektronendichte aus dem höchsten besetzten Molekülorbital des Kohlenmonoxids ( $5\sigma$ ) in unbesetzte Zustände des Metalls überträgt (Donation), und einer  $\pi$ -Bindung, die Elektronendichte aus besetzten Zuständen des Metalls in das niedrigste unbesetzte Orbital des Kohlenmonoxids ( $2\pi^*$ ) überträgt (Backdonation). Dabei gehen Lundqvist et al. [Lun79] davon aus, daß die Ladungsübertragung vom  $5\sigma$ -Orbital, das am Kohlenstoff-Atom lokalisiert ist, den größten Anteil an der Bindung ausmacht. Dieses Molekülorbital wechselwirkt im Fall des Kupfers maßgeblich mit den s-Elektronen des Substrats und beeinflusst die Bindungslänge. Die Backdonation zum  $2\pi^*$ -Orbital des Kohlenmonoxids ist wegen der geringen Elektronendichte an der Fermikante des Kupfers nur sehr schwach ausgeprägt.

Doyen und Ertl haben ausgehend von diesem Modell die Bindungsenergien für Kohlenmonoxid auf Oberflächen der Übergangsmetalle mit verschiedenen Oberflächenorientierungen berechnet.

Dabei benutzen sie eine Kopplung der  $2\pi^*$ - und  $5\sigma$ -Orbitale des Kohlenmonoxids mit den d-Orbitalen des Metalls. Sie können damit die auf gestuften Oberflächen beobachtete Zunahme der Bindungsenergie vorhersagen, wenn die absoluten Werte auch etwas zu groß ausfallen [Doy74]. Die relativ gute Übereinstimmung dieser Berechnungen mit experimentellen Daten muß jedoch verwundern, da auch Whitten und Yang in einem Überblick über die Methoden zur theoretischen Beschreibung der Chemisorption auf Metalloberflächen ebenso wie Bagus et al. [Bag92] davon ausgehen, daß der Anteil der 4s- und 4p-Orbitale des Kupfers an der Bindung zum Kohlenmonoxid größer ist als der Anteil der 3d-Orbitale [Whi96]. Siegbahn hat versucht die Bindungsenergie für Kohlenmonoxid auf der Kupfer-(100)-Oberfläche mittels Clustermodellierung zu berechnen. Für Kohlenmonoxid auf einem Brückenplatz müßte der Ladungsübertrag in das  $2\pi^*$ -Orbital größer sein als bei der terminalen Bindung [Sie92]. Da im Falle des Kupfers diese Wechselwirkung nur sehr schwach ausgeprägt ist, unterstützen diese Rechnungen die experimentellen Befunde, daß Kohlenmonoxid erst bei sehr großen Bedeckungen auch verbrückende Plätze auf der Kupfer-Oberfläche einnimmt. Kumbhar et al. haben die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Kupfer unter Berücksichtigung der verschiedenen Plätze auf Terrassen, Stufen und "kinks" einer Oberfläche mittels erweiterter Hückel-Molekülorbitale berechnet. Sie haben dabei nur eine terminale Bindung des Kohlenmonoxids an die Kupfer-Oberfläche angenommen. Die Bindungsstärke von Kohlenmonoxid an einem bestimmten Platz ist sowohl von der Anzahl der Nachbaratome als auch von der Elektronendichte abhängig. Nach diesen Berechnungen nimmt die Bindungsstärke von den Stufenplätzen über die Terrassenplätze zu den "kink"-Plätzen zu [Kum92].

Auf gestuften Oberflächen wurden im Vergleich zu den glatten Oberflächen zusätzliche Desorptionszustände gefunden, die eine höhere Bindungsenergie für des Kohlenmonoxids aufweisen. Auf den ersten Blick kann dies nicht weiter überraschen, wenn man sich die gestuften Oberflächen als zusammengesetzt aus den einzelnen Facetten der niedrigindizierten Flächen vorstellt. Denn bei den bisher untersuchten gestuften Oberflächen (332), (21 11 9) haben die Stufen eine kristallografische Orientierung, die eine höhere Bindungsenergie bezüglich Kohlenmonoxid erwarten läßt, da die Terrassen aus Facetten in [111]-Richtung bestehen, die unter den niedrigindizierten Kupfer-Oberfläche die niedrigste Bindungsenergie für Kohlenmonoxid aufweisen.

Außerdem leisten die an den Stufen gebundenen Kohlenmonoxid-Moleküle einen größeren Beitrag zur Änderung der Austrittsarbeit während der Adsorption als die auf den Terrassen gebundenen. Unter Berücksichtigung der besonderen Elektronendichteverteilung an den Stufen einer Oberfläche kann dies unter Zuhilfenahme der Modelle von Stair [Sta82] und Benndorf [Ben87] erklärt werden. Dabei wird Kohlenmonoxid als Elektronendonator oder im Modell der Lewis'schen Säure-Base-Theorie als Lewis-Base betrachtet. Die Elektronendichteverchiebung vom Kohlenmonoxid zum Metall ist aufgrund der geringeren Elektronendichte an den oberen Kanten der Stufe der Oberfläche für die Adsorption an den Stufen größer als bei der Adsorption auf den Terrassen. Dies führt dann auch zu einer vergrößerten Bindungsenergie. Berechnungen von Rouzo et al. [Rou98] für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf gestuften Kupfer-Oberflächen mit kurzen (110)- beziehungsweise (100)-Terrassen haben dagegen ergeben, daß sich dort der günstigste Adsorptionsplatz auf den Terrassen befindet.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Untersuchung zur Adsorption von Kohlenmonoxid an der Kupfer-(551)-Oberfläche dargestellt und diskutiert werden. Anschließend werden die Ergebnisse der Kohlenmonoxidadsorption an der mit Wasserstoff behandelten und der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche dargestellt und diskutiert, daran anschließend dann die Ergebnisse, die an der Kupfer-(760)-Oberfläche gewonnen wurden.

## 6.1 Die (551)-Oberfläche

### 6.1.1 LEED-Untersuchungen

Während der Adsorption von Kohlenmonoxid bei 100 K zeigte das LEED-Bild keine wesentlichen Veränderungen gegenüber dem der unbelegten Oberfläche. Die Intensität der Reflexe nahm jedoch deutlich ab. Auch bei größeren Belegungen und nach kurzem Heizen bis knapp unterhalb der Desorptionstemperatur und anschließendem Abkühlen ließen sich keine Reflexe einer Überstruktur erkennen.

### 6.1.2 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit der Oberfläche wurde diese auf 100 K abgekühlt und mit unterschiedlichen Mengen Kohlenmonoxid belegt. Für die anschließende Desorption wurde die Probe vor das Rohr der Quadrupolmassenspektrometer-Kammer gedreht. Zusätzlich zum Quadrupolmassenspektrometer-Signal ( $m/e = 28$ ) wurde auch das Signal des Ionisationsmanometers in der Kammer des Quadrupolmassenspektrometers gemessen. Dies ist im folgenden jedoch nicht mit abgebildet, da sich keine Abweichungen vom Signal des Quadrupolmassenspektrometers ergeben haben.

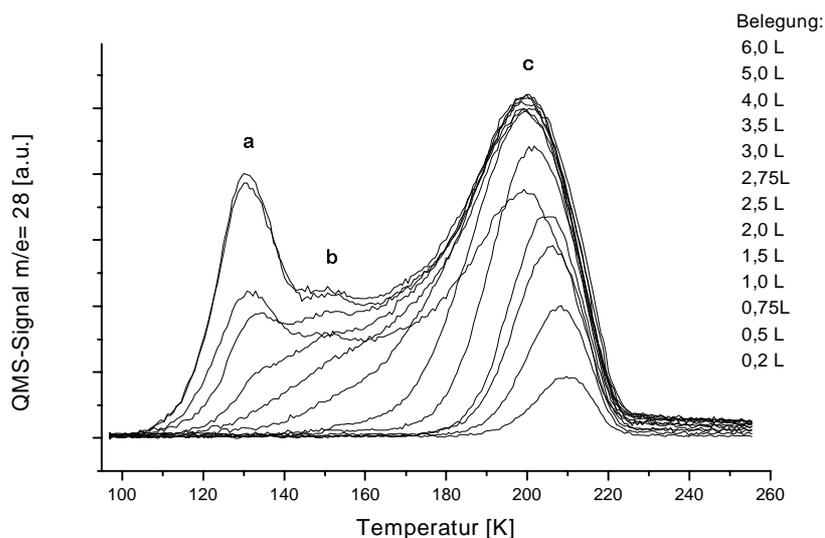


Abbildung 6-1: Thermodesorptionsspektren der mit Kohlenmonoxid belegten Oberfläche

Abbildung 6-1 zeigt eine Schar von Thermodesorptionsspektren, die bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2,13 K/s und steigender Kohlenmonoxid-Belegung (0,2 bis 6,0 L) aufgenommen worden sind.

Der Desorptionszustand c, der bei kleinen Belegungen bei einer Desorptionstemperatur von 212 K auftritt, wird bis zu einer Belegung von 2,5 L aufgefüllt. Er shiftet dabei um 12 K zu tieferen Temperaturen (200 K), was sich als eine Erniedrigung der Desorptionsenergie aufgrund von lateralen Wechselwirkungen deuten läßt. Bei weiterer Belegung wird der Zustand b aufgefüllt, der bei ungefähr 155 K desorbiert und bereits bei 3,0 L gesättigt ist. Die Desorptionstemperatur dieses Zustandes läßt sich allerdings nicht genau ermitteln, da er sich im Minimum zwischen den beiden anderen Zuständen befindet und daher aus den einander zuge-

wandten Schultern der Zustände a und c erwächst. Ab 3,0 L wird der Zustand a aufgefüllt, der bei 130 K desorbiert und bei etwa 5 L gesättigt ist.

### 6.1.2.1 Auswertung der Ergebnisse der Thermodesorptionsspektroskopie

#### 6.1.2.1.1 Bestimmung des Haftkoeffizienten

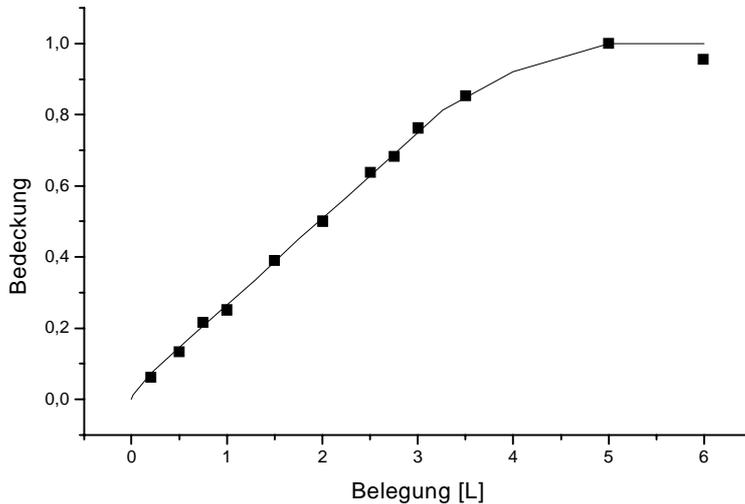


Abbildung 6-2: Abhängigkeit der Bedeckung von der Belegung mit Kohlenmonoxid

Zur Bestimmung des relativen Haftkoeffizienten werden die Flächen unter den Kurven der Thermodesorptionsspektren ermittelt und auf den größten Wert normiert. Die so bestimmte relative Bedeckung ist in Abbildung 6-2 in Abhängigkeit von der Belegung aufgetragen. Die Ableitung dieser Kurve, die durch Bestimmung der Differenzenquotienten gebildet worden ist, ergibt den relativen Haftkoeffizienten. Dieser ist in Abbildung 6-3 als Funktion der Bedeckung dargestellt. Die Grafik zeigt, daß der relative Haftkoeffizient über eine lange Dauer der Adsorption konstant bleibt und erst bei einer Bedeckung der Oberfläche von über 80 % rapide abfällt. Dieses Ergebnis befindet sich in guter Übereinstimmung mit der allgemein anerkannten Vorstellung der Precursor-kontrollierten Adsorption von Kohlenmonoxid auf Metalloberflächen.

Die durchgezogene Kurve in Abbildung 6-3 stellt eine Anpassung des nach der Theorie von Kisliuk [Kis57], [Kis58] erwarteten Verlaufs dar. Die Kisliuk-Konstante dieser Anpassung beträgt  $K = 0,05$ . Ein sehr ähnlicher Wert von  $K = 0,02$  wurde von Spinzig für die Anpassung seiner auf der (332)-Oberfläche erhaltenen Meßwerte verwendet [Spi88]. Kneitz et al. haben mittels Molekularstrahlexperimenten für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Kupferaufdampfschichten und auf der Kupfer-(111)-Oberfläche sogar gefunden, daß der Haftkoeffizient im Bereich kleiner Bedeckungen ansteigt, gefolgt von einem Abfall bei größeren Bedeckungen. Den Anstieg erklären sie mit einer vom Adsorbat unterstützten Haftung [Kne99].

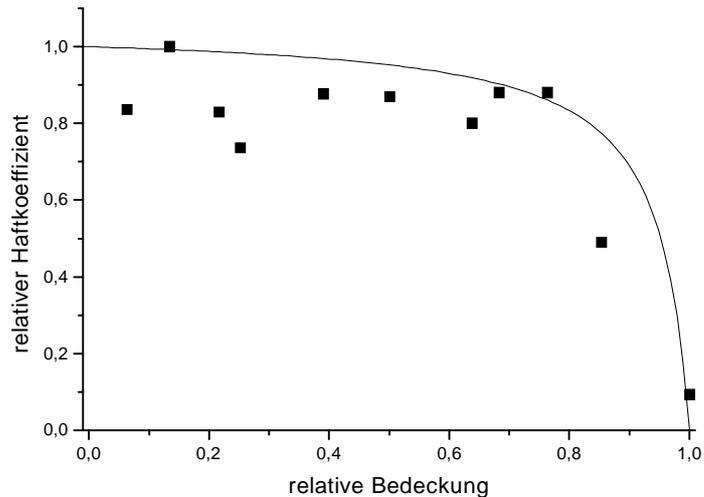


Abbildung 6-3: Abhängigkeit des relativen Haftkoeffizienten von der Bedeckung

#### 6.1.2.1.2 Auswertung nach Redhead

Aus den Temperaturen der Desorptionsmaxima lassen sich mit Hilfe der Redhead-Gleichung unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung und eines präexponentiellen Faktors von  $k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  folgende Desorptionsenergien berechnen:

Zustand a:	$T_D = 130 \text{ K}$ ,	$E_D = 33 \text{ kJ/mol}$
Zustand b:	$T_D = 155 \text{ K}$ ,	$E_D = 40 \text{ kJ/mol}$
Zustand c:	$T_D = 200 \text{ K}$ ,	$E_D = 52 \text{ kJ/mol}$

Redhead geht bei seinen Annahmen für die Ermittlung der Desorptionsenergie davon aus, daß die Wechselwirkungen im Adsorbat zu vernachlässigen sind. Daß dies bei höheren Bedeckungen nicht der Fall ist, äußert sich in einer Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie, die sich in den Thermodesorptionsspektren als Verschiebung des Desorptionsmaximums zu geringfügig niedrigeren Desorptionstemperaturen bemerkbar macht. In Abbildung 6-4 ist die Bedeckungsabhängigkeit der nach Redhead ermittelten Desorptionsenergien dargestellt.

Daraus ist leicht zu erkennen, daß die Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie für den Zustand b am geringsten ist und für den zuerst auftretenden Zustand c am größten.

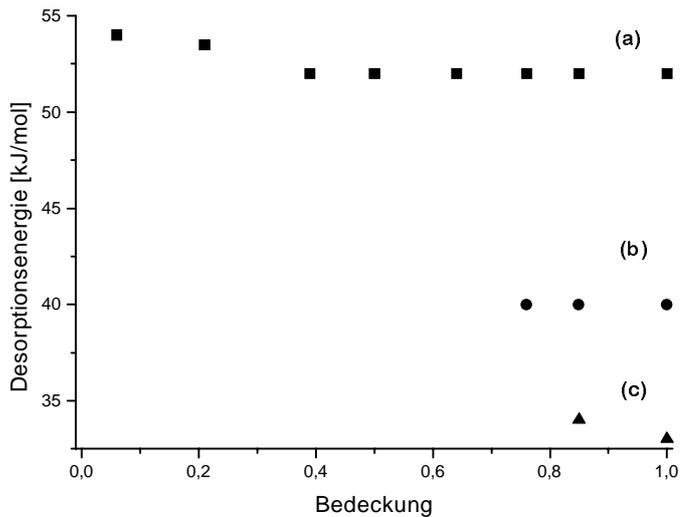


Abbildung 6-4: Abhängigkeit der Desorptionsenergie von der Bedeckung

### 6.1.2.1.3 Bestimmung der Intensitätsverhältnisse

Zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der verschiedenen Zustände wurde die Kurve eines Thermodesorptionsspektrums einer vollständig mit Kohlenmonoxid belegten Oberfläche mit Hilfe dreier doppelsigmoidaler Funktionen angepaßt [Pet95]. Für die Anpassungsroutine wurden die Desorptionstemperaturen, das heißt die Maxima der Zustände, vorgegeben. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 6-5 dargestellt. Die gestrichelten Graphen zeigen die einzelnen Doppelsigmoidal-Funktionen, die zusammen den Graphen mit der durchgezogenen Linie ergeben, der vom gemessenen nicht zu unterscheiden ist.

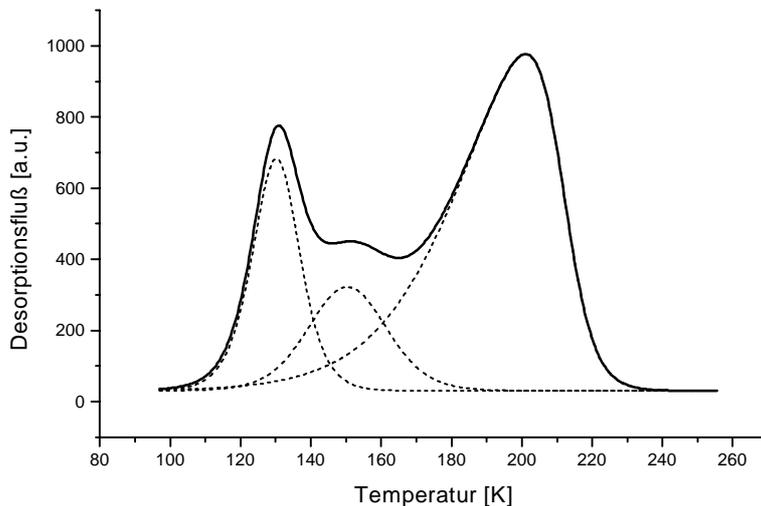


Abbildung 6-5: Anpassung eines Sättigungsspektrums mittels Doppelsigmoidal-Funktionen

Der Anteil der einzelnen Zustände an der gesamten bei Sättigung adsorbierten Kohlenmonoxidmenge beträgt a: 20,1 %, b: 14,5 % und c: 65,4 %.

## 6.1.2.1.4 Bestimmung der Freien Aktivierungsenthalpie der Desorption

Die Freie Aktivierungsenthalpie der Desorption ( $\Delta G$ ) kann, wie in 2.2.2 beschrieben, aus einem Sättigungsspektrum bestimmt werden. Die dazu berechnete relative Bedeckung der Oberfläche ist in Abbildung 6-6 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Zum besseren Vergleich ist in der gleichen Grafik das Sättigungsspektrum gepunktet abgebildet. Daraus kann in - leider nur grober - Übereinstimmung mit den Ergebnissen in 6.1.2.1.3 noch einmal der Anteil der Desorptionszustände an der adsorbierten Menge bestimmt werden: a: 20 %, b: 20 % und c: 60 %.

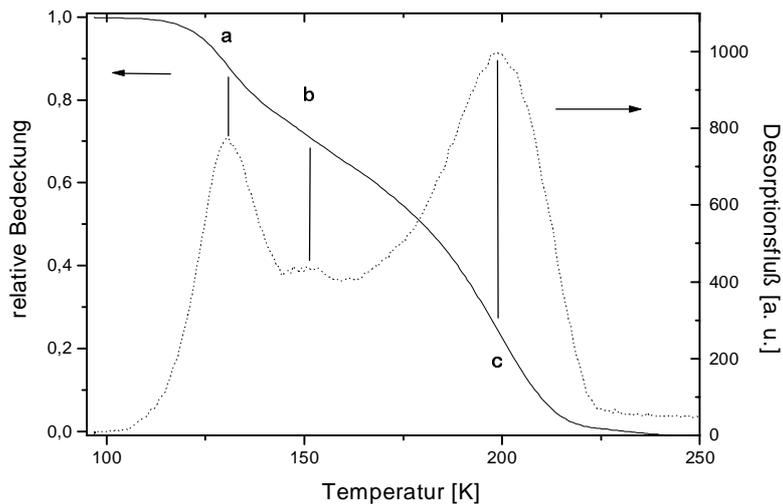


Abbildung 6-6: Abhängigkeit der relativen Bedeckung von der Temperatur

Abbildung 6-7 zeigt die Freie Aktivierungsenthalpie der Desorption in Abhängigkeit von der Bedeckung. In der Abbildung sind die Bedeckungsbereiche eingezeichnet, die den Zuständen a, b und c zuzuordnen sind. Für alle Zustände zeigt sich ein kontinuierlicher Abfall der Freien Desorptionenthalpie mit der Bedeckung, dies deutet auf laterale Wechselwirkung hin.

Beim relativ steilen Abfall von  $\Delta G$  bei sehr kleinen Bedeckungen kann es sich um ein Artefakt der Methode handeln, da die zugehörigen Werte im unteren Bereich der auslaufenden Flanke des Thermodesorptionsspektrums gewonnen worden sind, bei der die Intensitäten des Spektrums bereits sehr klein sind. Wegen des kontinuierlichen  $\Delta G$ -Abfalls bei den einzelnen Zuständen sind die Übergänge zwischen diesen nur schlecht auszumachen. Dieser Abfall belegt aber noch einmal deutlich die starke laterale Wechselwirkung im Adsorbat.

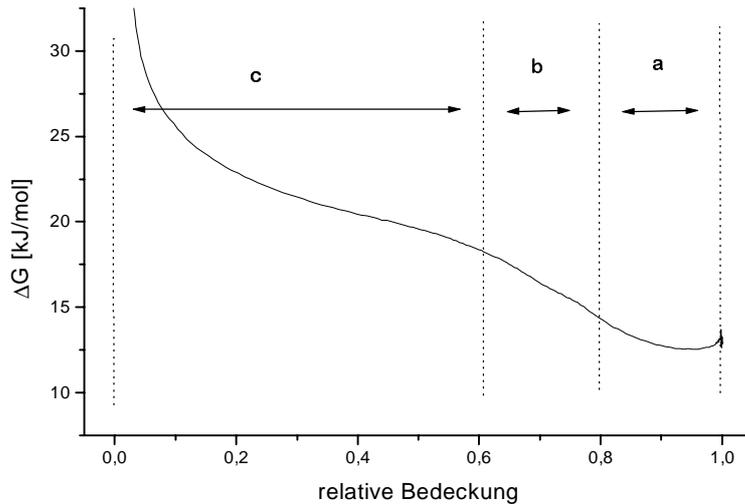


Abbildung 6-7: Freie Aktivierungsenthalpie der Desorption in Abhängigkeit von der relativen Bedeckung

### 6.1.3 Änderung der Austrittsarbeit

Die Oberfläche ist auf 100 K abgekühlt und für ungefähr fünf Minuten mit  $3,3 \times 10^{-8}$  mbar mit Kohlenmonoxid belegt worden. Dies entspricht einer Belegung von 1,5 L/min, also einer Gesamtbelegung von 8 L Kohlenmonoxid. Der dabei gemessene Verlauf der Änderung der Austrittsarbeit ( $\Delta\Phi$ ) ist in Abbildung 6-8 dargestellt.

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxid nimmt die Austrittsarbeit der Oberfläche zunächst ab. Die Austrittsarbetsänderung zeigt ein Minimum von  $\Delta\Phi = -255$  meV, das bei 2,5 L Kohlenmonoxid erreicht wird. Bei weiterer Belegung steigt sie auf einen Sättigungswert von  $\Delta\Phi = -125$  meV an.

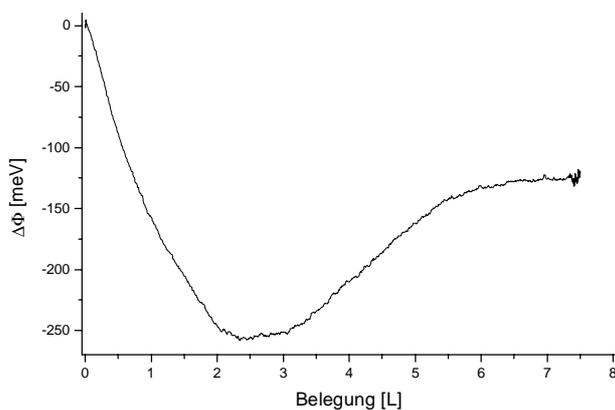


Abbildung 6-8: Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption von Kohlenmonoxid bei 100 K

Bei der Bestimmung der Änderung der Austrittsarbeit während der Desorption von Kohlenmonoxid wurde die Oberfläche mit einer Geschwindigkeit von 1,65 K/s aufgeheizt. Bei der Desorption verläuft die Änderung der Austrittsarbeit in umgekehrter Richtung wie bei der Adsorption. Die Austrittsarbeit nimmt anfänglich ab, um bei einer Temperatur von etwa 170 K ein Minimum zu erreichen. Der anschließende starke Anstieg führt wieder zum Ausgangswert der reinen Oberfläche, der bei einer Temperatur von etwa 230 K erreicht wird. Die größten

Änderungen der Austrittsarbeit zeigen sich in den Temperaturbereichen, in denen Kohlenmonoxid von der Oberfläche desorbiert. Der Verlauf der Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 6-9 dargestellt. Zum besseren Vergleich sind die Desorptionstemperaturen der Zustände aus den Thermodesorptionsspektren mit eingezeichnet.

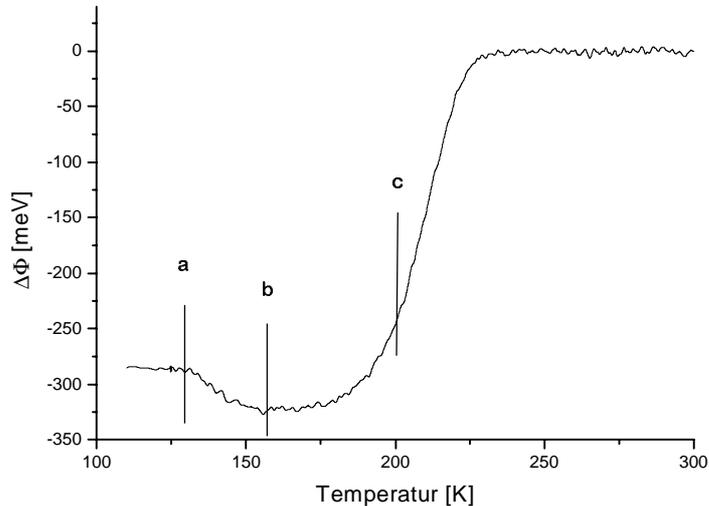


Abbildung 6-9: Änderung der Austrittsarbeit bei der Desorption von Kohlenmonoxid

Zur Verdeutlichung der Anteile der verschiedenen Desorptionszustände an der Änderung der Austrittsarbeit ist diese in Abhängigkeit von der Bedeckung in Abbildung 6-10 aufgetragen. Dabei wurde die Bedeckung aus dem bei der Messung der Änderung der Austrittsarbeit mit aufgenommenem Signal des Gesamtdrucks im Rezipienten bestimmt. Dieses Signal war jedoch leider sehr verrauscht und gibt den Verlauf der Desorption von der Oberfläche nur sehr ungenau wieder, da die Desorption vom Probenträger die Messung verfälscht. Dies führt zu einer Verzerrung der Bedeckungsangaben bei hohen Temperaturen also kleinen Bedeckungen. Die Anteile der einzelnen Desorptionszustände sind trotzdem recht gut zu erkennen.

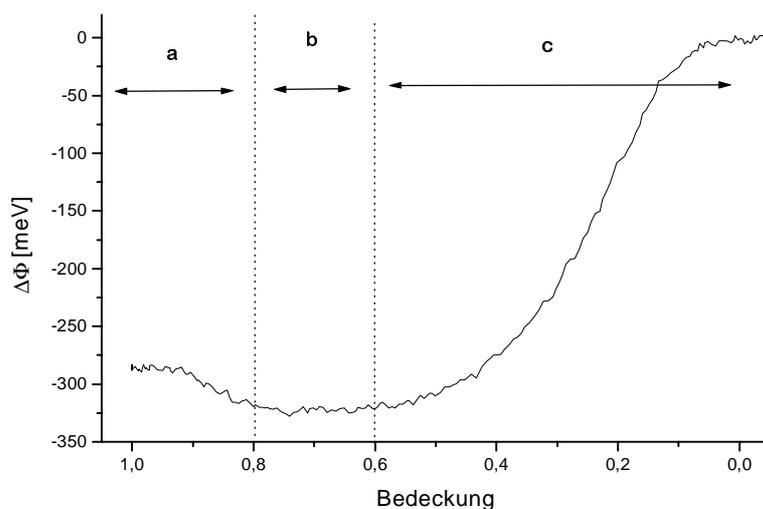


Abbildung 6-10: Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Bedeckung

Es ist deutlich zu sehen, daß die Desorption aus Zustand a zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit führt. Dementsprechend führt die Belegung dieses Zustandes zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit. Die Desorption aus b zeigt keinen großen Einfluß auf die Austrittsarbeit. Die Belegung des zum Zustand b gehörigen Adsorptionsplatzes leistet also kaum einen Beitrag zum Dipolmoment der Oberfläche. Bei der Desorption aus dem Zustand c zeigt sich eine Erhöhung der Austrittsarbeit. Dementsprechend ist die Belegung des Zustandes c mit einer Erniedrigung der Austrittsarbeit verbunden. Die verschiedenen Adsorptionsplätze haben also deutlich unterschiedliche Auswirkungen auf die Änderung der Austrittsarbeit.

#### 6.1.4 Diskussion der Ergebnisse

In den LEED-Untersuchungen konnte keine geordnete Überstruktur von Kohlenmonoxid auf der gestuften (551)-Oberfläche gefunden werden. Dafür kann es verschiedene Gründe geben. Zum einen ist es möglich, daß sich keine zweidimensionale Überstruktur auf den Terrassen ausbildet, etwa weil nur eine Reihe der Terrassen von Kohlenmonoxid besetzt wird. Zum anderen ist es auch möglich, daß sich zwischen den Überstrukturen auf aneinander grenzenden Terrassen keine Kohärenz ausbildet. Desweiteren kann eine zu geringe Intensität der Überstruktureflexe dazu geführt haben, daß diese nicht gesehen wurden.

Im Thermodesorptionsspektrum können drei verschiedene Desorptionszustände detektiert werden. Die Besetzung dieser Zustände mit Kohlenmonoxid trägt jeweils in sehr unterschiedlicher Weise zur Änderung des Dipolmoments der Oberfläche bei.

Der Zustand c mit einer Bindungsenergie von 52 kJ/mol wird bei der Belegung der Oberfläche mit Kohlenmonoxid als erster besetzt und leistet den größten Beitrag zur Änderung der Austrittsarbeit der Oberfläche. Seine Besetzung führt zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit um 250 meV. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der bindungstheoretischen Vorstellung, daß die Bindung durch Ladungsübertragung aus dem des  $5\sigma$ -Orbitals des Kohlenmonoxids in unbesetzte Zustände des Kupfers zustande kommt. In diesem Zustand adsorbieren etwa zwei Drittel der bei Sättigung auf der Oberfläche insgesamt adsorbierten Kohlenmonoxidmenge. Der Haftkoeffizient bleibt bei der Besetzung dieses Zustandes konstant, es kann daher von einer precursor-kontrollierten Adsorption ausgegangen werden.

Der bei weiterer Belegung der Oberfläche mit Kohlenmonoxid besetzte Zustand b mit einer Bindungsenergie von 40 kJ/mol führt nicht zu einer Änderung der Austrittsarbeit der Oberfläche. Die Besetzung dieses Zustandes scheint daher bereits mit einer Depolarisation des Adsorbats verbunden zu sein.

Der als letztes besetzte Zustand a mit einer Bindungsenergie von 33 kJ/mol erhöht die Austrittsarbeit der Oberfläche um ungefähr 50 meV. Die Ausbildung dieses Zustandes führt also zu einer Depolarisierung des Adsorbats. Der Haftkoeffizient für Kohlenmonoxid nimmt während der Besetzung dieses Zustandes rapide ab.

Durch den Vergleich dieser Ergebnisse mit denen, die für die Kohlenmonoxidadsorption auf der ungestuften (110)-Oberfläche gefunden worden sind, soll im weiteren eine Modellvorstellung für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der gestuften (551)-Oberfläche entwickelt werden. Dazu werden im folgenden die Ergebnisse aus der Literatur, die für die (110)-Oberfläche erhalten worden sind, dargestellt.

Auf der (110)-Oberfläche zeigt sich ein Desorptionszustand mit einer Bindungsenergie von 53 kJ/mol. Dieser hat eine ausgeprägte Flanke im Bereich niedriger Temperatur, so daß Schneider und Hirschwald darin zwei weitere Zustände mit Desorptionsenergien von 40 und 34 kJ/mol erkennen [Sch92b]. Bei der Belegung der (110)-Oberfläche fällt die Austrittsarbeit bis zu einem Minimum, um danach bis zur Sättigung wieder anzusteigen. Am Minimum beträgt die Austrittsarbeitänderung -290 meV, bei Sättigung -180 meV [Hor77].

Diese Ergebnisse weisen - insbesondere bei den Thermodesorptionsspektren - eine große Ähnlichkeit zu denen auf, die hier an der (551)-Oberfläche erhalten worden sind. Was zumindest verwundern muß, weil die (551)-Oberfläche Stufen aufweist, die (110)-Oberfläche dagegen nicht. Jedoch zeigt sich in den Thermodesorptionsspektren, die die Arbeitsgruppe um Hirschwald von der (110)-Oberfläche veröffentlicht hat, eine Entwicklung, aus der sich eine Erklärung für diese Diskrepanz finden läßt. In anfänglichen Publikationen zeigt das Spektrum deutlich nur einen Zustand bei der größten Bindungsenergie [Har85]. Während der Untersuchungen zur Vorbelegung mit Sauerstoff, bei denen Rekonstruktionen nicht ausgeschlossen werden konnten, zeigt das Spektrum eine nicht zu vernachlässigende Intensität im Bereich kleinerer Desorptionsenergien [Sch92b]. Dies läßt darauf schließen, daß die Anzahl der Defekte auf der untersuchten Oberfläche zugenommen und sich daher die Form der Thermodesorptionsspektren denen einer gestuften (110)-Oberfläche angenähert hat. Ein Vergleich der Spektralform mit dem von Christiansen et al. veröffentlichten Thermodesorptionsspektrum, das eine deutlich weniger ausgeprägte Flanke besitzt [Chr92], stützt diese Argumentation.

Der herausragende Unterschied zwischen der gestuften und der ungestuften Oberfläche liegt in der Intensität des Zustandes a. Dieser müßte daher eigentlich einem Adsorptionsplatz des Kohlenmonoxids auf den Stufen der Oberfläche entsprechen, da diese den strukturellen Unterschied zwischen den beiden Oberflächen ausmachen. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der beobachteten Austrittsarbeitsänderung, die auf eine Depolarisierung des Adsorbats bei hoher Belegung zurückgeführt werden kann und daher auf die Ausbildung eines Kompressionszustandes hindeutet [Tra72]. Der Thermodesorptions-Zustand a muß also der Desorption aus diesem Kompressionszustand zugeordnet werden. Die Tatsache, daß dieser Zustand auf einer gestuften Oberfläche eine so viel größere Intensität aufweist als auf der ungestuften, soll bei der Entwicklung der Modellvorstellung für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der gestuften Oberfläche berücksichtigt werden.

Wegen der guten Übereinstimmung der Desorptionsenergie des Zustandes c mit den Werten, die bei den Untersuchungen auf der ungestuften Kupfer-(110)-Oberfläche (zum Beispiel [Har85], [Chr92], [Sch92b]) erhalten worden sind, kann dieser Zustand den Adsorptionsplätzen auf den Terrassen der Oberfläche zugeordnet werden, bei denen Kohlenmonoxid linear gebunden ist. Für diese Interpretation spricht auch die Tatsache, daß in diesem Zustand der größte Anteil der insgesamt adsorbierten Kohlenmonoxidmenge gebunden wird.

Aus der vorstehenden Diskussion über die Zuordnung der Zustände a und c folgt, daß der verbleibende Thermodesorptionszustand b mit der Desorption von Stufenplätzen in Verbindung gebracht werden muß. Dies bedeutet, daß der Stufenzustand eine niedrigere Bindungsenergie aufweist als der Terrassenzustand, was im Gegensatz steht zu den Ergebnissen auf den bisher untersuchten Kupfer-(332)- und -(21 11 9)-Oberflächen und dem Modell von Benndorf [Ben87]. Nach dieser Vorstellung, die auf die Anwendung der Lewis'schen Säure-Base-Theorie auf Oberflächenreaktionen von Stair [Sta82] zurückgreift, wird die Kupfer-Oberfläche als Lewis-Säure und das Kohlenmonoxid als Lewis-Base betrachtet. Diese Einteilung basiert auf der beobachteten Austrittsarbeitsänderung bei der Adsorption, bei der sich zeigt, daß Kupfer als Elektronenakzeptor und Kohlenmonoxid als Elektronendonator fungiert. Wird nun der Adsorptionsplatz auf einer oberen Stufenkante einer gestuften Kupfer-Oberfläche betrachtet, so zeigt sich, daß dieser Platz als stärkerer Elektronenakzeptor wirkt als ein Platz auf der Terrasse, weil der Stufenplatz leicht positiv polarisiert ist. Die Bindung der Lewis-Base Kohlenmonoxid mit der stärkeren Lewis-Säure erklärt nun die höhere Bindungsenergie eines Stufenzustandes gegenüber der eines Terrassenzustandes. Dies ist auch verknüpft mit einer stärkeren

Austrittsleistungsänderung bei der Besetzung der Stufenplätze als bei der Besetzung der Terrassenplätze.

Das von Benndorf entwickelte Modell läßt sich auch auf die Kohlenmonoxidadsorption auf Nickeloberflächen anwenden. Sie führt dort zu einer Erhöhung der Austrittsleistung. Dementsprechend erniedrigt sich die Bindungsenergie des Kohlenmonoxids an den Stufen von Nickeloberflächen und zwar unabhängig von deren Orientierung [Ben90].

Ein Vergleich mit den an der (551)-Kupferoberfläche gewonnenen Ergebnissen zeigt, daß sich diese Betrachtung offenbar nicht auf die gestufte Kupferoberfläche mit (110)-Terrassen übertragen läßt. Dieser Befund soll im folgenden eingehend diskutiert werden, wobei die bei Kupfer im Vergleich zum Nickel wesentlich geringere Rückbindung zum Kohlenmonoxid berücksichtigt werden soll.

Untersuchungen zur Adsorption an gestuften Oberfläche mittels Photoelektronenbeugung [Ter00] und Rastertunnelmikroskopie [Zöp00] haben gezeigt, daß eine Adsorption von Kohlenmonoxid auf den unteren Stufenkanten einer Kupferoberfläche nicht stattfindet, was auf die ungünstigeren Bedingungen für die Rückbindung des Kohlenmonoxids an das Metall zurückgeführt wird. Ein Adsorptionsplatz an den unteren Stufenkanten wird daher für die weitere Diskussion ausgeschlossen.

Verglichen mit den anderen niedrig indizierten Oberflächen weist die (110)-Oberfläche eine deutliche höhere Korrugation der Oberfläche und ihrer Ladungsdichte senkrecht zu den Reihen auf. Daher kann angenommen werden, daß diese im Falle der (551)-Oberfläche durch die Stufen nicht mehr wesentlich verstärkt wird. Damit unterscheiden sich die in [001]-Richtung verlaufenden Atomreihen am Rande einer Terrasse bezüglich der Ladungsdichte und damit der Bindungsenergie für Kohlenmonoxid nur wenig von den übrigen. Es bildet sich daher an den oberen Stufenkanten kein gesonderter Adsorptionsplatz mit höherer Bindungsenergie heraus. Die Variationsbreite der Desorptionsenergie auf gestuften Kupfer-Oberfläche ergibt sich dementsprechend nur aus der Korrugation der Oberfläche. Auch theoretische Berechnungen [Kum92, Rou98] zeigen, daß der Adsorptionsplatz auf der oberen Stufenkante einer Kupferoberfläche nicht derjenige mit der größten Bindungsenergie sein muß.

Die Besetzung der Stufenplätze auf der (551)-Oberfläche trägt nicht zur Änderung der Austrittsleistung bei. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, daß die Kohlenmonoxid-Moleküle an den Stufen gekippt angeordnet sind, so daß die Elektronendichteübertragung vom Kohlenmonoxid zum Metall nur wenig zur Austrittsleistungsänderung beiträgt, da diese senkrecht zur Oberfläche gemessen wurde. Eine weitere Erklärung ergibt sich daraus, daß die Terrassen bei der Besetzung der Stufenplätze bereits voll mit Kohlenmonoxid bedeckt sind, so daß die Besetzung der Stufenplätze zu einer Depolarisation des Adsorbats auf den Terrassen führen kann, die den eigentlich erwarteten Austrittsleistungsabfall kompensiert.

Zusammenfassend läßt sich folgende Modellvorstellung für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Kupfer-(551)-Oberfläche entwickeln.

Die Kohlenmonoxid-Moleküle adsorbieren zuerst on top auf den Reihen der Terrassen in [001]-Richtung. Für die Besetzung dieser Plätze kann von einer precursorkontrollierten Adsorption ausgegangen werden. Sie führt zu einer deutlichen Erniedrigung der Austrittsleistung und zeigt nicht zuletzt durch den Wert für die Bindungsenergie große Ähnlichkeit mit dem Zustand auf der ungestuften Oberfläche.

Bei weiterer Belegung der Oberfläche werden die Plätze auf den Stufenfacetten der Oberfläche besetzt. Diese haben eine Desorptionsenergie von 44 kJ/mol und leisten keinen meßbaren

Beitrag zur Änderung der Austrittsarbeit. Dies könnte dadurch verursacht sein, daß die Kohlenmonoxid-Moleküle auf diesen Plätzen so weit gegen die Oberflächennormalen geneigt sind, daß die Richtung der Elektronendichteübertragung nahezu parallel zu der Ebene erfolgt, in der die Austrittsänderung makroskopisch gemessen wird. Dieses Abwinkeln der Kohlenmonoxid-Moleküle an den Stufen kann sowohl sterisch bedingt als auch durch elektrostatische Wechselwirkung mit dem auf den Terrassen adsorbierten Kohlenmonoxid verursacht sein.

Das Intensitätsverhältnis für den Terrassen- und den Stufenzustand beträgt, wie in Kapitel 6.1.2.1.3 gezeigt worden ist, ungefähr 4:1. Bei sehr naiver Abzählung der Terrassen- und Stufenatome in der Elementarzelle der (551)-Oberfläche ergibt sich ein Verhältnis von 2:1. Daraus ließe sich ableiten, daß die Stufen der Oberfläche nur halb so dicht mit Kohlenmonoxid bedeckt sind wie die Terrassen. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die auf den Stufenfacetten adsorbierten Kohlenmonoxid-Moleküle starken sterischen oder elektrostatischen Wechselwirkung mit den auf den Terrassen adsorbierten Kohlenmonoxid-Molekülen unterliegen, die sicherlich zu dieser Einschränkung in der Belegung der Oberfläche führen.

Bei weiterer Belegung verdichtet sich das Adsorbat. Es adsorbieren weitere Kohlenmonoxid-Moleküle auf den Reihen der Terrassen und an den Stufen, so daß die Kohlenmonoxid-Moleküle nicht mehr direkt über einem Kupferatom sitzen, sondern leicht aus der Idealposition verschoben sind. Daraus resultiert eine erniedrigte Desorptionsenergie. Dieser Kompressionszustand führt zu einer Depolarisation des Adsorbats und damit zur beobachteten Umkehr in der Änderung der Austrittsarbeit.

Beim Aufheizen der Probe desorbieren zuerst Moleküle aus dieser verdichteten Struktur, und die auf der Terrasse und an den Stufen verbleibenden Kohlenmonoxid-Moleküle können ungestörtere Plätze mit höherer Bindungsenergie einnehmen und desorbieren daher erst bei höherer Temperatur.

Dabei ist bemerkenswert, daß ein vergleichbarer Kompressionszustand auf der ungestuften Kupfer-(110)-Oberfläche nicht und oder nur mit sehr geringer Intensität vorhanden ist [Sch92b], obwohl die Adsorption von Kohlenmonoxid jeweils bei vergleichbaren Temperaturen durchgeführt worden ist. Auf der (551)-Oberfläche desorbiert ein Fünftel der gesamten Kohlenmonoxidmenge aus diesem Kompressionszustand. Dies kann zum einen dadurch verursacht sein, daß der Terrassenzustand auf der (551)-Oberfläche im Vergleich zur ungestuften Oberfläche eine geringere Intensität hat und daher die Intensität der Desorption aus dem Zustand a vergleichsweise hoch erscheint, da auf der gestuften Oberfläche die Terrassen möglicherweise nicht vollständig besetzt sind. Andererseits kann dieser Zustand aber auch erst durch die Existenz der Stufen induziert sein. Die Wechselwirkung der Kohlenmonoxid-Moleküle untereinander erfolgt auf der (110)-Oberfläche nur in einer Richtung, nämlich längs der [001]-Reihen. In der dazu senkrechten Richtung der Oberfläche sind die Kohlenmonoxid-Moleküle durch die Gräbenstruktur der Oberfläche so stark voneinander entfernt, daß dort keine Wechselwirkung auftritt. Auf der gestuften Oberfläche hingegen erfolgt an den Stufenkanten auch eine Wechselwirkung senkrecht zu den Reihen. Dies würde darauf hinweisen, daß die Intensität dieses Desorptionszustandes, die - in geringem Maße - auch auf der ungestuften Oberfläche gefunden wird, von Oberflächendefekten verursacht wird.

In Übereinstimmung mit dieser Überlegung zeigt sich bei der Desorption von Kohlenmonoxid von der (111)-Oberfläche, auf der die Kohlenmonoxid-Moleküle in zwei Richtungen miteinander wechselwirken können, ebenfalls eine sehr intensive Desorption aus einem Kompressionszustand mit vergleichbarer Desorptionsenergie [Kir86].

## 6.2 Untersuchungen nach Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff

Die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit einer mit Sauerstoff vorbelegten Kupferoberfläche ist bereits mehrfach untersucht worden.

Habraken et al. haben die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit allen drei niedrigindizierten und mit Sauerstoff vorbelegten Kupferoberflächen mittels Ellipsometrie, LEED und Auger-Elektronen-Spektroskopie untersucht [Hab79a-c]. Dabei haben sie beobachtet, daß die Anwesenheit eines heißen Filaments die Reaktionswahrscheinlichkeit von Kohlenmonoxid mit präadsorbiertem Sauerstoff im Temperaturbereich von 475 bis 630 K um das Zweifache erhöht [Hab79a]. Außerdem stellten sie nach mehreren Experimentierzyklen auf der Oberfläche eine auch nach Reduktion mit Kohlenmonoxid verbleibende Menge Sauerstoff fest. Bei der Reduktion der Oberfläche bleibt das Sauerstoff-Auger-Signal über einen gewissen Bereich konstant, obwohl Sauerstoff von der Oberfläche entfernt wird. Die dabei auftretende Änderung der Sauerstoff-Konzentration wurde von ihnen mittels Ellipsometrie bestimmt.

Schneider et al. [Sch92b] haben den Einfluß der Sauerstoff-Vorbelegung auf die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit der ungestuften (110)-Oberfläche untersucht. Sie erhalten gegenüber der reinen (110)-Oberfläche eine verringerte Intensität der Zustände im Thermodesorptionsspektrum und eine verringerte Bindungsenergie für die Adsorption von Kohlenmonoxid. Aufgrund der erniedrigten Desorptionsenergie halten Schneider et al. die Sauerstoffinduzierte Bildung von (111)-Facetten für die mögliche Ursache, obwohl sie keine weiteren Anhaltspunkte für eine Rekonstruktion der Oberfläche haben.

Fu et al. [Fu 92] haben die Wechselwirkung der (311)-Oberfläche mit verschiedenen Gasen, darunter Kohlenmonoxid und Sauerstoff, untersucht und im Thermodesorptionsspektrum der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche nach Adsorption von Kohlenmonoxid ebenfalls eine Verschiebung des Kohlenmonoxid-desorptionsmaximums zu niedrigeren Temperaturen gefunden, die sie mit der Blockierung von Adsorptionsplätzen für Kohlenmonoxid durch Sauerstoff begründen.

Nach der Belegung der Oberfläche mit definierten Mengen Sauerstoff, die auch mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie kontrolliert worden ist, wurde die Wechselwirkung der Oberfläche mit Kohlenmonoxid untersucht. Dabei sollte insbesondere der Unterschied zur Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit der unbelegten Oberfläche und damit der promovierende oder passivierende Einfluß des Sauerstoffs auf die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit der Kupferoberfläche geklärt werden. Darüberhinaus sollen die hier erhaltenen Ergebnisse bei der Interpretation der Ergebnisse zur Wechselwirkung mit Kohlendioxid helfen.

### 6.2.1 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen

Es wurden unterschiedliche Meßreihen durchgeführt, die möglichst den Einfluß des Sauerstoffs und den Einfluß des Kohlenmonoxids getrennt sichtbar machen sollen.

In einer Meßreihe wurde die Oberfläche mit unterschiedlichen Sauerstoffmengen (5 bis 20 L) vorbelegt und anschließend jeweils ein Desorptionsspektrum nach Belegen mit immer der gleichen Menge Kohlenmonoxid (10 L) aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-11 dargestellt. Dabei sind die unterschiedlichen Spektren durch einen konstanten Offset voneinander getrennt. Obwohl die Messungen bis zu einer Temperatur von 800 K durchgeführt worden sind, wurden die Spektren nur bis zu einer Temperatur von 500 K dargestellt, weil im

Bereich höherer Temperaturen keine Desorption mehr beobachtet werden konnte, und diese Darstellung die Strukturen bei niedrigerer Temperatur deutlicher hervortreten läßt.

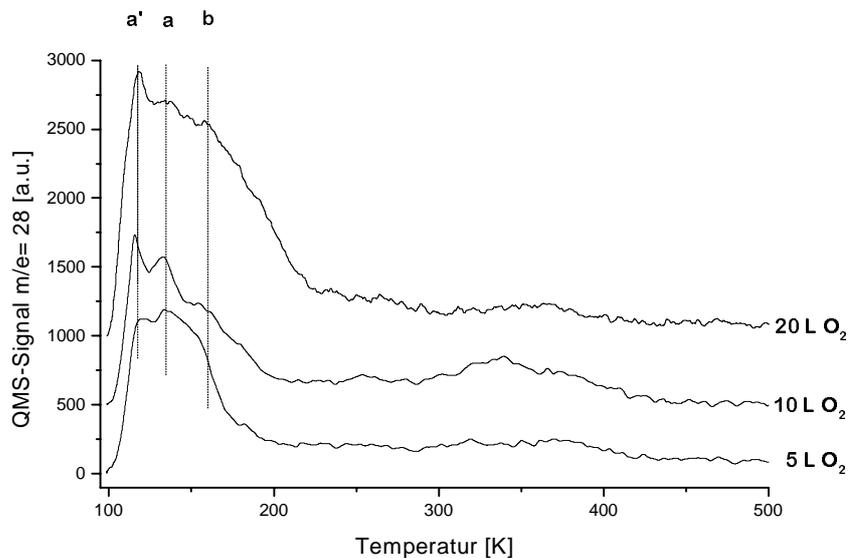


Abbildung 6-11: Desorption von Kohlenmonoxid nach 10 L Kohlenmonoxid-Adsorption auf der mit unterschiedlichen Mengen Sauerstoff vorbelegten Oberfläche

Hier zeigen sich große Unterschiede zum Spektrum der nicht mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche. Die Zustände der Desorption sind sehr undifferenziert. Die bisher in den Spektren beobachteten Zustände a, b und c zeigen sich in anderen Intensitätsverhältnissen, zusätzlich werden weitere Zustände sichtbar.

Zusätzlich zum niederenergetischsten Zustand a, der bisher bei 130 K aufgetreten ist, zeigt sich ein Zustand a' bei 118 K. Für den Zustand a kann aus diesen Spektren eine Desorptionstemperatur von 135 K entnommen werden. Für den Desorptionzustand b ist die Desorptionstemperatur von 155 K nur sehr ungenau zu bestimmen. Der bisher höchstenergetischste Zustand c, der bei 200 K aufgetreten ist, kann in diesen Spektren nur als Schulter des Zustands b entdeckt werden. Zusätzlich zeigt sich insbesondere in den Spektren mit einer Sauerstoff-Vorbelegung von 10 und 20 L ein sehr breites und undifferenziertes niedriges Maximum des Quadrupolmassenspektrometer-Signals im Temperaturbereich um 350 K.

In einer zweiten Meßreihe wurde die auf 100 K abgekühlte Oberfläche zunächst mit 5 L Sauerstoff vorbelegt. Anschließend wurde mehrfach die jeweils gleiche Menge von 10 L Kohlenmonoxid adsorbiert und die Desorption bis 800 K thermodesorptionsspektroskopisch verfolgt. Dabei zeigten sich ständig veränderte Spektren, die jedoch einer konstanten Form entgegenstreben.

Nach mehrmaliger Ad- und Desorption von Kohlenmonoxid tritt der Zustand c deutlicher hervor, jedoch mit einer viel geringeren Intensität als bei der nicht mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche. Ein Spektrum, wie es nach einmaliger Vorbelegung mit 20 L Sauerstoff und mindestens fünfmaliger Kohlenmonoxid-Ad- und Desorption erhalten wird, ist in Abbildung 6-12 dargestellt.

Nach mehrfacher Ad- und Desorption von Kohlenmonoxid nähert sich also das Aussehen des Spektrums dem der unbelegten Oberfläche an. Parallel dazu sinkt im Auger-Elektronen-Spektrum die relative Intensität des Sauerstoffüberganges von 0,24 auf 0,20.

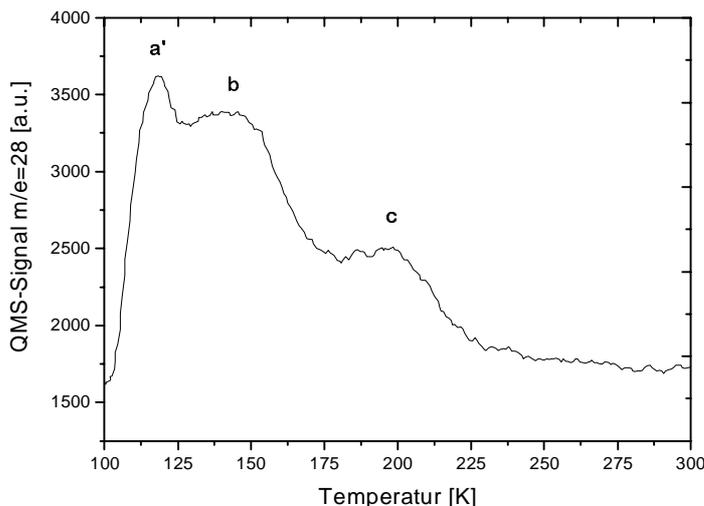


Abbildung 6-12: Desorption von Kohlenmonoxid nach mehreren Kohlenmonoxid-Adsorptions-Desorptionszyklen der mit 20 L Sauerstoff vorbelegten Oberfläche. Aufheizgeschwindigkeit 4,02 K/s, Kohlenmonoxidbelegung 10 L

In diesem Spektrum zeigt sich weiterhin der Zustand a' bei 118 K. Bei 140 K erscheint ein breiter, undifferenzierter Zustand, der sich zwischen der Desorptionstemperatur der Zustände a und b der reinen Oberfläche befindet, hier jedoch ebenfalls mit b bezeichnet werden soll. Der bisherige höchstenergetische Zustand c ist nun wieder bei 200 K, jedoch mit deutlich verminderter Intensität, zu detektieren.

Von einer nur anfänglich mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche ist auch eine Spektrenschar unter Variation der Kohlenmonoxid-Belegung gemessen worden. Die Oberfläche wurde anfangs mit 10 L Sauerstoff vorbelegt und anschließend die Kohlenmonoxid-Belegung variiert. Eine Auswahl der erhaltenen Spektren ist in Abbildung 6-13 dargestellt. Die Sauerstoff-Bedeckung wurde mittels der Auger-Elektronen-Spektroskopie kontrolliert, das Sauerstoff / Kupfer-Verhältnis betrug 0,2. Die Belegung an Kohlenmonoxid wurde von 0,25 bis 10,0 L variiert. Bei dieser Spektrenschar zeigt sich deutlich ein anderes Intensitätsverhältnis der Desorptionszustände a und b als in Abbildung 6-12. Besonders auffallend ist das Fehlen von Zustand c. Die Zustände a und b wachsen ab kleinsten Belegungen gleichmäßig heran, bei Belegungen von 2 bis 5 L wächst vor allem Zustand b, bei größeren Belegungen wächst der Zustand a bis er eine ähnliche Intensität wie b zeigt. Diese Charakteristik zeigt, daß sich noch nicht die in Abbildung 6-12 dargestellte Endform herausgebildet hat. Diese Spektrenschar stellt eine Zwischenstufe zwischen dem in Abbildung 6-11 und dem in Abbildung 6-12 wiedergegebenen Verhalten dar.

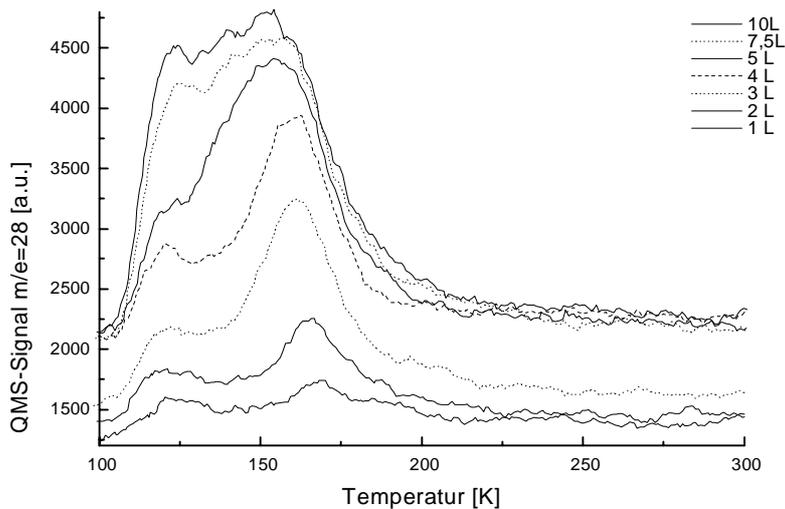


Abbildung 6-13: Variation der Kohlenmonoxid-Belegung bei der Desorption von der mit 10 L Sauerstoff vorbelegten Oberfläche

In einer weiteren Meßreihe wurden die gleichen Bedingungen wie bei der letzten gewählt, allerdings mit dem Unterschied, daß bei der Aufnahme der Thermodesorptionsspektren nicht die Masse des Kohlenmonoxids,  $m/e=28$ , sondern die Masse des Kohlendioxids,  $m/e=44$ , verfolgt worden ist. Es sollte untersucht werden, ob die Abnahme des Sauerstoffgehalts der Oberfläche, die mit Auger-Elektronen-Spektroskopie nach Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid nachgewiesen wurde, auf die Bildung von adsorbiertem Kohlendioxid zurückgeführt werden kann, das in einem anschließenden Desorptionsexperiment nachzuweisen ist. Im Spektrum des Quadrupolmassenspektrometers erschien jedoch kein diskreter Zustand für die Desorption von Kohlendioxid. Nur im Bereich hoher Temperaturen zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Kohlendioxid-Intensität. Dies ist in Abbildung 6-14 dargestellt. Dabei ist das Signal des Quadrupolmassenspektrometers in dieser und der folgenden Abbildung eine Größenordnung empfindlicher als bei den übrigen Thermodesorptionsspektren dargestellt.

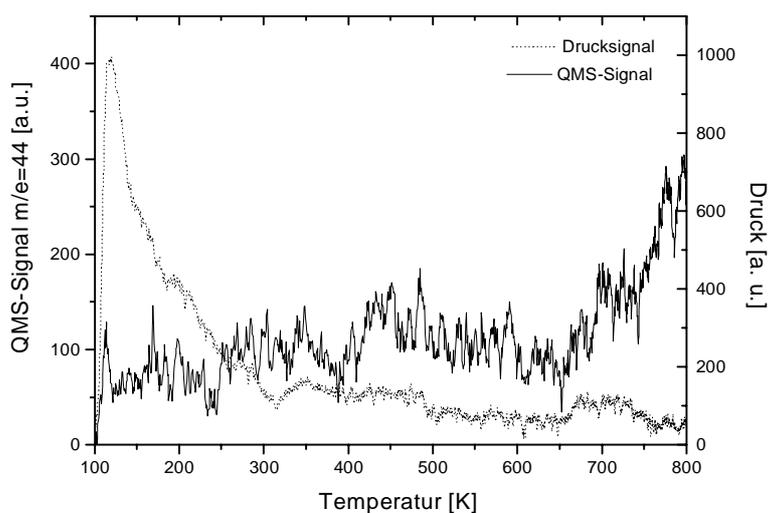


Abbildung 6-14: Desorption von Kohlendioxid von der mit 10 L Sauerstoff und anschließend mit 10 L Kohlenmonoxid belegten Oberfläche, das Drucksignal ist gepunktet dargestellt

Nur im ersten Spektrum einer Meßreihe kann ein Kohlendioxid-Signal detektiert werden, wenn die Oberfläche über einen längeren Zeitraum dem Restgas ausgesetzt gewesen ist. Es ist ein Desorptionsmaximum bei 112 K und ein breites Maximum im Bereich um 500 K zu sehen - siehe Abbildung 6-15.

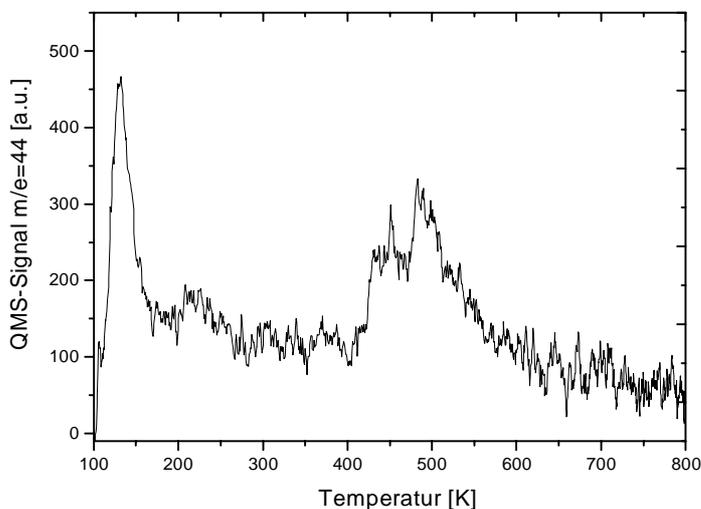


Abbildung 6-15: Desorption von Kohlendioxid von der mit 10 L Kohlenmonoxid belegten Oberfläche. Diese war, nachdem sie mit 10 L Sauerstoff belegt worden ist, über einen Zeitraum von etwa 15 Stunden dem Restgas ausgesetzt gewesen und anschließend abgekühlt und mit Kohlenmonoxid belegt worden.

### 6.2.1.1 Auswertung nach Redhead

Aus den Temperaturen der Desorptionsmaxima in Abbildung 6-12 lassen sich mit Hilfe der Redhead-Gleichung unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung und eines präexponentiellen Faktors von  $k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  folgende Desorptionsenergien berechnen:

Zustand a':	$T_D = 118 \text{ K}$ ,	$E_D = 29 \text{ kJ/mol}$
Zustand b:	$T_D = 140 \text{ K}$ ,	$E_D = 35 \text{ kJ/mol}$
Zustand c:	$T_D = 200 \text{ K}$ ,	$E_D = 51 \text{ kJ/mol}$

Den Desorptionszuständen, die bei höheren Temperaturen auftreten, soll an dieser Stelle keine diskrete Desorptionsenergie zugeordnet werden, da sie in seinem sehr breiten Temperaturbereich auftreten.

### 6.2.1.2 Bestimmung der Intensitätsverhältnisse

Es werden wie bereits unter 6.1.2.1.3 die Intensitätsverhältnisse der Desorptionszustände ermittelt. Dazu wird das Spektrum der Abbildung 6-12 mit Hilfe von Doppelsigmoidal-Funktionen angepaßt. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurden die Spektren in diesem Fall nur bis zu einer Temperatur von 300 K betrachtet.

Für die Desorptionszustände nach einer einmaligen Belegung mit Sauerstoff und mehrmaliger Belegung mit 10 L Kohlenmonoxid werden für die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse die in Abbildung 6-16 dargestellten Anpassungen gefunden.

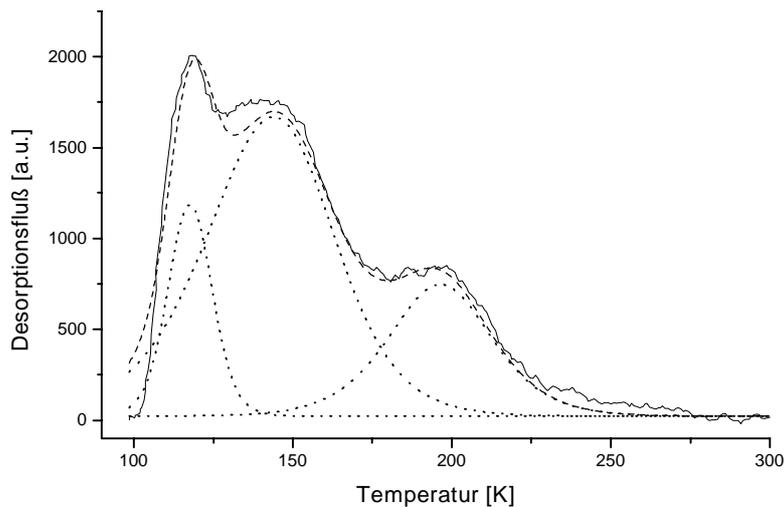


Abbildung 6-16: Anpassung des Thermodesorptionsspektrums der Abbildung 6-12

Zustand	Intensitätsanteil	
	mit	ohne Sauerstoff-Vorbelegung
a	15 %	20 %
b	62 %	15 %
c	23 %	65 %

Die in der Tabelle wiedergegebenen Intensitätsverhältnisse der drei beobachteten Zustände, die aufgrund der Anpassung erhalten wurden, entsprechen dem, was nach der Betrachtung des Spektrums in etwa auch zu erwarten war. Die Verhältnisse der Zustände b und c an der Gesamtintensität des Spektrums haben sich gegenüber der nicht mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche nahezu umgekehrt. Dieses Verhältnis zeigt jedoch nur eine Momentaufnahme, da die Form der Thermodesorptionsspektren und damit die Verteilung der Intensität der einzelnen Zustände bei der wiederholten Ad- und Desorption von Kohlenmonoxid einer kontinuierlichen Veränderung unterworfen ist.

Für die Desorptionszustände nach einer Belegung mit 20 L Sauerstoff und 10 L Kohlenmonoxid, die in Abbildung 6-11 dargestellt sind, wurde versucht, die Spektren mit demselben Verfahren anzupassen. Dies gelang nur durch die Postulierung von mehr als drei Desorptionszuständen, da die Desorptionszustände sehr undifferenziert sind. Da die Ergebnisse der Anpassung aufgrund der Form der angepaßten Kurven physikalisch nicht sehr realistisch erscheinen, sollen sie hier nicht weiter diskutiert werden.

### 6.2.1.3 Bestimmung des Haftkoeffizienten

Zur Bestimmung des Haftkoeffizienten für Kohlenmonoxid auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche wurden die Messungen der Spektrenschar weiter ausgewertet, die in Abbildung 6-13 dargestellt worden ist. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß sich die Oberfläche durch die Messungen verändert, obwohl die Veränderung der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche innerhalb der Meßgenauigkeit der Auger-Elektronen-Spektroskopie lag. Da die Spektren nicht in der Reihenfolge auf- beziehungsweise absteigender Belegung aufgenommen worden sind, die zeitliche Reihenfolge jedoch in diesem Fall aufgrund der Veränderungen der

Oberfläche einen Einfluß auf die Meßergebnisse hat, zeigt sich bei der weiteren Auswertung der Daten eine Hysterese.

Für die Bestimmung der relativen Bedeckung  $\Theta$  wurde von den jeweiligen Spektren der Untergrund abgezogen und die Fläche unter der Kurve bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die zuerst aufgenommenen Spektren eine geringere Gesamtintensität besitzen als die im späteren Verlauf der Messungen aufgenommenen. Deshalb sind die im ersten Teil der Meßreihe gewonnenen Punkte in der Abbildung durch offenen Symbole dargestellt. Trotz dieser Streuung ist jedoch ein deutlicher Trend zu erkennen. Der Verlauf der relativen Bedeckung  $\Theta$  in Abhängigkeit von der Belegung ist in Abbildung 6-17 dargestellt.

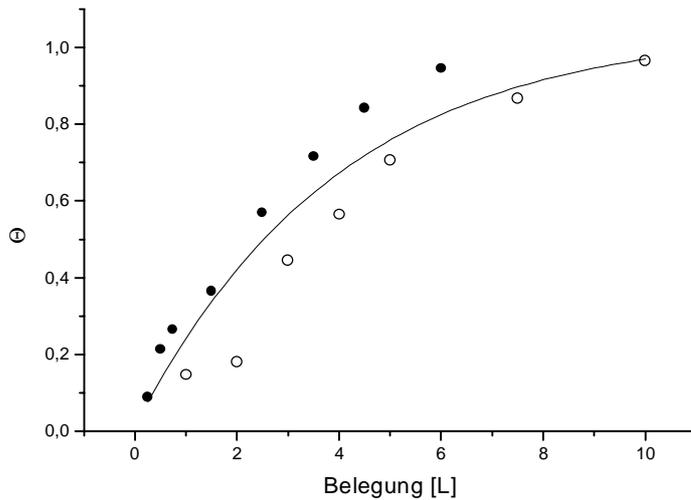


Abbildung 6-17: Abhängigkeit der Kohlenmonoxid-Bedeckung der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche von der Belegung mit Kohlenmonoxid. Offene Kreise: erste Meßreihe, gefüllte Kreise: anschließende Meßreihe

Die Kurve in Abbildung 6-17 stellt eine Anpassung der Meßpunkte mittels einer sigmoidalen Funktion dar. Zur Bestimmung des relativen Haftkoeffizienten  $s_{rel}$  wird die Steigung dieser Anpassung an den Stellen der Meßpunkte bestimmt und in Abhängigkeit von der zugehörigen relativen Bedeckung in Abbildung 6-18 dargestellt.

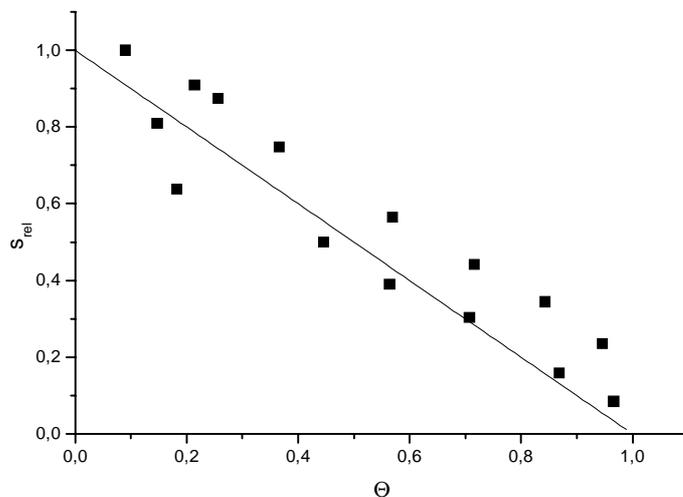


Abbildung 6-18: Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung

Der Haftkoeffizient für Kohlenmonoxid auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche zeigt hier also bei steigender Bedeckung einen linearen Abfall. Für die Adsorption kann daher nicht von einem precursorkontrolliertem Vorgang ausgegangen werden. Der Haftkoeffizient ist vielmehr direkt proportional zur Anzahl der unbesetzten Plätze. Der an die erhaltenen Werte angepasste Verlauf des Haftkoeffizienten wurde mit einer Kisliuk-Konstante von  $K=1$  berechnet.

### 6.2.2 Änderung der Austrittsarbeit

Die abgekühlte Oberfläche wurde mit verschiedenen Mengen Sauerstoff vorbelegt und die anschließende Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid durch Messung der Austrittsänderung verfolgt. Bei der Desorption wurde zusätzlich das Signal des Gesamtdrucks aufgezeichnet.

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei 100 K auf der mit 7,5 L Sauerstoff vorbelegten Oberfläche zeigt sich im Vergleich zur der nicht vorbelegten Oberfläche ein erheblich verändertes Verhalten. Wie auch schon bei den Thermodesorptionsspektren zeigt sich hier, daß die Sauerstoffvorbelegung die Wechselwirkung des Kohlenmonoxids mit der Oberfläche deutlich verändert. Die Austrittsarbeit fällt bei der Adsorption von Kohlenmonoxid um 120 meV, also nur etwa um die Hälfte des an der nicht vorbelegten Oberfläche erhaltenen Wertes. Der dort beobachtete Wiederanstieg bei höherer Belegung fehlt völlig.

Ein typischer Verlauf der Änderung der Austrittsarbeit auf der vorbelegten Oberfläche ist in Abbildung 6-19 dargestellt.

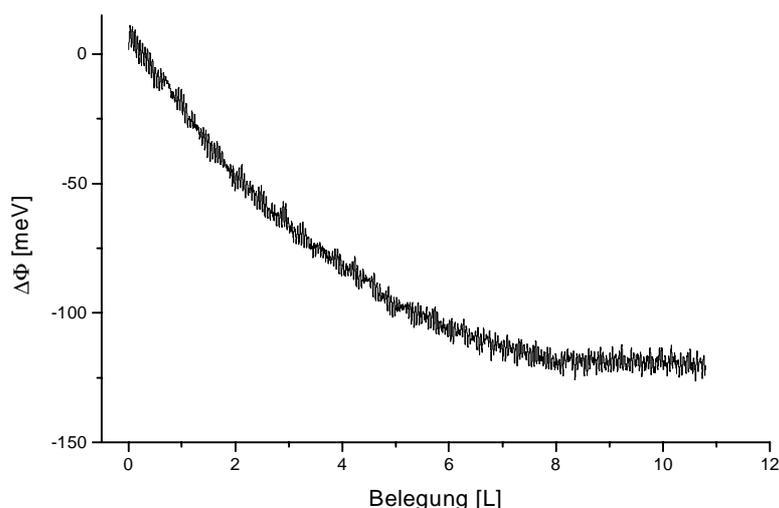


Abbildung 6-19: Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption von Kohlenmonoxid auf der mit 7,5 L Sauerstoff vorbelegten Oberfläche

Beim Aufheizen der Oberfläche zeigt die Austrittsarbeit wiederum einen völlig anderen Verlauf - siehe Abbildung 6-20 - als bei der nicht mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche. Er entspricht aber auch nicht der Umkehrung des Verlaufs der Adsorptionskurve. Beim Aufheizen der Oberfläche erhöht sich die Austrittsarbeit. Ab einer Temperatur von 350 K bleibt sie bei einem um 50 meV höheren Wert als dem der Oberfläche vor der Kohlenmonoxidadsorption konstant. Die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich in Bereiche höchst unterschiedlicher Charakteristik einteilen. Bis zu einer Temperatur von 220 K zeigt sich im Druckspektrum, das als gepunktete Linie dargestellt ist, daß Kohlenmonoxid von der Oberfläche desorbiert. Dabei ergibt sich nur ein unstrukturierter Verlauf mit einem Maximum

bei 150 K und einer Schulter in der abfallenden Flanke um 200 K. Die Austrittsenergieänderung steigt dabei von -240 auf -50 meV. Im Druckspektrum ist die Desorption aus dem Zustand a' bei 120 K und aus dem Zustand b bei 140 K zu erkennen. Diese sind mit Austrittsenergieänderungen von +50 beziehungsweise +140 meV verknüpft. Die kaum erkennbare Desorption aus dem Zustand c scheint keinen Beitrag zur Änderung der Austrittsenergie zu leisten.

Ab einer Temperatur von 250 K steigt die Austrittsenergie erneut an, so daß die Austrittsenergieänderung bei 350 K +50 meV beträgt. Dieser Anstieg läßt sich nicht mit einem Zustand im Druckspektrum korrelieren und muß daher mit Veränderungen der Struktur oder der Zusammensetzung der Oberfläche in Zusammenhang gebracht werden. Beim weiteren Aufheizen bis 800 K ist die Austrittsenergie nahezu konstant. Die Austrittsenergie geht am Ende der Messung also nicht auf den Wert der Oberfläche vor der Adsorption von Kohlenmonoxid zurück, sondern bleibt bei einem leicht erhöhten Wert. Dies läßt darauf schließen, daß während des Aufheizens irreversible Veränderungen der Oberfläche erfolgen.

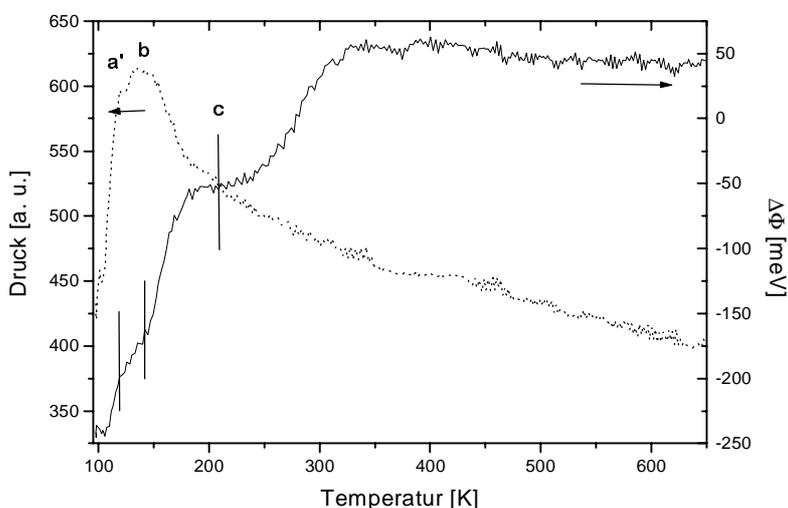


Abbildung 6-20: Änderung der Austrittsenergie bei der Desorption der mit 5 L Sauerstoff und 18 L Kohlenmonoxid belegten Oberfläche

### 6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff hat einen deutlichen Einfluß auf die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit der Kupferoberfläche. Da diese Untersuchungen nur als eine Basis für die Untersuchungen mit Kohlendioxid dienen sollten, kann hier keine abschließende Beurteilung erfolgen, sondern nur eine Zusammenstellung der Ergebnisse. Die vielen unterschiedlichen Erscheinungsformen der Thermodesorptionsspektren bei leichter Variation der Vorbelegung zeugen von Veränderungen in der Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxid und Sauerstoff auf der Oberfläche, die bei den verwendeten Untersuchungsbedingungen nicht abgeschlossen sein müssen.

In den Thermodesorptionsspektren zeigt sich gegenüber der nicht mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche ein zusätzlicher niederenergetischer Zustand a' bei 29 kJ/mol. Er tritt zusätzlich zum Zustand a auf. Der ebenfalls wieder auftretende Zustand b hat eine erheblich größere Intensität als in den Spektren der nicht mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche. Der Zustand

höchster Desorptionsenergie c ist nahezu verschwunden und kann erst nach mehrmaliger Ad- und Desorption von Kohlenmonoxid im Spektrum wieder detektiert werden.

In Abhängigkeit von der Kohlenmonoxid-Belegung zeigt sich bereits bei kleinen Belegungen neben der Desorption aus dem Zustand b eine merkliche Desorption aus den Zustand a beziehungsweise a'. Die Unterschiedung zwischen diesen beiden Zuständen a und a' ist bei den kleinen Bedeckungen schwer. Diese Veränderungen in der Intensität der einzelnen Zustände oder sogar ihr Verschwinden in den Thermodesorptionsspektren kann durch die kontinuierliche Veränderung der Oberfläche während der Aufnahme der Spektren verursacht sein.

Die Austrittsarbeit nimmt bei der Adsorption der vorbelegten Oberfläche mit Kohlenmonoxid ab, es tritt dabei nicht der charakteristische Wiederanstieg auf. Zusätzlich ist der Wert der Austrittsarbeit geringer als bei der nicht vorbelegten Oberfläche. Dieser niedrigere Wert der Austrittsarbeit legt den Schluß nahe, daß weniger Kohlenmonoxid auf der Oberfläche adsorbieren kann, weil die Adsorptionsplätze bereits vom Sauerstoff belegt sind. Das Ausbleiben des Wiederanstiegs der Austrittsarbeit bei zunehmender Belegung der Oberfläche mit Kohlenmonoxid läßt darauf schließen, daß der auf der reinen Oberfläche ausgebildete Kompressionszustand auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche vom Kohlenmonoxid nicht mehr besetzt wird.

Aus den Ergebnissen der Thermodesorptionsspektroskopie ergeben sich also Fragen, nach der Ursache für das Auftreten des Zustandes a', sowie des Verschwindens des Zustandes c. Außerdem ist unklar, ob die unabhängig von der Vorbelegung in den Spektren beobachteten Zustände a und b einer Beeinflussung durch den Sauerstoff unterliegen.

Die wiederholte Aufnahme von Thermodesorptionsspektren gleicher Kohlenmonoxidbelegung nach einmaliger Vorbelegung mit Sauerstoff führt zu einer kontinuierlichen Veränderung der Form der Spektren und der Intensitäten der verschiedenen Desorptionszustände, die einer konstanten Form entgegenstreben. Die Variation der Menge der Sauerstoff-Vorbelegung führt im untersuchten Bereich nicht zu grundsätzlichen Veränderungen in den Thermodesorptionsspektren.

Die größte Veränderung erfährt der Desorptionszustand c, der auf der nicht vorbelegten Oberfläche die größte Intensität besitzt und der Adsorption auf den (110)-Terrassen der Oberfläche zugeordnet worden ist. An der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche ist er im Thermodesorptionsspektrum erst nach mehrmaligen Desorptionszyklen zu erkennen, durch die möglicherweise wieder Sauerstoff von der Oberfläche entfernt worden ist. Daraus läßt sich schließen, daß durch die Adsorption von Sauerstoff die Adsorptionsplätze für Kohlenmonoxid auf den Reihen der Terrassen der Oberfläche blockiert werden oder aufgrund einer sauerstoffinduzierten Rekonstruktion gar nicht mehr vorhanden sind. Außerdem erscheinen die Zustände a und a' nach mehreren Zyklen als ein Zustand.

Schneider et al. [Sch92b] haben - wie bereits vorgestellt - die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der mit Sauerstoff vorbelegten Kupfer-(110)-Oberfläche untersucht. Auch ihre Thermodesorptionsspektren zeigen einen zusätzlichen Desorptionszustand bei niedriger Energie und eine starke Intensitätseinbuße des Zustands größter Desorptionsenergie. Sie finden jedoch eine starke Abnahme der Intensität der Kohlenmonoxid-Desorptionszustände bei Erhöhung der Sauerstoff-Vorbelegung. Um diese Ergebnisse zu erklären, nehmen Schneider et al. eine durch die Sauerstoff-Vorbelegung induzierte Rekonstruktion der Oberfläche an, in deren Verlauf Facetten mit [111]-Orientierung entstehen.

Für die auf der sauerstoffvorbelegten (551)-Oberfläche gefundenen Desorptionszustände kann nun folgendes Bild entworfen werden. Der Zustand c gehört zu Adsorptionsplätzen auf Terrassenplätzen der Oberfläche, die nicht oder nach mehrmaliger Ad- und Desorption von Kohlenmonoxid nicht mehr vom Sauerstoff beeinflusst werden. Der Zustand b hat nach der Vorbelegung mit Sauerstoff eine besonders große Intensität, dieser wird daher einem durch den Sauerstoff beeinflussten Platz zugeordnet. Da zugleich der Zustand c an Intensität abgenommen hat, wird angenommen, daß sich dieser Platz auf den Terrassen der Oberfläche befindet. Die Zustände a und a', die nicht eindeutig voneinander zu unterscheiden sind, und daher hier gemeinsam betrachtet werden, können nach dem Ausschluß der anderen Plätze einem vom Sauerstoff beeinflussten Platz an den Stufen der Oberfläche zugeordnet werden.

Wie auch schon im Falle der nicht vorbelegten Oberfläche wird Kohlenmonoxid auf den Terrassenplätze stärker gebunden als auf den Stufenplätzen.

Cox et al. haben die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit Kupfer-(I)-oxid bei 120 K mittels Thermodesorptionsspektroskopie und UPS untersucht [Cox91]. Sie haben für die Bindungsenergie von Kohlenmonoxid auf der Oxidoberfläche einen Wert von 70 kJ/mol bestimmt. Ihre Desorptionsspektren zeigen jedoch auch Zustände bei deutlich niedrigeren Desorptionstemperaturen. Der Ausschnitt der Spektren bei Temperaturen bis 200 K zeigt besonders bei großen Kohlenmonoxid-Belegungen große Ähnlichkeiten mit den Spektren in Abbildung 6-11. Sie finden bei der Änderung der Austrittsarbeit keine Umkehr und eine Vergrößerung des Ladungstransfers auf die Oberfläche gegenüber der nichtoxidierten Oberfläche. Die Zunahme der Bindungsenergie auf der oxidierten gegenüber der reinen Kupferoberfläche begründen Cox et al. mit dem größeren Ladungstransfer der Hinbindung des Kohlenmonoxids zum Metall. Die  $\sigma$ -Bindung des Kohlenmonoxids zum Metall wird also im Falle der Bindung zum Oxid verstärkt im Vergleich zur Bindung zum metallischen Kupfer. Dies wiederum führt zu einer Verminderung der im Falle des Kupfers ohnehin nur schwach ausgeprägten Rückbindung vom Kupfer zum Kohlenmonoxid. Dies bewirkt das Fehlen des Wiederanstiegs in der Austrittsarbeit.

Im Falle der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche zeigt sich ebenfalls kein Wiederanstieg im Verlauf der Austrittsarbeit. Allerdings kann im Gegensatz zum Oxid keine systematische Erhöhung der Bindungsenergie beobachtet werden. Dies ist sicherlich mit dem unterschiedlichen Einfluß des Sauerstoffs auf die Elektronendichteverteilung zu begründen. Im Oxid sind Sauerstoff und Kupfer gleichmäßig im Kristallgitter angeordnet, daraus ergibt sich eine regelmäßige Struktur und eine regelmäßige Elektronendichteverteilung. Im hier untersuchten Fall der Vorbelegung mit Sauerstoff ist Sauerstoff auf der Oberfläche chemisorbiert oder in oberflächennahe Schichten inkorporiert. Er befindet sich also auf unterschiedlichen Plätzen auf der Oberfläche und im Kristallgitter und erzeugt dabei eine große Inhomogenität in der Elektronendichteverteilung. Die Übertragung der Ladung vom Kupfer auf den Sauerstoff erfolgt bei inkorporiertem oder adsorbiertem Sauerstoff dadurch sehr viel unvollständiger als im Falle des Oxids. Dies spiegelt sich auch in den beobachteten, nicht unerheblichen Schwankungen und Veränderungen in der Form der Thermodesorptionsspektren wider.

Die Veränderungen, wie sie nach der Vorbelegung mit Sauerstoff im Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektrum gefunden worden sind, zeigen Ähnlichkeiten mit dem Verhalten des Restgases bei der Adsorption von Sauerstoff, das in Kapitel 5 untersucht worden ist. Die dem Kohlenmonoxid des Restgases zugeordneten Maxima treten dort anfänglich bei 130 und 200 K und bei weiteren Messungen bei 155 K auf. Es zeigen sich also auch unter den dortigen

Bedingungen Veränderungen in der Wechselwirkung des Kohlenmonoxids des Restgases mit der Oberfläche. Diese Veränderungen korrespondieren mit der hier beobachteten Herausbildung des Zustands b auf Kosten des Zustands c.

Eine merkliche Desorption von Kohlendioxid tritt nach der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche im untersuchten Temperaturbereich nicht auf. Nur nach dem längeren Kontakt der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche mit dem Restgas zeigt sich ab 500 K ein breites Desorptionsmaximum, wie in Abbildung 6-15 dargestellt. Dabei bildet sich kein diskreter Desorptionszustand aus. Dies ist auch nicht zu erwarten, da für die Desorption von Kohlendioxid eine Vielzahl von unterschiedlichen Schritten notwendig ist. Dazu gehören die Diffusion von adsorbierten Sauerstoff und adsorbiertem Kohlenmonoxid zueinander hin, die Assoziation von beiden auf der Oberfläche und die anschließende Desorption. Die Temperatur, bei der Desorption von Kohlendioxid von der Oberfläche detektiert worden ist, steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 5, in dem gezeigt worden ist, daß die Mobilität der Sauerstoffatome auf der Oberfläche bei 500 K deutlich zunimmt und eine Migration in das Volumen und aus dem Volumen heraus möglich ist.

Beim Aufheizen der Oberfläche verläuft die Änderung der Austrittsarbeit anfangs wie erwartet, steigt jedoch zwischen 250 und 350 K über den Wert vor der Kohlenmonoxid-Adsorption hinaus. Der Anstieg der Austrittsarbeit in diesem Temperaturbereich zeigt sich auch auf der nur mit Sauerstoff belegten Oberfläche und scheint von den dadurch induzierten Veränderungen der Oberfläche verursacht zu sein.

Das Adsorptionsverhalten des Kohlenmonoxid zeigt nach der Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff eine erhebliche Veränderung. Der Haftkoeffizient nimmt in Abhängigkeit von der Bedeckung stetig ab und ist der Anzahl der freien Plätze direkt proportional. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zur Adsorption von Kohlenmonoxid auf der nicht vorbelegten Kupfer-Oberfläche, bei der diese precursor-kontrolliert ist. Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche ist also stark behindert. Das Kohlenmonoxid scheint auf der Oberfläche nicht so frei beweglich zu sein und nur auf bestimmten Plätzen zu adsorbieren.

Da bereits gezeigt worden ist, daß die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche zu einer Rekonstruktion führt, kann die erhebliche Veränderung in der Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit der Oberfläche nicht wirklich verwundern. Da das Modell für die Rekonstruktion jedoch nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, muß auch die Überlegung über die Adsorption und die Adsorptionsplätze für Kohlenmonoxid auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche mit vielen Fragezeichen behaftet bleiben. Trotzdem soll auf der Grundlage der in Kapitel 5 vorgeschlagenen Oberflächenstruktur nach der Adsorption von Sauerstoff auf der Kupfer-(551)-Oberfläche ein alternatives Modell für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche entwickelt werden.

Dabei wird in Übereinstimmung mit Schneider et al. [Sch92b] davon ausgegangen, daß sich [111]-Facetten ausgebildet haben. Hier muß berücksichtigt werden, daß die Stufen für Kohlenmonoxid eine größere Bindungsenergie haben als die Terrassen [Bön95,Pet01]. Dann ergibt sich folgendes Bild für die Zuordnung der Zustände: Der Zustand b entspricht einem Platz auf den (111)-Flächen der neugebildeten Facetten, da die Bindungsenergie gut mit Ergebnissen, die auf der glatten Oberfläche dieser Orientierung erzielt worden sind [Kir86], übereinstimmen.

Der Zustand c wird der Desorption von den Stufen der Facetten zugeordnet in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen auf gestuften (111)-Oberflächen [Bön95,Pet01]. Beim Zustand a kann dann davon ausgegangen werden, daß dieser ein vom Sauerstoff beeinflusster Platz ist. Die Aufteilung nach a und a' könnte dann den Unterschied von Sauerstoff-beeinflußten Stufen- und Terrassenplätzen ausmachen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Vorbelegung mit Sauerstoff nicht zu einer reinen Blockierung von Kohlenmonoxid-Adsorptionsplätzen führt, wie von Fu angenommen [Fu 92]. Denn die Adsorption von Sauerstoff führt zu einer Rekonstruktion der Oberfläche, bei der andere Facetten der Oberfläche entstehen, deren Adsorptionsplätze eine veränderte Bindungsenergie für Kohlenmonoxid haben.

Die Ergebnisse der Kohlenmonoxid-Adsorption stehen also in keinem Widerspruch zu den Überlegungen zur Rekonstruktion der Oberfläche bei Adsorption von Sauerstoff aus Kapitel 5. Es kann jedoch auch ohne die Unterstellung einer Rekonstruktion ein Modell zur Kohlenmonoxid-Adsorption auf der Sauerstoff-vorbelegten Oberfläche entwickelt werden.



## 6.3 Untersuchungen nach Vorbehandlung der Oberfläche mit Wasserstoff

Die Oberfläche wurde bei 100 K mit 1025 L Wasserstoff vorbehandelt und anschließend auf 800 K aufgeheizt. Diese Prozedur sollte dem Studium der Frage dienen, welche Veränderungen eine Wasserstoffbehandlung, die eventuell zur Probenreinigung eingesetzt werden sollte, an der reinen Oberfläche bewirkt. Um diese Veränderungen auf der Oberfläche nachzuweisen, wurde die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit der so behandelten Oberfläche untersucht. Die Unterschiede zu dem Verhalten der nicht mit Wasserstoff behandelten Oberfläche sollte als Indikator für den Einfluß von molekularem Wasserstoff auf die Oberfläche unter den gegebenen Bedingungen dienen.

### 6.3.1 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen

Nach der Behandlung mit Wasserstoff wurde die Oberfläche wieder auf 120 K abgekühlt und mit 10 L Kohlenmonoxid belegt. Beim anschließendem Aufheizen der Oberfläche auf 800 K wurde das Quadrupolmassenspektrometer-Signal für  $m/e = 28$  und der Druck in der Nebenkammer registriert. Das Thermodesorptionsspektrum zeigt nur eine unstrukturierte Desorption von Kohlenmonoxid im Temperaturbereich von 130 bis 230 K. Das Desorptionsmaximum liegt bei 166 K, wo auf der unbehandelten Oberfläche der Zustand b beobachtet wurde. Der auf der reinen Oberfläche aufgetretene Desorptionszustand a kann nicht detektiert werden, dies kann eventuell auch in der leicht erhöhten Adsorptionstemperatur begründet sein. Der Zustand größter Bindungsenergie (c) ist nur als Schulter vom Zustand b zu erkennen, die Intensitätsverhältnisse dieser Desorptionszustände haben sich also im Vergleich zu unbehandelten Oberfläche umgekehrt. Nach mehrmaliger Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid zeigen sich in der Form der Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektren erhebliche Veränderungen. In Abbildung 6-21 sind zwei Desorptionsspektren wiedergegeben, die in einer Reihe von Adsorptions-Desorptionszyklen gemessen wurden, in denen die Probe jeweils nach 10 L Kohlenmonoxidbelegung bei 120 K bis 800 K aufgeheizt wurde. Die Spektren sind nur bis 300 K gezeigt, da bei höheren Temperaturen keine Effekte mehr zu beobachten sind. Das Spektrum (1) der Abbildung 6-21 wurde im ersten, das Spektrum (2) im vierten Adsorptions-Desorptionszyklus aufgenommen.

Nach mehreren Adsorptions-Desorptionszyklen bildet sich also der Desorptionszustand bei 208 K wieder verstärkt heraus, der auf der reinen Oberfläche der Zustand größter Intensität ist. Es zeigt sich also, daß die Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid einen Einfluß auf die durch die Wasserstoff-Behandlung erfolgten Veränderungen der Oberfläche hat.

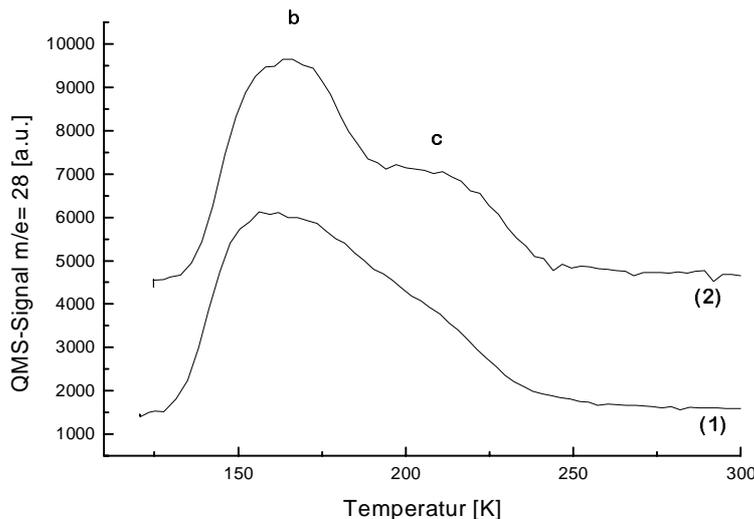


Abbildung 6-21: Kohlenmonoxid-Desorption nach Belegen der mit Wasserstoff vorbehandelten Oberfläche mit 10 L Kohlenmonoxid, (1): im ersten, (2): im vierten Adsorptions-Desorptionszyklus

### 6.3.1.1 Auswertung nach Redhead

Aus den Temperaturen der Desorptionsmaxima lassen sich mit Hilfe der Redhead-Gleichung unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung und eines präexponentiellen Faktors von  $k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  folgende Desorptionsenergien berechnen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 3,6 K/s.

$$\begin{array}{ll} \text{Zustand b:} & T_D = 166 \text{ K}, \quad E_D = 42 \text{ kJ/mol} \\ \text{Zustand c:} & T_D = 208 \text{ K}, \quad E_D = 53 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Der Unterschied zu den Desorptionsenergien der nicht mit Wasserstoff behandelten Oberfläche beträgt bei Zustand c 1 kJ/mol und befindet sich damit im Bereich des Meßfehlers. Im Fall von Zustand b beträgt die Abweichung 4 kJ/mol, was auch nicht als signifikanter Unterschied gewertet werden kann, da das Desorptionsmaximum im Fall der unbehandelten Oberfläche nur ungenau zu bestimmen gewesen ist.

### 6.3.1.2 Bestimmung der Intensitätsverhältnisse

Die Anpassung des Spektrums (2) aus Abbildung 6-21 durch zwei Doppelsigmoidal-Funktionen ergibt, daß der Anteil des Zustandes b an der insgesamt desorbierten Menge Kohlenmonoxid 52 % beträgt und der des Zustands c 48 %. Gegenüber der unbehandelten Oberfläche hat der Zustand b also auf Kosten des Zustandes c erheblich an Intensität gewonnen. Besitzt der Zustand b auf der unbehandelten Oberfläche nur ein Viertel der Intensität des Zustands c, so hat er nach der Wasserstoffbehandlung etwa die gleiche Intensität.

Die Anpassung des Spektrums (1) aus Abbildung 6-21 durch zwei Doppelsigmoidal-Funktionen führt zu keiner guten Übereinstimmung mit den Meßdaten. Eine Quantifizierung der Intensität der beiden Zustände kann hier also nicht vorgenommen werden. Ein Vergleich der beiden Spektren in Abbildung 6-21 läßt aber erkennen, daß der Zustand c im Spektrum (1) deutlich weniger ausgeprägt ist als im Spektrum (2).

### 6.3.2 Änderung der Austrittsarbeit

Die Oberfläche wurde zunächst bei 100 K mit 1025 L Wasserstoff behandelt. Anschließend wurde sie bis 800 K aufgeheizt, wieder auf 100 K abgekühlt und erneut mit 1025 L Wasserstoff behandelt. Da bei der abschließenden Wasserstoffbehandlung nur noch eine geringe Änderung der Austrittsarbeit beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, daß durch diese Behandlung ein gewisser Endzustand der Oberflächenveränderung erreicht worden ist. Anschließend wurde die Oberfläche mit 10 L Kohlenmonoxid belegt. Die dabei gemessene Änderung der Austrittsarbeit zeigt Abbildung 6-22. Die Austrittsarbeit verringert sich nur um 225 meV und zeigt auch nicht den charakteristischen Wiederanstieg bei weiterer Dosierung.

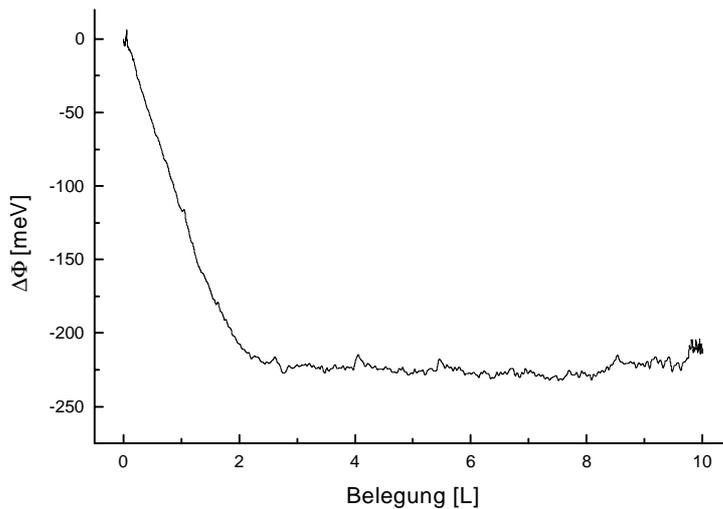


Abbildung 6-22: Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der mit Wasserstoff vorbehandelten Oberfläche

Die Änderung der Austrittsarbeit ist bei einer Dosierung von 2,5 L Kohlenmonoxid bereits abgeschlossen. Dies ist die Belegung, bei der auf der nicht vorbehandelten Oberfläche die Umkehr in der Änderung der Austrittsarbeit zu beobachten ist.

Beim anschließenden Aufheizen der Oberfläche hat sich fast derselbe Verlauf der Austrittsarbeitänderung ergeben, wie nach der alleinigen Dosierung von Wasserstoff, bei der das Kohlenmonoxid aus dem Restgas nicht mehr vernachlässigt werden konnte - siehe Abbildung 4-3. Bis 275 K zeigt sich der charakteristische Anstieg der Austrittsarbeit während der Desorption von Kohlenmonoxid um etwa 250 meV, dem sich ein weiterer Anstieg um einen ähnlichen Betrag anschließt und ab 400 K ein schwacher Abfall. Der Endwert der Austrittsarbeit liegt etwa 250 meV über dem Wert vor der Kohlenmonoxidadsorption.

Bei einer auf die Belegung mit Kohlenmonoxid folgenden Dosierung von Wasserstoff zeigte sich keine Änderung der Austrittsarbeit, diese nachträgliche Dosierung führt also zu keiner zusätzlichen Veränderung der Oberfläche.

### 6.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Da diese Untersuchungen nur zur Einschätzung der Effekte einer Behandlung der Probe in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre dienen sollten, erfolgte keine systematische Untersuchung der durch Wasserstoff und Kohlenmonoxid verursachten Adsorptionsphänomene. Die erhaltenen Ergebnisse sollen hier dargestellt und diskutiert werden, eine abschließende Beurteilung ist jedoch nicht Ziel der Untersuchungen gewesen und daher auch nicht möglich.

Das Thermodesorptionsspektrum zeigt ein sehr breites und unstrukturiertes Maximum. Im Gegensatz zum Spektrum der unbehandelten Oberfläche wird der Zustand a bei niedrigster Desorptionstemperatur nicht besetzt. Dies kann - außer an einer durch die Wasserstoffbehandlung induzierten Veränderung der Adsorptionsplätze - auch an der in diesem Fall relativ hohen Adsorptionstemperatur liegen, die hier 120 K statt vorher 100 K betrug. Denn die Desorptionstemperatur dieses Zustand liegt mit 130 K sehr niedrig.

Außerdem ist im Thermodesorptionsspektrum der Zustand höchster Bindungsenergie nur als Schulter zu erkennen. Dies läßt darauf schließen, daß die zugehörigen Adsorptionsplätze dem Kohlenmonoxid nicht zur Verfügung stehen. Da dieser Desorptionszustand den Adsorptionsplätze auf den Terrassen der Oberfläche zugeordnet worden ist, folgt daraus, daß die Wasserstoffbehandlung zu einer erheblichen Veränderung der Oberflächenstruktur oder -zusammensetzung geführt hat.

Eine mehrmalige Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid führt zu weiteren Veränderungen, die sich in der Form des Thermodesorptionsspektrums bemerkbar machen. Es bildet sich dabei der Zustand größter Bindungsenergie wieder deutlicher aus, worin auch die Triebkraft für die Veränderung der Oberfläche gesehen werden könnte. Die fehlende Besetzung des Zustands a zeigt sich auch bei der Bestimmung der Änderung der Austrittsarbeit, bei der der für die Kohlenmonoxid-Adsorption charakteristische Wiederanstieg fehlt. Bei der Bestimmung der Austrittsarbetsänderung hat sich auch gezeigt, daß eine an die Kohlenmonoxid-Adsorption angeschlossene zusätzliche Dosierung von Wasserstoff keine weiteren Veränderung mehr bewirkt.

Wie Engel [Eng92] auf der (110)-Oberfläche beobachtet hat, kann Wasserstoff und Kohlenmonoxid die Adsorption der jeweils anderen Spezies blockieren, obwohl von beiden jeweils unterschiedliche Adsorptionsplätze auf der Oberfläche besetzt werden. Da unter den gewählten Bedingungen nicht von einer Adsorption von Wasserstoff auf der Oberfläche ausgegangen werden kann, können diese Effekte hier keine Rolle spielen.

Das Herausbilden von Reflexen der (110)-Oberfläche im LEED-Bild nach der Behandlung der Oberfläche mit Wasserstoff, wie sie in Kapitel 4 dargestellt worden ist, stellt einen Widerspruch zu den Ergebnissen der Thermodesorptionsspektroskopie dar. Nach dem LEED-Bild müßten die (110)-Anteile der Oberfläche verstärkt sein, im Thermodesorptionsspektrum zeigt sich jedoch der diesen Terrassen zugeordnete Zustand c mit erheblich verminderter Intensität.

Ein Vergleich mit anderen Arbeiten ist nur stark eingeschränkt möglich, weil dort der Wasserstoff jeweils aktiviert wurde, was hier nicht geschehen ist. Die Ergebnisse der Bestimmung der Austrittsarbetsänderung und der Thermodesorptionsspektroskopie zur Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf der Kupfer-(110)-Oberfläche von Engel [Eng92] zeigen jedoch große Ähnlichkeiten mit den hier gewonnenen Ergebnissen. Die Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption und die Thermodesorptionsspektroskopie zeigen die gleichen Veränderungen im Vergleich zur alleinigen Adsorption von Kohlenmonoxid. Die Umkehrung der Intensitätsverhältnisse der Desorptionszustände lassen sich auf der (110)-Oberfläche gut mit der Wasserstoff-induzierten ( $1\times 3$ )-Rekonstruktion der Oberfläche korrelieren.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sollen daher noch einmal unter der Annahme einer Rekonstruktion der Oberfläche diskutiert werden. Die im LEED beobachteten Anteile einer (110)-Struktur könnten Teile einer LEED-Struktur einer Rekonstruktion sein, bei denen die zusätzlichen Reflexe so schwach sind, daß sie von der streifigen Struktur der Stufen überdeckt

werden. Die schlechte Ausbildung des LEED-Bildes ließe sich mit der nicht kohärenten Änderung der Oberflächenstruktur auf den einzelnen Terrassen erklären. Bei dieser Rekonstruktion entstehen möglicherweise Facetten mit [111]-Orientierung, wie dies für Rekonstruktion verschiedener (110)-Oberfläche vorgeschlagen worden ist [Con95].

Die so entstandenen Facetten böten eine Erklärung für das deutliche Auftreten des Kohlenmonoxid-Desorptionszustandes, der eine ähnliche Bindungsenergie aufweist wie die Zustände auf der (111)-Oberfläche. Die Annahme einer durch die Dosierung von Wasserstoff induzierten Rekonstruktion wird von den Ergebnissen der Kohlenmonoxidadsorption also unterstützt.

Als Unterschied zur wasserstoffinduzierten Rekonstruktion an der ebenen (110)-Oberfläche bleibt, daß die an unserer Oberfläche durch die Wasserstoff-Behandlung induzierten Veränderungen nicht direkt thermisch reversibel sind. Die wiederholte Adsorption von Kohlenmonoxid kann jedoch dazu führen, daß die durch die Wasserstoff-Behandlung induzierten Veränderungen teilweise wieder rückgängig gemacht werden und daher wieder Adsorptionsplätze auf den Terrassen einer (110)-Struktur zur Verfügung stehen.

Der bei der Desorption von Kohlenmonoxid von der mit Wasserstoff behandelten Oberfläche beobachtete Zustand b läßt sich demnach der Desorption aus den durch die Rekonstruktion entstandenen Facetten in [111]-Richtung zuordnen.

## 6.4 Die (760)-Oberfläche

### 6.4.1 LEED-Untersuchungen

Auch im Fall dieser gestuften Oberfläche zeigt sich nach der Adsorption von Kohlenmonoxid im LEED-Bild keine geordnete Überstruktur. Es ist jedoch ebenfalls eine nicht zu vernachlässigende Abnahme der Intensität der LEED-Reflexe zu bemerken. Dies läßt den Schluß zu, daß das Kohlenmonoxid auf der gestuften Oberfläche sich nicht in einer über die Terrassen hinweg kohärenten Struktur ordnet.

### 6.4.2 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit der Kupfer-(760)-Oberfläche zeigen sich erhebliche Veränderungen der Adsorptionseigenschaften durch die Adsorptions-Desorptionsexperimente. Es wurden daher unterschiedliche Meßreihen durchgeführt, in denen neben der Belegung auch der Einfluß der Anzahl der durchgeführten Adsorptions-Desorptionszyklen untersucht worden ist.

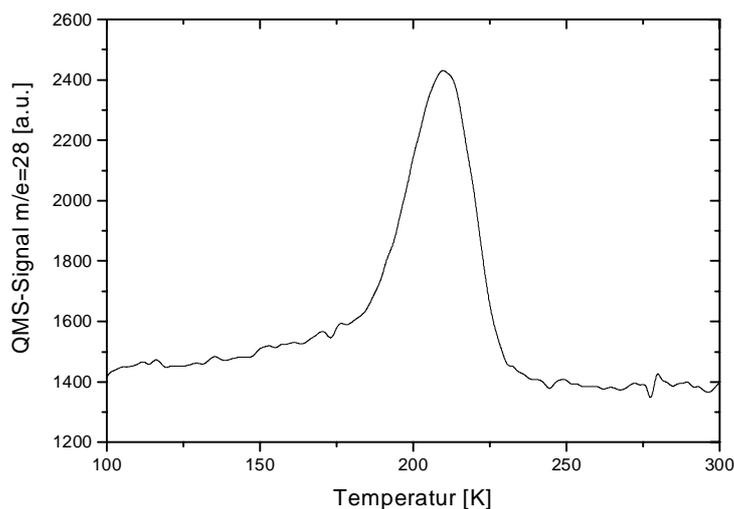


Abbildung 6-23: Kohlenmonoxid-Desorptionsspektrum nach Belegen der Kupfer-(760)-Oberfläche mit 1 L Kohlenmonoxid

Nach Belegung der Oberfläche mit 1 L Kohlenmonoxid direkt im Anschluß an die Oberflächenpräparation bei einer Adsorptionstemperatur von 100 K zeigt sich im Thermodesorptionsspektrum nur ein Zustand bei 210 K mit einem leicht ansteigenden Untergrund im Bereich niedriger Temperatur, der große Ähnlichkeit mit dem der (110)-Oberfläche besitzt. Das Spektrum ist in Abbildung 6-23 dargestellt.

Nach mehrmaliger Adsorption von jeweils 1 L Kohlenmonoxid und anschließender Desorption verschwindet dieser Zustand fast vollkommen und es bilden sich zwei weitere Zustände heraus, einer bei 125 K und einer bei 170 K. Dies ist in Abbildung 6-24 dargestellt. Im Übergang zwischen diesen beiden Extremen bilden sich alle möglichen Zwischenstufen heraus.

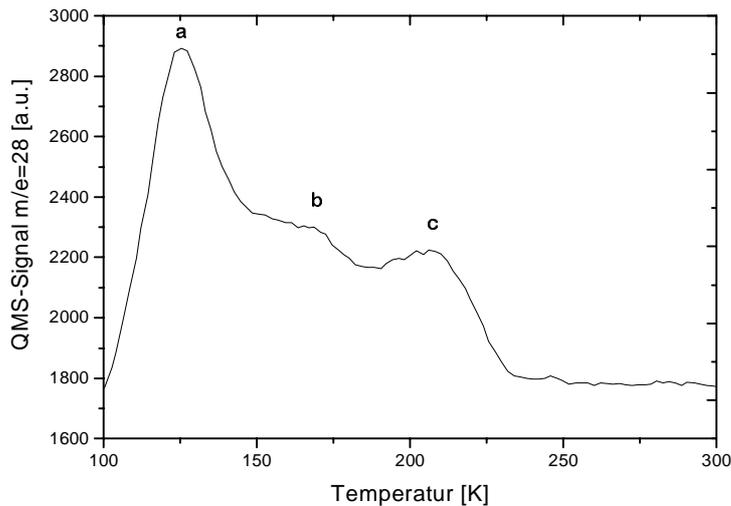


Abbildung 6-24: Kohlenmonoxid-Desorptionsspektrum nach mehrmaligen Belegen der Kupfer-(760)-Oberfläche mit 1 L Kohlenmonoxid

Insgesamt treten nach Belegen der Oberfläche mit 1 L Kohlenmonoxid drei verschiedene Desorptionszustände auf: Ein Niedertemperaturzustand (a) bei ca. 128 K, der erst nach mehrmaligen Adsorptions-Desorptionszyklen auftritt, ein teilweise aufgespaltener Zustand (b) bei 155 bzw. 165 K, der nur eine mittlere Intensität entwickelt und im Spektrum meist nur als Schulter der beiden anderen Zustände erscheint, sowie ein Zustand (c) bei 209 K, der zu Beginn der Messungen sehr ausgeprägt ist und bei zunehmender Anzahl an Adsorptions-Desorptionszyklen aber an Intensität verliert und schließlich gar nicht mehr zu detektieren ist.

Aufgrund dieser Dynamik ist die Auswertung einer Schar von Thermodesorptionsspektren mit steigender Belegung höchst zweifelhaft. Die Intensitäten können nur unter Vorbehalt miteinander verglichen werden, da die Veränderungen der Oberfläche Einfluß auf die Form der Spektren haben und diese während der Messungen nicht kontrolliert werden können.

Nachdem die Oberfläche sechsmal mit 1 L Kohlenmonoxid belegt und dieses wieder desorbiert und dabei ein Spektrum gemessen worden ist, das dem in Abbildung 6-24 entspricht, wurde eine Reihe von Thermodesorptionsspektren unter Variation der Belegung gemessen. Dies schien trotz der gerade aufgezählten Vorbehalte gerechtfertigt, weil das letzte der sechs vorher aufgenommenen Thermodesorptionsspektren sich nicht mehr wesentlich vom vorletzten unterschied. Eine Zusammenstellung dieser Spektren zeigt Abbildung 6-25.

Zustand c ist in allen Spektren nur als auslaufende Schulter der anderen Zustände auszumachen. Zustand b zeigt auch keine große Intensität und keine weitere Zunahme ab einer Belegung mit 1 L Kohlenmonoxid. Ab dieser Belegung wird zusätzlich zum Zustand a eine Niedertemperaturschulter a' ausgebildet, wobei allerdings nicht unterschieden werden kann, ob dieses allein der höheren Belegung oder nicht auch der höheren Zyklenzahl geschuldet ist.

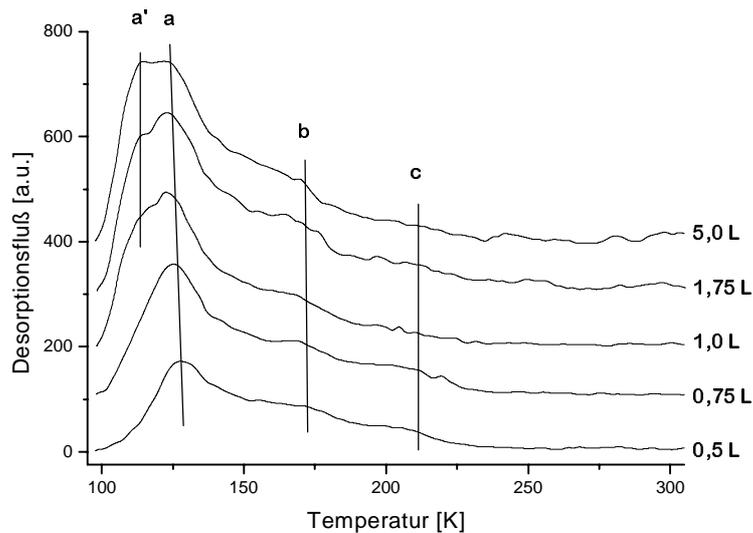


Abbildung 6-25: Thermodesorptionsspektren nach einer Belegung mit 0,5 bis 5,0 L. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden nur eine Auswahl der Spektren dargestellt und diese um konstante Werte voneinander verschoben. Die Aufnahme der Spektren erfolgte nach mehrfacher Ad- und Desorption von Kohlenmonoxid, die zu Veränderungen der ursprünglichen Form der Thermodesorptionsspektren geführt hat.

#### 6.4.2.1 Auswertung der Ergebnisse der Thermodesorptionsspektroskopie

##### 6.4.2.1.1 Bestimmung des Haftkoeffizienten

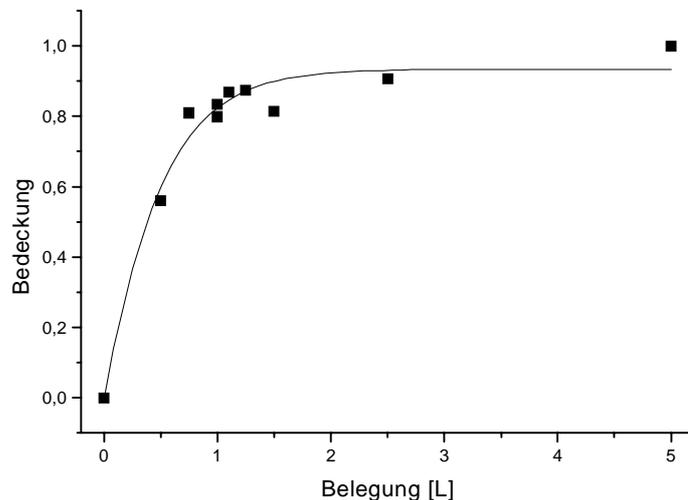


Abbildung 6-26: Relative Bedeckung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid

Zur Bestimmung des relativen Haftkoeffizienten werden die Flächen unter den Kurven der in Abbildung 6-25 dargestellten Schar von Thermodesorptionsspektren mit steigender Belegung ermittelt und auf den größten Wert normiert. Die so ermittelte relative Bedeckung ist in

Abbildung 6-26 in Abhängigkeit von der Belegung aufgetragen. Die Grafik zeigt, daß die Oberfläche bereits ab einer Belegung mit 1,5 L vollständig bedeckt ist. Die Änderung der Bedeckung mit der Belegung stellt den relativen Haftkoeffizienten dar. Dieser ist in Abbildung 6-27 in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt.

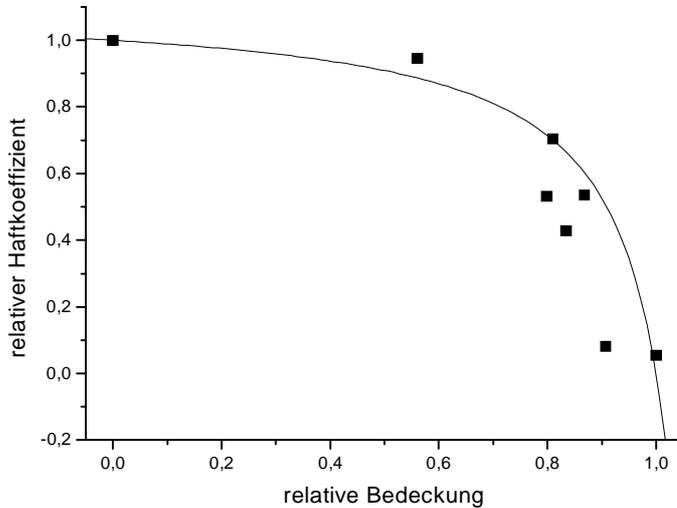


Abbildung 6-27: Relativer Haftkoeffizient in Abhängigkeit von der relativen Bedeckung der Oberfläche

Es zeigt sich, daß der relative Haftkoeffizient bis zu einer Bedeckung von 0,6 konstant bleibt und bei weiterer Bedeckung erheblich absinkt. Es kann also ebenso wie bei der vorher untersuchten gestuften Kupferoberfläche von einer precursor-kontrollierten Adsorption ausgegangen werden. Die in der Abbildung wiedergegebene Anpassung der ermittelten Werte erfolgte mit Hilfe des Kisluik-Modells mit einer Kisluikkonstante von  $K = 0,1$ .

#### 6.4.2.1.2 Auswertung nach Redhead

Aus den Temperaturen der Desorptionsmaxima in Abbildung 6-25 lassen sich mit Hilfe der Redhead-Gleichung unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung und eines präexponentiellen Faktors von  $k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  folgende Desorptionsenergien berechnen:

Zustand a':	$T_D = 112 \text{ K}$ ,	$E_D = 28 \text{ kJ/mol}$
Zustand a:	$T_D = 125 \text{ K}$ ,	$E_D = 32 \text{ kJ/mol}$
Zustand b:	$T_D = 170 \text{ K}$ ,	$E_D = 43 \text{ kJ/mol}$
Zustand c:	$T_D = 210 \text{ K}$ ,	$E_D = 54 \text{ kJ/mol}$

#### 6.4.2.1.3 Bestimmung der Intensitätsverhältnisse

Um die Dynamik der Desorptionszustände genauer zu untersuchen, wurde die frisch präparierte Oberfläche mehrmals hintereinander bei 100 K mit der gleichen Dosierung von 1 L Kohlenmonoxid belegt und beim Aufheizen auf 500 K ein Thermodesorptionsspektrum aufgenommen. Die Flächen unter den verschiedenen Desorptionsmaxima wurden wieder durch Spektrenanpassungen mit doppelsigmoidalen Funktionen ermittelt. Der Anteil der Zustände an der jeweils insgesamt desorbierten Kohlenmonoxidmenge ist in Abbildung 6-28 gegen die Anzahl der durchgeführten Adsorptions-Desorptionszyklen aufgetragen.

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Anteil des Zustands c von 80 % auf 20 % sinkt, während der Anteil des Zustands a von 0 % auf fast 60 % ansteigt. Der Anteil des mittleren Zustands b bleibt nahezu konstant im Bereich von 20 %. Der Desorptionszustand a entsteht also auf Kosten von Zustand c.

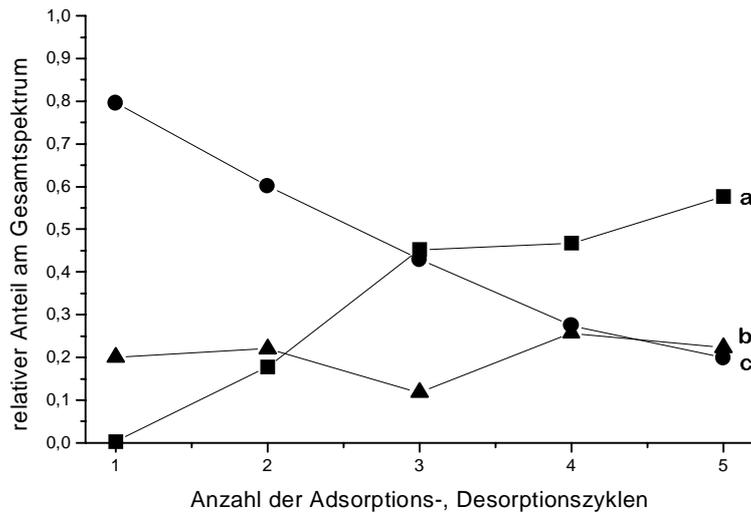


Abbildung 6-28: Relativer Anteil der Desorptionszustände am Gesamtintegral des Spektrums in Abhängigkeit von der Anzahl der Adsorptions-Desorptionszyklen

### 6.4.3 Änderung der Austrittsarbeit

Die Abbildung 6-29 zeigt den Verlauf der Austrittsarbeitänderung, die bei 100 K während der Belegung der frisch präparierten Oberfläche mit 5 L Kohlenmonoxid gemessen worden ist. Bis etwa 1,5 L erfolgt ein Abfall auf etwa -250 meV, dem sich ein leichter Anstieg auf einen Wert von -200 meV anschließt. Beim Abpumpen des Kohlenmonoxids wurde ein leichter Anstieg der Austrittsarbeit beobachtet.

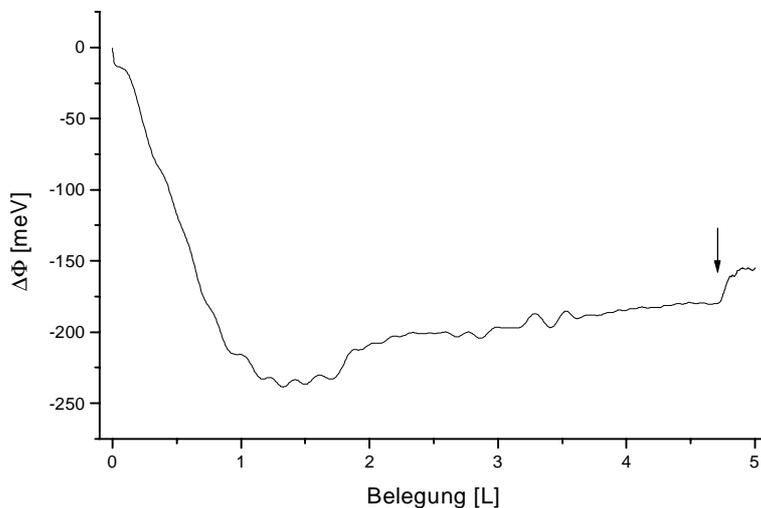


Abbildung 6-29: Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei 100 K. Der Pfeil weist auf den Beginn des Kohlenmonoxid-Abpumpens hin.

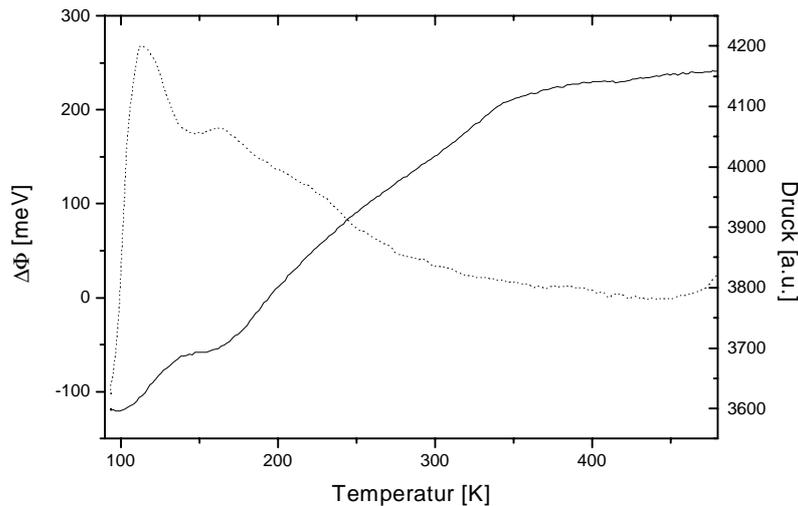


Abbildung 6-30: Änderung der Austrittsarbeit bei der Desorption von Kohlenmonoxid. Die gepunktete Linie stellt den Verlauf des Gesamtdrucks dar.

Die Änderung der Austrittsarbeit beim anschließenden Aufheizen der Oberfläche bis 500 K beträgt insgesamt + 350 meV. Dabei lassen sich mehrere Temperaturbereiche unterscheiden. Im Bereich von 100 bis 150 K, in dem Zustand a desorbiert, zeigt sich eine Austrittsarbeitsanstieg um etwa 50 meV. Bei 125 K, der Desorptionstemperatur von a, ist ein Wendepunkt in der Kurve der Austrittsarbeit zu erkennen. Bei 150 K zeigt sich ein Plateau, das den Bereich zwischen den Desorptionzuständen a und b markiert.

Im Bereich von 150 bis 300 K, in dem die Zustände b und c desorbieren, die hier nur noch sehr undeutlich im Druckspektrum zu erkennen sind, beträgt die Austrittsarbeitsänderung 200 meV. In diesem Bereich ist keine weitere Strukturierung im Kurvenverlauf zu erkennen.

Im Anschluß daran zeigt sich ein weiterer Anstieg bis zum Plateau bei 380 K, der auf eine Umordnung in der Oberflächenstruktur schließen läßt, weil in diesem Bereich keine Desorption mehr zu beobachten ist.

Die Austrittsarbeit geht nach der Kohlenmonoxid-desorption nicht auf ihren Anfangswert zurück, sondern nimmt einen um 200 meV höheren Wert an - siehe Abbildung 6-30 und Abbildung 6-32.

Um die Zuordnung der einzelnen Desorptionzustände zu den gemessenen Änderungen der Austrittsarbeit zu erleichtern, wurde der in Abbildung 6-30 dargestellte Verlauf der Austrittsarbeitsänderung gegen die aus dem Drucksignal berechnete Bedeckung aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6-31 dargestellt. Dazu wurde vom ursprünglichen Drucksignal ein linear ansteigender Untergrund abgezogen und anschließend das Integral für den Meßbereich bis zu einer Temperatur von 350 K gebildet.

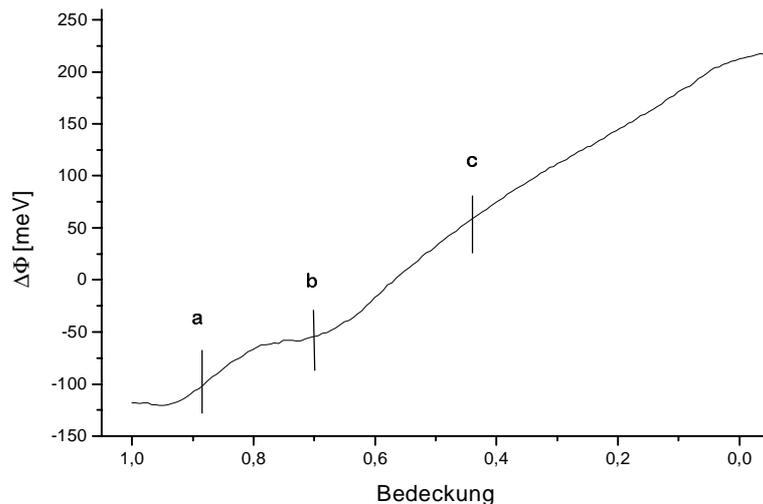


Abbildung 6-31: Änderung der Austrittsarbeit bei der Desorption von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Bedeckung

Die senkrechten Striche markieren die Belegungen, bei denen die drei Zustände ihr Desorptionsmaximum haben. Für den Zustand a läßt sich aus dieser Darstellung ein Anteil von etwa 20 % an der Gesamtbedeckung ermitteln, wobei die zugehörige Austrittsarbeitsänderung +60 meV beträgt. Die Desorption aus dem Zustand b scheint keinen Einfluß auf die Austrittsarbeit zu haben. Erst die Desorption aus Zustand c, dem ein Anteil von 60 % an der Gesamtbedeckung der Oberfläche zuzuordnen ist, führt zu einem weiteren Anstieg der Austrittsarbeit.

Die Veränderung der Adsorptionseigenschaften durch die Adsorptions-Desorptionsexperimente, die bei den Thermodesorptionsspektren deutlich wurde, kann auch bei der Bestimmung der Änderung der Austrittsarbeit beobachtet werden. Auch hier zeigen aufeinander folgende Messungen unter gleichen Bedingungen unterschiedliche Ergebnisse wie die Unterschiede der Verläufe von aufeinanderfolgenden Messungen der Austrittsarbeitsänderung in Abbildung 6-30 und Abbildung 6-32 zeigen. Bei der zweiten Messung, die in Abbildung 6-32 dargestellt ist, erscheint im Druckspektrum fast nur noch der Zustand a, parallel dazu zeigt die Austrittsarbeitsänderung einen deutlich veränderten Verlauf. Im Bereich von 100 bis 150 K, in dem der Zustand a desorbiert, steigt die Austrittsarbeit um 150 meV, gegenüber 60 meV im vorherigen Experiment. Mit der größeren Austrittsarbeitsänderung korrespondiert die deutliche Zunahme der Intensität des Zustands a im Desorptionsspektrum. In dem Temperaturbereich, in dem die Zustände b und c desorbieren, geht die Austrittsarbeitsänderung mit 150 meV gegenüber dem vorherigen Experiment (200 meV) signifikant zurück.

Deutlich zu erkennen ist, daß hier das Plateau in der Änderung der Austrittsarbeit bei 150 K, das den Übergang zwischen den verschiedenen Desorptionszuständen verdeutlicht, nicht mehr auftritt. Auf die Änderung der Austrittsarbeit im Temperaturbereich oberhalb von 300 K hat die Anzahl der durchgeführten Messungen, wie ein Vergleich von Abbildung 6-30 und Abbildung 6-32 zeigt, keinen Einfluß.

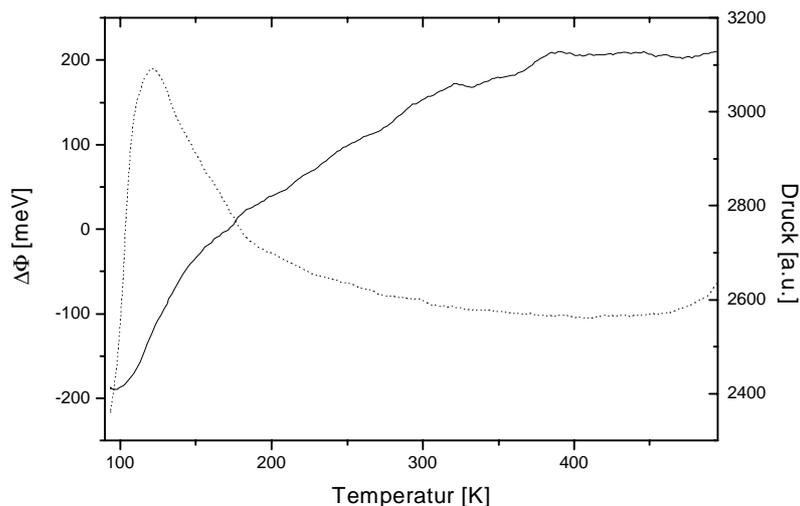


Abbildung 6-32: Änderung der Austrittsarbeit bei der Desorption von Kohlenmonoxid nach mehrmaliger Ad- und Desorption. Die gepunktete Linie stellt den Verlauf des Gesamtdrucks dar.

#### 6.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse zur Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Kupfer-(760)-Oberfläche zeigen große Veränderungen der Oberflächenstruktur im Verlauf der Adsorptions- und Desorptionsexperimente. Dies erschwert die eindeutige Interpretation der Messungen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Güte der Oberflächenpräparation nur ungenügend überprüft werden konnte. Es ist daher möglich, daß die während der Messungen aufgetretenen Veränderungen der Oberfläche auch einer ungenügenden Präparation geschuldet sind.

Im Thermodesorptionsspektrum zeigt sich der Zustand größter Desorptionsenergie (c) durch die Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid so sehr beeinflusst, daß er nach mehrmaliger Belegung nicht mehr beziehungsweise nur in sehr geringer Intensität auftritt. Dieser Zustand hat eine Desorptionsenergie von 54 kJ/mol und erniedrigt die Austrittsarbeit um ungefähr 250 meV. Während der Besetzung dieses Zustandes bleibt der Haftkoeffizient konstant. Er zeigt also ein sehr ähnliches Verhalten wie der entsprechende Zustand auf der Kupfer-(551)-Oberfläche und der (110)-Oberfläche. Er kann daher einem linearen Adsorptionsplatz auf den (110)-Terrassen der Oberfläche zugeordnet werden.

Der Anteil des aus diesem Zustand desorbierenden Kohlenmonoxids an der insgesamt adsorbierten Kohlenmonoxidmenge sinkt im Verlauf mehrerer Adsorptions-Desorptionszyklen von 80 % auf 20 %, was als Hinweis auf ein Verschwinden oder eine Blockierung der Adsorption auf den Terrassen aufgefaßt werden kann.

Nach mehrmaligen Adsorptions- und Desorptionszyklen werden zusätzliche Zustände niedrigerer Desorptionsenergie im Thermodesorptionsspektrum sichtbar, gleichzeitig verläuft die Änderung der Austrittsarbeit beim Aufheizen der Oberfläche sehr viel unstrukturierter.

Bereits bei kleinsten Belegungen zeigen sich im Thermodesorptionsspektrum Zustände unterschiedlicher Bindungsenergie. Mit einer Desorptionsenergie von 32 kJ/mol tritt der Zustand a auf. Er trägt mit einem Betrag von 60 meV zur Austrittsärbeitsänderung bei. Bei wiederholten Adsorptions- und Desorptionszyklen und Belegungen ab 1,5 L Kohlenmonoxid wird zusätzlich

an seiner niederenergetischen Flanke im Thermodesorptionsspektrum ein weiterer Zustand a' mit einer Desorptionsenergie von 28 kJ/mol ausgebildet. Die Besetzung des Zustandes a' führt zu einem sehr geringem Wiederanstieg der Austrittsarbeit. Die vollständige Belegung der Oberfläche mit Kohlenmonoxid führt also zu einer leichten Depolarisation des Adsorbats, so daß von einer leichten Kompression der Kohlenmonoxid-Moleküle bei voll belegter Oberfläche auszugehen ist. Der Anteil des Zustands a an der insgesamt desorbierenden Kohlenmonoxidmenge beträgt bis zu 60 %.

Der Zustand b mit einer mittleren Desorptionsenergie von 43 kJ/mol verändert sich während einer Reihe von Adsorptions-Desorptionsspektren nur unwesentlich. Sein Anteil an der Gesamtintensität des Thermodesorptionsspektrums bleibt nahezu konstant bei 20 %. Dieser Zustand zeigt außerdem nur einen geringen Effekt auf die Austrittsarbeit der Oberfläche.

Beim Aufheizen der Oberfläche steigt die Austrittsarbeit bis zu einer Temperatur von 380 K nahezu kontinuierlich an. Im Bereich von 250 bis 380 K läßt sich dieses nicht durch Desorption erklären, so daß auf eine Veränderung der Oberflächenstruktur zu schließen ist. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß nach der Desorption die Austrittsarbeit gegenüber der unbelegten Oberfläche um 200 meV erhöht ist.

Im Vergleich mit anderen gestuften Kupfer-Oberflächen zeigt die Kupfer-(760)-Oberfläche eine sehr leichte Beeinflussung der Oberflächenstruktur durch die Adsorption von Kohlenmonoxid, die auf den anderen Oberflächen vollständig reversibel und ohne Änderungen der Oberflächenstruktur verläuft.

Als Basis für die Diskussion der beschriebenen Effekte soll zunächst die Struktur der (760)-Oberfläche genauer betrachtet werden - siehe Abbildung 3-1b. Bei dieser Oberfläche sind die Stufen senkrecht zu den in [001]-Richtung verlaufenden Gräben und dichtgepackten Reihen angeordnet, wobei die Reihen beim Übergang von einer Terrasse zur nächsten einen Versatz aufweisen. Diese relativ offene Struktur könnte einerseits eine Instabilität der Oberfläche bezüglich Oberflächenrekonstruktionen bedingen und andererseits eine so starke Korrugation der Elektronendichte aufweisen, daß es zu einer Dissoziation des Kohlenmonoxids kommt - entweder bereits während der Adsorption oder erst während der Desorption.

Eine Dissoziation des Kohlenmonoxids auf der Oberfläche kann mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden. Auch nach einer längeren Reihe von Adsorptions-Desorptionsexperimenten konnte kein signifikanter Anstieg in der Augerintensität von Kohlenstoff und Sauerstoff auf der unbelegten Oberfläche beobachtet werden. Für Sauerstoff wäre dieses Ergebnis wegen seiner bekannten Tendenz, sich im Kupfer zu lösen, sicher zu erwarten, zumal dieser Prozeß an den offenen Stufen auch schnell ablaufen würde. Von Kohlenstoff wäre dieses aber nicht zu erwarten, was zu einer Augerspektroskopisch nachweisbaren Anreicherung auf der Oberfläche hätte führen müssen. Ferner würde eine Kohlenstoffanreicherung während einer Reihe von Adsorptions-Desorptionsexperimenten zu einer Abnahme der Kohlenmonoxidadsorptionskapazität führen, wofür bei den Thermodesorptionsuntersuchungen kein Hinweis gefunden wurde.

Als plausible Erklärung für die im Verlauf der Adsorptionsuntersuchungen beobachtete Veränderung des Adsorptionsverhaltens der Kupfer-(760)-Oberfläche verbleibt also die Annahme einer durch die Kohlenmonoxidadsorption und / oder das anschließende Aufheizen bewirkte Oberflächenrekonstruktion, bei der die (110)-Terrassen verschwinden - ähnlich wie beim Modell, das für die (551)-Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff entwickelt wurde, - und Facetten mit (111)-Oberflächen entstehen. Da im LEED keine Rekonstruktionsstruktur nach-

gewiesen werden konnte, muß davon ausgegangen werden, daß der Rekonstruktionsprozeß an verschiedenen Stellen einsetzt und zu keiner regelmäßigen Anordnung der Facetten führt.

Aufgrund dieser Vorstellung soll im Folgenden eine Zuordnung der beobachteten Adsorptionszustände versucht werden.

Der Desorptionszustand c ist einem Adsorptionsplatz auf den Terrassen mit [110]-Orientierung zuzuordnen, da seine Desorptionsenergie in diesem Bereich liegt und seine Besetzung den gleichen Effekt auf die Austrittsenergieänderung der Oberfläche hat. Auf der frisch präparierten Oberfläche ist dieser Zustand der einzige. Die Abnahme seiner Intensität im Verlauf der Adsorptions-Desorptionszyklen spricht für eine Facettierung unter Verschwinden der (110)-Terrassen.

Die Zuordnung der nach erfolgter Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid auftretenden Zustände a und b erfolgt anhand ihrer Desorptionsenergie. Sie liegt innerhalb des Bereichs, in dem auch von einer (111)-Oberfläche Kohlenmonoxiddesorption gefunden wird [Kir86]. Die Zustände a und b können daher Plätzen auf neu entstandenen Facetten zugeordnet werden, ihre Desorptionsenergie unterstützt also die Annahme der Facettierung der Oberfläche.

Der bei höherer Belegung und höherer Zyklenzahl aufgetretene Zustand bei 113 K (a') zeigt große Ähnlichkeit mit dem Zustand, der auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche aufgetreten ist. Er könnte jedoch auch einem Kompressionszustand auf der Oberfläche zugeordnet werden, da sich bei seiner Besetzung die Änderung der Austrittsenergie umkehrt. Da aber bei der Desorption die Umkehr dieses Prozesses nur in sehr geringem Umfang beobachtet wird, ist diese Zuordnung nicht sehr sicher.



## 6.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Kohlenmonoxid auf der gestuften Kupferoberfläche mit der nominellen (551)-Struktur wurde mit Hilfe von LEED, Thermodesorptionsspektroskopie und Austrittsarbemessungen untersucht.

Im Thermodesorptionsspektrum wurden drei Desorptionszustände beobachtet, die Desorptionsenergien von 33, 40, beziehungsweise 52 kJ/mol entsprechen. Der Zustand c mit der größten Bindungsenergie wurde Adsorptionsplätzen auf den (110)-Terrassen zugeordnet, die Zustände b und a einem Stufen- beziehungsweise einem Kompressionszustand. Die Adsorptionskinetik ist precursorkontrolliert mit einem Haftkoeffizienten, der bis zu einer Bedeckung der Oberfläche von 80 % konstant bleibt, um dann relativ schnell abzufallen. Die Austrittsarbeit sinkt anfänglich und steigt anschließend wieder leicht an.

Die Vorbehandlung der Oberfläche mit Wasserstoff, die aus einer Dosierung von Wasserstoff und einem anschließendem Aufheizen der Oberfläche bestand, führte zu einer deutlichen Veränderung der Oberfläche. Der niederenergetische Zustand a wurde im Thermodesorptionsspektrum nicht mehr ausgebildet, parallel dazu zeigte die Änderung der Austrittsarbeit keinen Wiederanstieg mehr. Außerdem verlor der Desorptionszustand größter Energie an Intensität. Dies deutet auf eine drastische Veränderung von Struktur oder Zusammensetzung der Oberfläche hin, die nur nach längerem Aufheizen der Oberfläche reversibel ist. Die im Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektrum aufgetretenen Veränderungen lassen sich aufgrund der Übereinstimmung der Bindungsenergien mit dem Auftreten von [111]-Facetten erklären.

Nach der Adsorption von Sauerstoff zeigte die Oberfläche bezüglich der Kohlenmonoxidadsorption ein stark verändertes Verhalten, das durch eine Sauerstoff-induzierte Rekonstruktion verursacht worden ist. Die Adsorption von Kohlenmonoxid erfolgte nicht precursorkontrolliert, sondern mit einem Haftkoeffizienten, der zur Zahl der freien Adsorptionsplätze proportional ist. Im Thermodesorptionsspektrum wurde der hochenergetische Zustand c nicht mehr ausgebildet und die beiden anderen Zustände wurden zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die Änderung der Austrittsarbeit zeigte keinen Wiederanstieg, das heißt, daß Kohlenmonoxid keinen Kompressionszustand auf der Oberfläche ausbildet, was darauf hindeutet, daß es weniger dicht angeordnet ist als auf der nicht mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche. Abgesehen von dem Auftreten eines hochenergetischen Desorptionszustands geringer Intensität wird die Bindungsenergie des Kohlenmonoxids auf der Oberfläche insgesamt herabgesetzt.

Die Untersuchungen zur Kohlenmonoxid-Adsorption auf der vorbelegten Oberfläche unterstützen die bei der Untersuchung der Sauerstoff-Adsorption vorgestellten Überlegungen zur sauerstoffinduzierten Rekonstruktion der Oberfläche, obwohl sich die Ergebnisse der Kohlenmonoxidadsorption auch ohne die Annahme einer Rekonstruktion erklären lassen.

Auf der (760)-Oberfläche konnte mittels Thermodesorptionsspektroskopie anfänglich ein Desorptionszustand mit einer Bindungsenergie von 54 kJ/mol bestimmt werden, dieser Wert entspricht der Bindungsenergie von Kohlenmonoxid auf der (110)-Oberfläche. Nach mehrmaliger Ad- und Desorption von Kohlenmonoxid nimmt die Intensität dieses Zustandes jedoch ab zugunsten von Desorptionszuständen niedrigerer Energie (28 bis 43 kJ/mol). Dies läßt auf Veränderungen der Oberflächenstruktur oder -zusammensetzung schließen.

Der Adsorptionszustand größter Energie kann wiederum einem Adsorptionsplatz auf den Terrassen der Oberfläche zugeordnet werden. Die weiteren Zustände können der Desorption von den erst nach mehrmaligen Adsorptions-Desorptionsvorgängen entstandenen Facetten zugeordnet werden. Die Bindungsenergie für Kohlenmonoxid liegt dabei in dem selben Bereich wie auf (111)-Oberflächen.

Die Austrittsarbeit wird bei der Adsorption von Kohlenmonoxid erniedrigt und zeigt nur einen sehr schwach ausgeprägten Wiederanstieg bei Sättigung der Oberfläche.

Bei der (551)-Oberfläche führt sowohl die Behandlung mit Wasserstoff als auch die Adsorption von Sauerstoff, bei der (760)-Oberfläche sogar die Kohlenmonoxidadsorption zu Veränderungen der Oberfläche. Diese sind mit einem Intensitätsrückgang oder gar dem Verschwinden von Adsorptionszuständen und mit der Ausbildung neuer Adsorptionsplätze niedrigerer Bindungsenergie verbunden.

Im folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse zur Kohlenmonoxidadsorption diskutiert werden, zunächst die nach Sauerstoffvorbelegung erhaltenen und dann die an den nicht vorbelegten Oberflächen gewonnenen. Dabei sollen die Unterschiede im Adsorptionsverhalten von Kupferoberflächen mit (111)- und solchen mit (110)-Terrassen diskutiert und mit Hilfe bekannter Bindungsvorstellungen erklärt werden.

### 6.5.1 Kohlenmonoxid auf (551)-Kupfer nach Sauerstoffvorbelegung

In der folgenden Tabelle sind die Bindungsenergien für Kohlenmonoxid an der reinen und der mit Sauerstoff vorbelegten (110)-Kupferoberfläche denen der (551)-Oberfläche gegenüber gestellt, die (110)-Terrassen aufweist.

Oberfläche	Literatur	Bindungsenergie [kJ/mol]			
		a'	a	b	c
(110)	[Sch92b]	-	34*	40*	54
(110)/O	[Sch92b]	29	-	38	52
(551)		-	33	38	52
(551)/O		29	-	35	51

\* Bei diesen beiden Desorptionsenergien handelt es sich nicht um die diskreten Zustände, sondern um das Ergebnis von Anpassungen an die stark ausgeprägte niederenergetische Flanke des Hauptzustandes, die von Schneider [Sch92b] vorgenommen wurden.

Die hier für die (551)-Oberfläche ermittelten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen, die für die (110)-Oberfläche erhalten worden sind. Die Desorptionsenergie der Terrassenzustände zeigt bei Sauerstoffvorbelegung eine leichte Erniedrigung, die sich nur knapp oberhalb der Meßgenauigkeit befindet, dasselbe gilt für den Zustand mittlerer Bindungsenergie. Der Desorptionszustand niedrigster Energie erfährt jedoch auf beiden Oberflächen eine große Beeinflussung durch die Sauerstoffvorbelegung. Er verschiebt sich deutlich zu niedrigerer Energie. Die Bindung des Kohlenmonoxids mit der Oberfläche wird also durch die Wechselwirkung mit dem präadsorbiertem Sauerstoff schwächer.

### 6.5.2 Kohlenmonoxid auf Kupferoberflächen mit (111)- und (110)-Terrassen

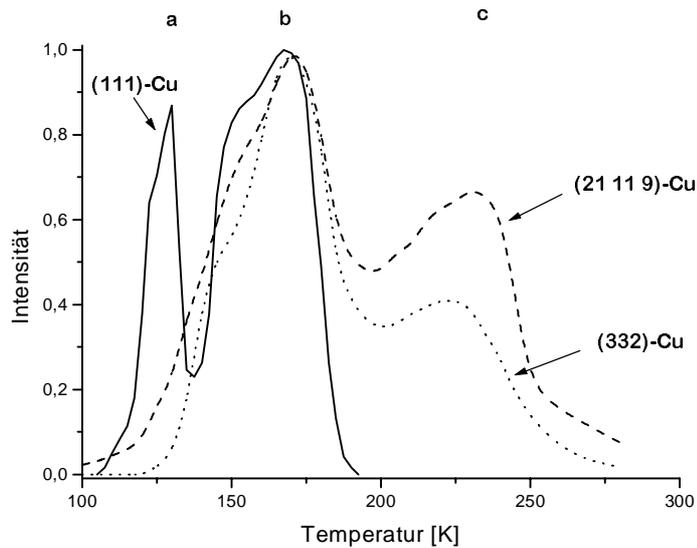


Abbildung 6-33: Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektren der (111)- [Kir86], der (332)- [Bön94] und der (21 11 9)-Oberfläche [Pet01]. Für die Darstellung ist die Intensität der Spektren auf das jeweilige Maximum normiert worden.

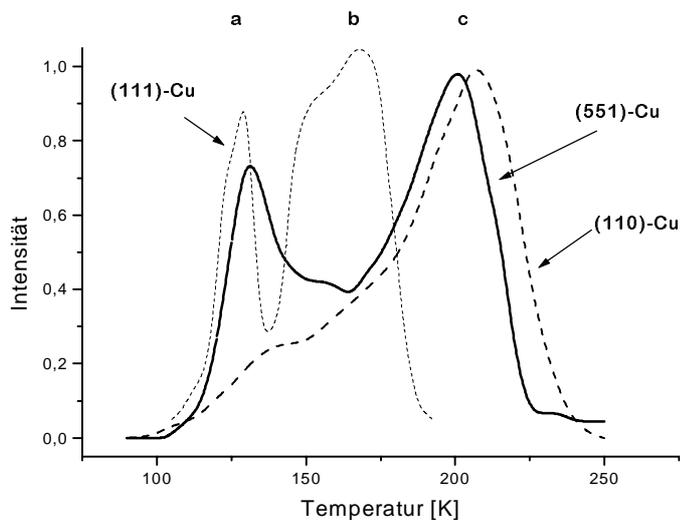


Abbildung 6-34: Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektren der (551)-, (111)- [Kir86], und der (110)-Oberfläche [Sch92b]. Für die Darstellung ist die Intensität der Spektren auf das jeweilige Maximum normiert worden.

Die Abbildung 6-33 zeigt die Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektren der ungestuften (111)-, sowie der gestuften (332)- und der (21 11 9)-Oberfläche, die beide (111)-Terrassen ausbilden. In allen drei Spektren findet sich der Zustand größter Intensität bei etwa 160 K. Dieser wird auf den gestuften Oberflächen einem Zustand auf den Terrassen der Oberflächen zugeordnet. In den Spektren dieser Oberflächen tritt zusätzlich noch ein weiterer Zustand bei größerer Desorptionsenergie auf, der den Stufenplätzen zugeordnet wird. Im Spektrum der ungestuften Oberfläche tritt zusätzlich noch ein Zustand niedrigerer Desorptionsenergie auf, der der

Desorption aus einem komprimierten Zustand entstammt. Im Falle der gestuften Kupferoberflächen mit (111)-Terrassen hat also der den Stufen zugeordnete Desorptionszustand eine größere Bindungsenergie als der den Terrassen zugeordnete.

Die Abbildung 6-34 stellt das Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektrum der (551)-Oberfläche zusammen mit den Spektren der niedrigindizierten Oberflächen dar, die die Orientierung der Terrassen [110] und der Stufen [111] dieser Oberfläche aufweisen. Eine entsprechende Darstellung für die (760)-Oberfläche findet sich in Abbildung 6-35.

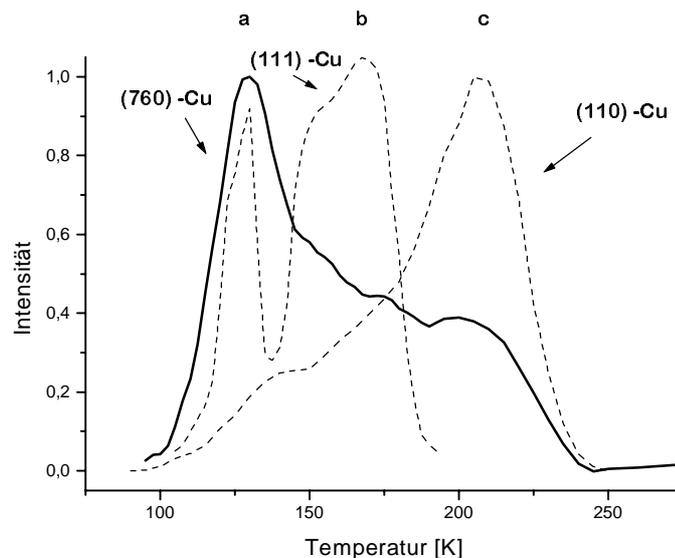


Abbildung 6-35: Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektren der (760)-, (111)- [Kir86], und der (110)-Oberfläche [Sch92b]. Für die Darstellung ist die Intensität der Spektren auf das jeweilige Maximum normiert worden.

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Spektren der (551)- und der (760)-Oberfläche als Überlagerung der Spektren der (110)-Terrassen- und der (111)-Stufenoberfläche interpretiert werden können.

Für die gestuften Kupferoberflächen mit (110)-Terrassen besitzt der den Terrassen zugeordnete Desorptionszustand c eine höhere Bindungsenergie als der den Stufen zugeordnete Zustand b.

In der folgenden Tabelle sind die Bindungsenergien der verschiedenen Kohlenmonoxid-Zustände an unterschiedlich gestuften Kupfer-Oberflächen mit (111)- und (110)-Terrassen zusammengestellt. Zum Vergleich sind die der ebenen (111)- und (110)-Oberflächen mit aufgeführt.

Oberfläche	Kohlenmonoxid-Desorptionsenergien [kJ/mol]			Literatur
	Zustand			
	a	b	c	
(111)	34	(39) <sup>*</sup> 45	-	[Kir86]
(332)=2 <sub>4</sub> (111)+1 <sub>1</sub> (110)	37	44	58	[Bön94]
(11 11 9)=9 <sub>9</sub> (111)+2 <sub>1</sub> (110)	36	46	65	[Spi88]
(21 11 9)= 9 <sub>9</sub> (111)+10 <sub>5</sub> (100)+2 <sub>1</sub> (110)	37	42	58	[Pet01]
(110)	34 <sup>**</sup>	40 <sup>**</sup>	54	[Sch92b]
(551)= 4 <sub>2</sub> (110)+1 <sub>1</sub> (111)	33	38	52	
(760)= 6 <sub>6</sub> (110)+1 <sub>1</sub> (100)	32	43	54	

\* Schulter des Maximums bei 45 kJ/mol.

\*\* Bei diesen beiden Desorptionsenergien handelt es sich nicht um diskrete Zustände, sondern um Anpassungen von Schneider an die stark ausgeprägte niederenergetische Flanke des Hauptzustandes.

Der Vergleich der Bindungsenergien auf den Oberflächen mit (111)-Terrassen zeigt, daß die den Terrassen zugeordneten Zustände b eine Bindungsenergie von 42 bis 46 kJ/mol besitzen. Die Bindungsenergie des Zustands c der (11 11 9)-Oberfläche ist größer als die dieses Zustands auf den anderen Oberflächen. Da diese Oberfläche durch Aufdampfen von 1,8 Monolagen Kupfer auf eine (11 11 9)-Nickel-Oberfläche entstanden ist, ist diese Erhöhung wahrscheinlich durch den Einfluß des Nickels bedingt.

Die Desorptionsenergien der beiden hier untersuchten Oberflächen liegen im erwarteten Bereich der Desorptionsenergien der (110)-Oberfläche. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die unterschiedliche Struktur und die dadurch unterschiedliche Elektronendichte an der Oberfläche zu deutlichen Unterschieden in der Intensität der Zustände führt. Der den Terrassen zugeordnete Zustand c weist im Spektrum der (760)-Oberfläche eine geringere Intensität auf. Dies verwundert, da die (760)-Oberfläche die längeren Terrassen besitzt und daher eine vergleichsweise größere Intensität erwartet wurde. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere die unterschiedliche Ausrichtung der Stufen - und damit im Falle der (760)-Oberfläche die offenere Struktur - einen entscheidenden Einfluß auf die Elektronendichteverteilung an der Oberfläche und ihre Stabilität hinsichtlich einer Rekonstruktion hat.

Die Desorptionsenergien für Kohlenmonoxid auf gestuften Oberflächen wurden bisher [Bön94a] nach den Modellen von Stair [Sta82] und Benndorf [Ben90] interpretiert.

Stair hat das Lewis-Säure/Base-Konzept auf Oberflächenreaktionen angewendet. Er teilt Adsorbate nach dem Vorzeichen der Austrittsenergieänderung bei der Adsorption in Lewis-Basen und Lewis-Säuren ein. Verringert sich bei der Adsorption die Austrittsenergie, gibt das Adsorbat also Elektronendichte an die Oberfläche ab, wird es als Elektronendonator oder Lewis-Base betrachtet. Bei einer Erhöhung der Austrittsenergie, also einer Übertragung von Elektronendichte von der Oberfläche auf das Adsorbat, wird dieses als Elektronenakzeptor oder Lewis-Säure bezeichnet. Bevorzugte Bindungsplätze mit entsprechend großen Bindungsenergien sind demnach solche, an denen eine Lewis-Base auf einem sauren Platz adsorbiert beziehungsweise eine Lewis-Säure auf einem basischen.

Benndorf hat dieses Konzept auf die Adsorption an Stufen angewendet. Er erklärt damit das Verhältnis der Bindungsstärken der Adsorptionsplätze an Stufen und auf Terrassen in Abhängigkeit von der Richtung der Austrittsenergieänderung bei der Adsorption.

Verhält sich ein Adsorbat als Lewis-Säure, das heißt, wird bei der Reaktion mit der Oberfläche Elektronendichte von der Oberfläche auf das Adsorbat übertragen und damit die Austrittsarbeit erhöht, so ist die Bindungsstärke an den Stufen niedriger als auf der ungestuften Oberfläche. Dieser Fall tritt bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an Nickel auf [Ben90]. Der umgekehrte Fall tritt in Adsorptionssystemen auf, in denen sich Kohlenmonoxid wie eine Lewis-Base verhält, also Elektronendichte vom Kohlenmonoxid auf die Oberfläche überträgt, wie dies beim Kupfer der Fall ist. Die oberen Kanten der Stufen sind positiv polarisiert und bilden daher saure Adsorptionsplätze. Die unteren Kanten einer Stufe besitzen eine höhere Elektronendichte und sind daher basische Adsorptionsplätze. Das als Elektronendonator oder Lewis-Base reagierende Kohlenmonoxid wird also bevorzugt auf sauren Plätzen adsorbieren. Denn an diesen Plätzen ist die Elektronendichteübertragung vom Kohlenmonoxid auf das Kupfer besonders begünstigt.

Die Bindungsenergien für die Kohlenmonoxid-Zustände auf den gestuften Kupferoberflächen mit (110)-Terrassen widersprechen diesem Modell. Die Ursachen dafür sind möglicherweise in der - im Vergleich zum Nickel - geringeren Zustandsdichte der unbesetzten Zustände an der Fermikante und der damit schlechteren Rückbindung des Kupfers an das Kohlenmonoxid zu finden.

Die Desorptionsenergien für Kohlenmonoxid auf den untersuchten gestuften Oberflächen lassen sich unter Berücksichtigung der Facetten der Oberfläche von den entsprechenden Desorptionsenergien der niedrigindizierten Oberflächen ableiten, obwohl die Facettenzerlegung zu unterschiedlichen Microfacetten führen kann. Die Variationsbreite der Desorptionsenergien liegt in dem Bereich, der durch die niedrigindizierten Oberflächen mit größter - (110) - und kleinster Desorptionsenergie - (111) - aufgespannt ist und ergibt sich aus der Korrugation der Oberfläche.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Desorptionszuständen der Oberflächen mit (110)- und (111)-Terrassen besteht in der Ausprägung des Kompressionszustandes. Dieser ist im Falle der Oberflächen mit (111)-Terrassen nur als Schulter im Spektrum zu erkennen - siehe Abbildung 6-33 - und damit weniger ausgeprägt als im Falle der ebenen (111)-Oberfläche. Im Falle der Oberflächen mit (110)-Terrassen hat der Kompressionszustand im Gegensatz zur ebenen (110)-Oberfläche eine deutlich größere Intensität. Der Kompressionszustand scheint durch die Stufen stabilisiert zu sein. Die Kompression erstreckt sich möglicherweise auf Inseln, die über das gesamte Adsorbat verteilt sind, so daß zur Aufhebung der Komprimierung die Desorption eines erheblichen Anteils des Adsorbats nötig ist.

Die Austrittsarbeit nimmt bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf allen Oberflächen zunächst ab, um wegen der bei höherer Bedeckung einsetzenden Kompression wieder anzusteigen. Die folgende Tabelle stellt die Werte der Austrittsarbeitsänderung am Minimum ( $\Delta\Phi_{\min}$ ) und bei Sättigung ( $\Delta\Phi_{\text{sat}}$ ) für verschiedene Kupferoberflächen zusammen. Die Werte der Austrittsarbeitsänderung bei Sättigung sind zwischen den unterschiedlichen Messungen nur schwer zu vergleichen, da sie stark dem Einfluß der Adsorptionstemperatur und des Adsorptionsdrucks unterliegen.

Oberfläche	$\Delta\Phi_{\text{min}}$ [meV]	$\Delta\Phi_{\text{sat}}$ [meV]	Literatur
(111)	-420	-290	[Kir86]
(332)= $2_4(111)+1_1(110)$	-400	-330	[Bön94]
(11 11 9)= $9_9(111)+2_1(110)$	-300	-180	[Spi88]
(21 11 9)= $9_9(111)+10_5(100)+2_1(110)$	-300	-175	[Pet01]
(110)*	-290	-170	[Hor77]
(551)= $4_2(110)+1_1(111)$	-255	-180	
(760)= $6_6(110)+1_1(100)$	-250	-200	

\* Die Werte für die (110)-Oberfläche wurden aus den Messungen des Oberflächenpotentials von Horn et al. [Hor77] ermittelt.

Das Minimum der Austrittsenergieänderung ist umso tiefer, je geschlossener die Struktur der Oberfläche und je gleichmäßiger damit die Elektronendichteverteilung der Oberfläche ist. Ein Vergleich der Werte der Austrittsenergieänderung am Minimum zeigt, daß dieser auf den ersten Blick für die (110)-Oberfläche deutlich geringer ist als für die (111)-Oberfläche. Bei Berücksichtigung der Packungsdichte ergibt sich jedoch in beiden Fällen der gleiche Elektronendichtetransfer pro Kohlenmonoxidmolekül. Dies muß überraschen, da die Bindungsenergie auf der (110)-Oberfläche stärker ist. Die Verstärkung der Bindung auf der (110)-Oberfläche im Vergleich zur (111)-Oberfläche resultiert möglicherweise aus einer Verstärkung der Rückbindung des Kupfers an das Kohlenmonoxid, die abhängig ist von der Zustandsdichte der unbesetzten Zustände an der Oberfläche.

Ob dieser Effekt der Bindungsverstärkung durch die Rückbindung auch auf die Stufen der Oberflächen zu übertragen ist, kann hier nicht geklärt werden, da es keine hinreichenden Informationen über die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände an den Stufen der Oberflächen gibt.

Im Falle der gestuften Oberflächen zeigt sich jedoch, daß der Betrag der Austrittsenergieänderung am Minimum kleiner ist. Der Beitrag der Zustände zur Austrittsenergieänderung, die den Stufen zugeordnet werden, unterscheidet sich dabei in Abhängigkeit von ihrer Orientierung deutlich. Im Falle der Oberflächen mit (111)-Terrassen hat die Besetzung der Stufenplätze den größten Anteil an der Austrittsenergieänderung pro Molekül, im Falle der Oberflächen mit (110)-Terrassen haben die Zustände an den Stufen fast keinen Anteil an der Austrittsenergieänderung der Oberfläche.

Der Wiederanstieg der Austrittsenergie, der durch die Kompression der Kohlenmonoxid-Moleküle auf der Oberfläche ausgelöst wird, ist abhängig von der Struktur der Oberfläche. Je geschlossener diese ist, und je näher daher die Kohlenmonoxid-Moleküle angeordnet sein können, desto größer ist der Effekt dieser Kompression auf die Austrittsenergieänderung. Der geringste Effekt findet sich im Falle der (760)-Oberfläche. Daher kann davon ausgegangen werden, daß Kohlenmonoxid auf der Kupfer-(760)-Oberfläche im Vergleich zu anderen Kupferoberflächen weiträumiger verteilt ist. Die Gründe für dieses Verhalten liegen möglicherweise in der durch die Stufen eingeschränkten Diffusion der Kohlenmonoxid-Moleküle entlang der Reihen der Kupferatome der Oberfläche.

Zusammenfassend kann daher folgendes Bild für die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit gestuften Kupferoberfläche entwickelt werden.

Die untersuchten Oberflächen zeigen eine Vielzahl von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen, die in ihrer Intensität und ihrer energetischen Lage sehr leicht durch Kontamination der Ober-

fläche zu beeinflussen sind, so daß Oberflächen mit (110)-Terrassen gegenüber solchen mit (111)-Terrassen eine deutlich größere Tendenz zur Rekonstruktion aufweisen. Dabei hat sich erneut gezeigt, daß die Untersuchung der Kohlenmonoxidadsorption einen guten Monitor für Veränderungen in der Struktur und Zusammensetzung von Oberflächen darstellt.

Als wichtigstes Ergebnis der Untersuchungen zur Kohlenmonoxidadsorption an gestuften Kupferoberflächen mit (110)-Terrassen kann der Nachweis herausgestellt werden, daß der Stufenzustand auf diesen Oberflächen eine geringere Bindungsenergie aufweist als der Terrassenzustand. Da dieses im Gegensatz zu den Befunden an Kupferoberflächen mit (111)-Terrassen steht, ermöglicht es, das Bild der Kohlenmonoxidadsorption auf gestuften Oberflächen zu präzisieren.

## 7 Untersuchungen mit Kohlendioxid

Die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit unterschiedlichen Kupfer-Oberflächen ist mit verschiedenen Methoden der Oberflächenchemie untersucht worden. Insbesondere die Frage, ob Kohlendioxid molekular oder dissoziativ auf der Oberfläche adsorbiert, ist kontrovers diskutiert worden. [Sol91, Cam92, Sch92c]

Rasmussen et al. haben die Adsorption von Kohlendioxid auf der Kupfer-(100)-Oberfläche bei 90 K mittels Thermodesorptionsspektroskopie und bei höheren Temperaturen mittels XPS untersucht. Sie bestimmen für die Desorptionsreaktion eine Aktivierungsenergie von 25 bis 30 kJ/mol und ein Verhalten nach erster Ordnung [Ras92]. Nach einer Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff finden sie zusätzlichen Signale im HREEL-Spektrum, ihre Thermodesorptionsspektren zeigen dabei eine Verschiebung des Desorptionsmaximums zu größeren Temperaturen [Tay92].

Auf der reinen Kupfer-(111)-Oberfläche wurde von Hadenfeldt et al. [Had95] keine Wechselwirkung mit Kohlendioxid festgestellt, erst nach Vorbelegung mit Kalium konnten mittels Thermodesorptionsspektroskopie und durch die Bestimmung der Austrittsenergieänderung eine Adsorption von Kohlendioxid auf der Kupfer-Oberfläche nachgewiesen werden.

Nakamura et al. haben die Wechselwirkung einer Kupfer-(110)-Oberfläche mit Kohlendioxid untersucht und bei Adsorptionstemperaturen von 110 K und 250 K keine Adsorption oder Dissoziation auf der Oberfläche feststellen können [Nak89]. Erst nach Vorbelegung mit Cäsium konnten Rodriguez et al. mittels Thermodesorptionsspektroskopie und XPS Wechselwirkungen dieser Oberfläche mit Kohlendioxid feststellen [Rod89].

Fu et al. haben die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit der Kupfer-(110)- und der Kupfer-(311)-Oberfläche verglichen. Adsorption finden sie nur im Fall der gestuften Oberfläche, wobei sich zwei Desorptionszustände ausbilden, von denen der niederenergetische eine Vorstufe des höherenergetischen ist. Eine Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff verstärkt die Intensität der Zustände [Fu 92].

Schneider et al. haben die reine und die mit Sauerstoff vorbelegte Kupfer-(110)-Oberfläche bezüglich der Wechselwirkung mit Kohlendioxid untersucht. Sie finden - im Gegensatz zu den Ergebnissen von Nakamura [Nak89] und Fu [Fu 92] - auch im Falle der ungestuften Oberfläche eine merkliche Adsorption von Kohlendioxid. Die Intensität des beobachteten Desorptionszustands kann durch Vorbelegung mit Sauerstoff noch deutlich verstärkt werden, indem die Dissoziation von Kohlendioxid auf der Oberfläche begünstigt wird [Sch92a]. Sie erhalten außerdem im Thermodesorptionsspektrum zusätzliche Kohlenmonoxid-Desorptionszustände bei höheren Belegungen mit Kohlendioxid, die eine niedrigere Desorptionsenergie besitzen als der auf der nicht vorbelegten Oberfläche detektierte Zustand.

Ernst et al. haben die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit der reinen, der mit Sauerstoff sowie der mit Wasserstoff vorbelegten Kupfer-(110)-Oberfläche im Temperaturbereich von 20 K bis 500 K mittels Bestimmung der Austrittsenergieänderung und Thermodesorptionsspektroskopie untersucht. Sie haben für die Physisorption von Kohlendioxid auf der Oberfläche eine Bindungsenergie von 21 kJ/mol bestimmt und verweisen auf die große Ähnlichkeit dieses Wertes mit der Sublimationswärme, die 27 kJ/mol beträgt. Sie können keine Dissoziation nachweisen. Für die Anordnung der Kohlendioxid-Moleküle auf der Oberfläche gehen Ernst et al. von der Bildung dreidimensionaler Inseln aus [Ern99].

Haas et al. haben die Adsorption von Kohlendioxid auf Kupfer-Schichten unter Verfolgung der Änderung der Austrittsarbeit untersucht. Bei einer Adsorptionstemperatur von 77 K haben sie nur Physisorption feststellen können, die jedoch mit einer Verringerung der Austrittsarbeit um maximal 0,40 meV verbunden ist. Daraus folgern sie, daß Kohlendioxid mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche adsorbiert [Haa90].

Akemann et al. haben die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit Kupferschichten mittels Raman-Spektroskopie studiert und zwei unterschiedliche Signale gefunden. Eines ordnen sie dem physisorbierten Kohlendioxid und das andere einem gewinkelten negativ geladenen Kohlendioxid-Anion zu [Ake92]. Bei getemperten Kupferschichten kann nur das Signal des physisorbierten Kohlendioxids detektiert werden, so daß die Adsorption der gewinkelten Spezies mit der Existenz von Defektstellen korreliert wird. Nach Erhöhung der Temperatur von 40 K auf 100 K kann nur das Signal der gewinkelten Spezies detektiert werden [Ake93].

Bönicke bestimmt für die Kupfer-(332)-Oberfläche drei Desorptionszustände mit 27 ( $\alpha_1$ ), 33 ( $\alpha_2$ ), und 98 kJ/mol ( $\beta$ ). Die Austrittsarbeit erniedrigt sich bei der Adsorption um 400 meV. Beim Aufheizen zeigt die Kupfer-(332)-Oberfläche eine Erhöhung der Austrittsarbeit um weniger als 50 meV bei der Desorption der  $\alpha$ -Kohlendioxid-Zustände und um etwa 400 meV bei der Desorption des bei der Adsorption entstandenen Kohlenmonoxids. Ein ausgeprägtes Maximum zeigt sich in der Austrittsarbetsänderung bei 380 K.

Petraki hat die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit der Kupfer-(21 11 9)-Oberfläche untersucht [Pet01]. Sie bestimmt Desorptionsenergien für Kohlendioxid von 31 ( $\alpha$ ) und 109 kJ/mol ( $\beta$ ). Die Austrittsarbeit zeigt bei der Adsorption von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Anzahl der erfolgten Adsorptions- und Desorptionszyklen ein sehr unterschiedliches Verhalten. Die anfängliche Abnahme der Austrittsarbeit bei der Adsorption wandelt sich nach mehreren Zyklen in eine Zunahme, bis schließlich, offenbar aufgrund der zunehmenden Anreicherung der Oberfläche und des oberflächennahen Bereichs der Probe mit Sauerstoff, keine Wechselwirkung mit Kohlendioxid mehr nachzuweisen ist.

In Anlehnung an die Arbeiten von Bartos et al. bezüglich der Nickel-(110)-Oberfläche [Bar87] entwickeln Schneider et al. ein Modell für die Adsorption von Kohlendioxid auf der mit Sauerstoff vorbelegten Kupfer-(110)-Oberfläche. Demnach nimmt Kohlendioxid in den fehlenden Reihen der rekonstruierten (2×1)-Oberfläche mit dem Kohlenstoffatom die zweifachverbrückenden Plätze ein, so daß die Kohlendioxid-Moleküle längs den Reihen in [001]-Richtung ausgerichtet sind und die Sauerstoff-Atome des Kohlendioxids mit den vierfachverbrückenden Plätzen wechselwirken können. Die Bindungsenergie dieses Adsorptionsplatzes sollte jedoch aufgrund der doppelten Wechselwirkung deutlich höher sein, als die des  $\alpha$ -Zustandes des Kohlendioxids, der als einziger Desorptionszustand des Kohlendioxids von Schneider et al. gefunden worden ist.

Berechnungen der Orbitalenergien von auf Metallen adsorbiertem Kohlendioxid [Fre96] zeigen, daß das Kohlendioxid eine leicht gewinkelte Struktur annimmt und daß eine Übertragung von Elektronendichte vom Metall auf das Kohlendioxid-Molekül stattfindet, was zu einer Austrittsarbeitserhöhung führt.

Bei der Durchführung von Untersuchungen zur Kohlendioxidadsorption an Kupferoberflächen ist zu berücksichtigen, daß die erforderlichen Belegungen um ein Vielfaches höher sind als bei der Kohlenmonoxidadsorption, was dazu führt, daß der Restgasdruck nach einem Adsorptionsexperiment deutlich höher ist als vorher. Außerdem adsorbiert Kohlendioxid in offenbar

berächtlicher Menge auch am Probenträger, was zu störender Desorption vom Probenträger führen kann, wenn es zu Füllstandsschwankungen des flüssigen Stickstoffs im Kühlmittelreservoir kommt. Schließlich ist zu beachten, daß aufgrund der niedrigen Desorptionstemperatur von Kohlendioxid das Gleichgewicht der Adsorption unter den bei der Adsorption vorliegenden Bedingungen nicht vollständig auf der Seite der Adsorption liegt.

Für die Durchführung der Messungen wurde die auf 100 K gekühlte Oberfläche mit Kohlendioxid bei geschlossenem Platten- und offenem Eckventil belegt, das heißt ohne Einfluß der Ionenzerstäuberpumpe. Beide Ionisationsmanometer und die Ionenzerstäuberpumpe in der Nebenkammer blieben dabei angeschaltet. Die Ionisationsmanometer wurden benötigt um zum einen den Druck während der Dosierung und zum anderen den Gesamtdruck während der Desorption zu bestimmen, die Ionenzerstäuberpumpe in der Nebenkammer wurde für die differentielle Bepumpung benötigt. Der Druck während der Belegung befand sich im Bereich von  $10^{-7}$  mbar und sank auch zwischen den Messungen nicht unter  $1 \times 10^{-8}$  mbar.

Alle mit dem Ionisationsmanometer gemessenen Druckwerte für die Dosierung von Kohlendioxid mussten aufgrund der höheren Ionisationswahrscheinlichkeit des Kohlendioxids gegenüber Stickstoff, für den das Ionisationsmanometer kalibriert ist, korrigiert werden. Der gemessene Druck  $p_M$  ist höher als der wahre Partialdruck des Kohlendioxids  $p_{CO_2}$  [Bal87]:

$$p_M = 1,4 \cdot p_{CO_2}$$

Bevor im weiteren die Experimente zur Wechselwirkung von Kohlendioxid mit der (551)- und der (760)-Oberfläche des Kupfers vorgestellt und diskutiert werden, soll im folgenden Abschnitt auf mögliche Einflüsse der Veränderung der Restgaszusammensetzung während des Experiments eingegangen werden.

## 7.1 Untersuchungen der Gaszusammensetzung

Für die Belegung der Oberflächen mit Kohlendioxid sind aufgrund des geringen Haftkoeffizienten hohe Belegungen nötig. Dies führt im Verlauf einer Reihe von Kohlendioxid-Adsorptions-Desorptionszyklen zu einem Anstieg des Restgasdrucks im Rezipienten. Aus diesem Grunde wurde versucht, die Gaszusammensetzung während der Kohlendioxiddosierung genauer zu untersuchen. Dazu wurde Kohlendioxid wie bei den Belegungen vor der Aufnahme der Thermodesorptionsspektren dosiert und die Gaszusammensetzung in der Nebenkammer mit Hilfe des dort befindlichen Quadrupolmassenspektrometers verfolgt.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben, daß das Gas in der Nebenkammer während der Dosierung von Kohlendioxid deutlich mehr Kohlenmonoxid als Kohlendioxid enthält. Aufgrund dieses Ergebnisses kann vermutet werden, daß es auch im Rezipienten beim Dosieren von Kohlendioxid zum Anstieg des Kohlenmonoxidpartialdrucks kommt. Dieser muß jedoch deutlich geringer ausfallen, weil sonst die im folgenden vorgestellten, an den beiden Oberflächen erhaltenen Ergebnisse sich nicht so deutlich von den nach Kohlenmonoxid dosierung gewonnenen unterscheiden würden. Es scheint auch plausibel, daß sich die Kohlenmonoxidbildung aus dem dosierten Kohlendioxid in der kleinen Nebenkammer stärker als im Rezipienten auswirkt, gibt es dort mit den Glühkathoden von Massenspektrometer und Ionisationsmanometer sowie der Ionenzerstäuberpumpe drei mögliche Kohlenmonoxidquellen [Eng92, Fu 92], während im viel größeren Rezipienten hierfür nur die Kathode des Ionisationsmanometer in Frage kommt.

## 7.2 Untersuchungen auf der Kupfer-(551)-Oberfläche

### 7.2.1 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen

Nach der Belegung der Oberfläche mit Kohlendioxid bei 100 K wurde das Abpumpen des Dosierdrucks abgewartet und anschließend die Oberfläche bis 750 K aufgeheizt. Dabei wurde das Quadrupolmassenspektrometer-Signal  $m/e = 44$  und der Gesamtdruck in der Quadrupolmassenspektrometer-Kammer gemessen. Die Belegungen betragen 7 bis 140 L Kohlendioxid. Die Spektren, die mit Belegungen bis zu 50 L erhalten wurden, sind in Abbildung 7-1 dargestellt, die nach höheren Belegungen erhaltenen in Abbildung 7-2. Für die Darstellung der Spektren wurde von den Meßdaten der leicht ansteigende Untergrund abgezogen. Im folgenden werden die Desorptionszustände des Kohlendioxids mit griechischen Buchstaben benannt. Dies soll der besseren Unterscheidung zu den mit römischen Buchstaben benannten Kohlenmonoxid-Zuständen dienen.

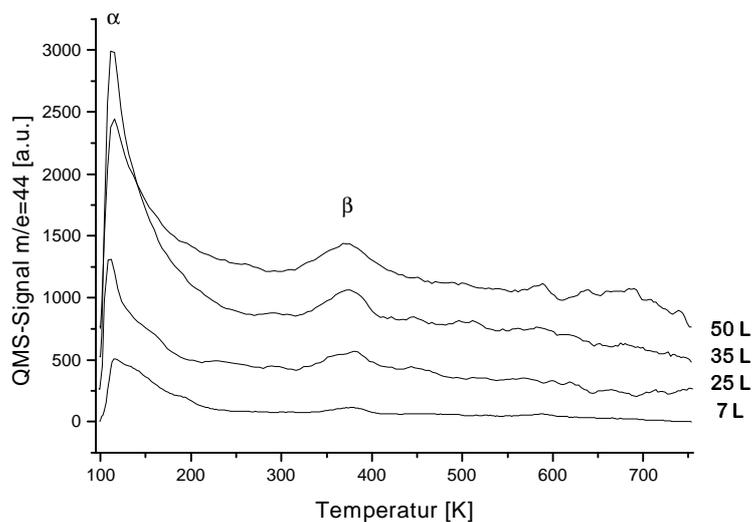


Abbildung 7-1: Desorption von Kohlendioxid von der mit 7 bis 50 L belegten Oberfläche. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Spektren durch einen vertikalen Offset voneinander getrennt

Bei kleinen Belegungen zeigen die Kohlendioxid-Spektren Zustände bei 112 K ( $\alpha$ ) und bei 380 K ( $\beta$ ). Bei höheren Temperaturen zeigen sich weitere, verbreiterte Maxima in den Spektren, die jedoch sehr diffus sind und keiner bestimmten Desorptionstemperatur zugeordnet werden können. Bei höheren Belegungen, wie sie in Abbildung 7-2 dargestellt sind, zeigen die Maxima eine extreme Verbreiterung. Die Hochtemperaturflanke des Desorptionszustands  $\alpha$  wird mit zunehmender Belegung immer breiter und oberhalb des  $\beta$ -Zustandes ( $T > 400$  K) zeigt sich ein breiter, wenig strukturierter Desorptionsbereich.

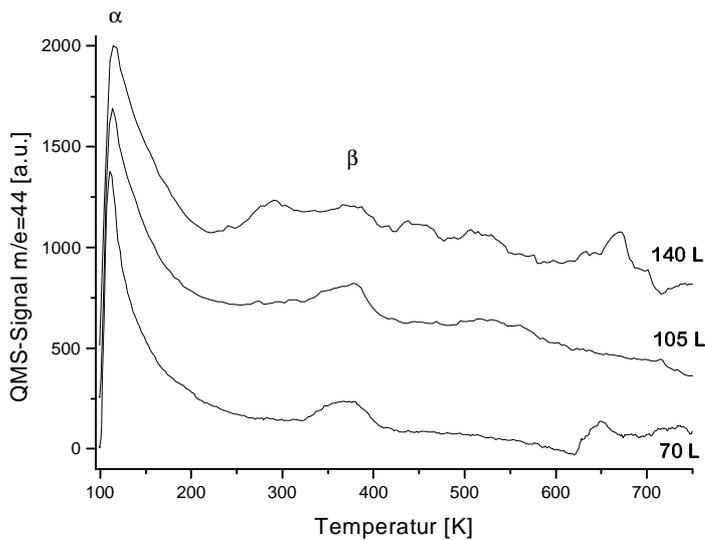


Abbildung 7-2: Desorption von Kohlendioxid von der mit 70 bis 140 L belegten Oberfläche. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Spektren durch einen vertikalen Offset voneinander getrennt

Im Spektrum des Gesamtdrucks, wie es in Abbildung 7-3 gepunktet dargestellt ist, zeigen sich zusätzliche Desorptionsmaxima. Die Form des Gesamtdruckspektrums sieht aus wie eine Überlagerung des Kohlendioxid-Spektrums mit dem schon bekannten Spektrum nach Kohlenmonoxidadsorption, wie es in Abbildung 6-1 dargestellt ist. Es kann also davon ausgegangen werden, daß nach der Adsorption von Kohlendioxid auch Kohlenmonoxid von der Oberfläche desorbiert.

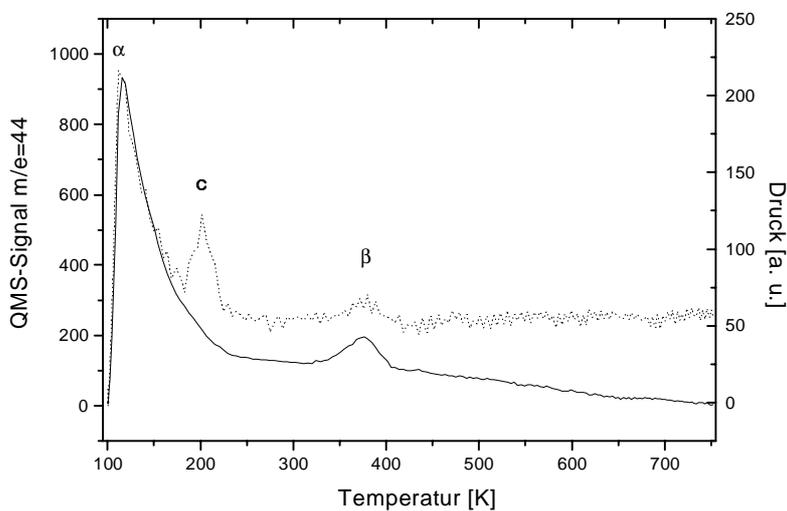


Abbildung 7-3: Quadrupolmassenspektrometer-Signal und Gesamtdruck bei der Desorption nach Belegen der Oberfläche mit 15 L Kohlendioxid. Das gepunktete Signal stellt den Verlauf des Gesamtdruckspektrums dar.

Da die Form des Gesamtdruckspektrums starken Veränderungen unterliegt, soll sie hier näher betrachtet werden. Bei Belegungen bis 50 L Kohlendioxid zeigt sich zusätzlich zu den Maxima des Kohlendioxid-Spektrums ein Desorptionszustand bei 200 K, der bei den Untersuchungen zur Kohlenmonoxidadsorption mit c benannt und der Desorption von den Terrassen

zugeordnet worden ist. Dabei hat sich gezeigt, daß dieser Zustand etwa 60 % der insgesamt bei Sättigung adsorbierten Kohlenmonoxidmenge ausmacht.

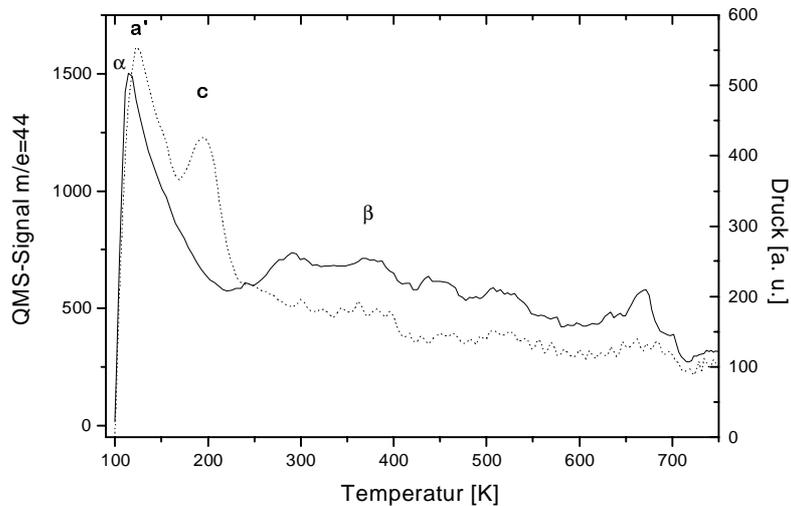


Abbildung 7-4: Quadrupolmassenspektrometer-Signal und Gesamtdruck bei der Desorption nach Belegen der Oberfläche mit 140 L Kohlendioxid. Das gepunktete Signal stellt den Verlauf des Gesamtdruckspektrums dar.

Bei Belegungen ab 70 L Kohlendioxid zeigen sich im Gesamtdruckspektrum weitere Zustände. In Abbildung 7-4 ist der Kohlendioxid-Zustand  $\alpha$  im Gesamtdruckspektrum nur noch als Schulter des Kohlenmonoxidmaximum zu erkennen. Bei wiederholten Belegungen zeigt sich eine Änderung in der Intensitätsverteilung der Kohlenmonoxid-Zustände. Der Zustand bei tieferer Temperatur shiftet zu einer etwas höheren Desorptionstemperatur und gewinnt an Intensität auf Kosten des Zustandes c. Dieser Zustand wird daher a' genannt - in Übereinstimmung mit Kapitel 6.2. Die Ursache dieser Verschiebung soll in einem weiteren Experiment geklärt werden. Einen erheblichen Einfluß muß hier sicher auch dem im Laufe der Meßreihe angestiegenem Restgasdruck zugeschrieben werden. Insgesamt ähnelt das Gesamtdruckspektrum nach hohen Kohlendioxid-Dosierungen stark dem Spektrum der mit Kohlenmonoxid gesättigten Oberfläche nach Vorbelegung mit Sauerstoff, wie es in Abbildung 6-12 dargestellt ist.

Zur Überprüfung des Einflusses der Anzahl der erfolgten Dosierungs- und Aufheizzyklen auf das Totaldruckspektrum wurden Thermodesorptionsspektren-Spektren mit jeweils gleicher Belegung von 70 L Kohlendioxid aufgenommen. In Abbildung 7-5 sind die Thermodesorptionsspektren nach einmaliger (1) und nach viermaliger (2) Belegung der Oberfläche mit 70 L Kohlendioxid dargestellt.

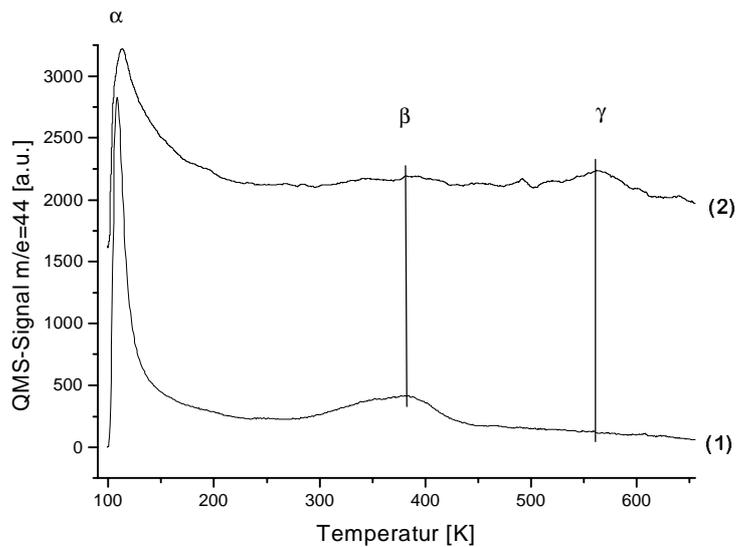


Abbildung 7-5: Desorption von Kohlendioxid nach einmaliger (1) und viermaliger (2) Belegung mit 70 L Kohlendioxid, der Ursprung der Kurve (2) ist vertikal verschoben worden.

Es zeigt sich, daß die Intensität der Zustände eindeutig von der Anzahl der durchgeführten Messungen abhängt. Ebenso ist auch das Auftreten von Zuständen bei höheren Desorptionstemperaturen von der Anzahl der erfolgten Ad- und Desorptionen abhängig. Bei einmaliger Belegung der Oberfläche mit Kohlendioxid sind nur die Desorptionenzustände  $\alpha$  und  $\beta$  zu detektieren. Dabei unterscheiden sich die Zustände signifikant in ihrer Form, das Maximum  $\alpha$  ist sehr schmal und das Maximum  $\beta$  ist relativ breit und diffus.

Nach mehrmaliger Belegung der Oberfläche zeigen sich jedoch weitere Desorptionsmaxima beim Aufheizen der Oberfläche. Bei Temperaturen um 560 K tritt ein weiteres breites, diffuses Maximum des Desorptionsflusses auf, das hier mit  $\gamma$  benannt worden ist. Desweiteren zeigt sich eine erhebliche Verbreiterung des Maximums  $\alpha$  und eine Erhöhung des Desorptionsflusses im gesamten Temperaturbereich des Spektrums. Das Maximum  $\beta$  ist nicht mehr zu erkennen. Die Gesamtintensität des Desorptionsflusses ermittelt aus dem Integral hat sich verdoppelt.

Die zu den Messungen in Abbildung 7-5 aufgenommenen Gesamtdruckspektren sind in Abbildung 7-6 dargestellt. Auch hier zeigt sich eine erhebliche Veränderung von Form und Intensität der Zustände in Abhängigkeit von der Anzahl der erfolgten Ad- und Desorptionen.

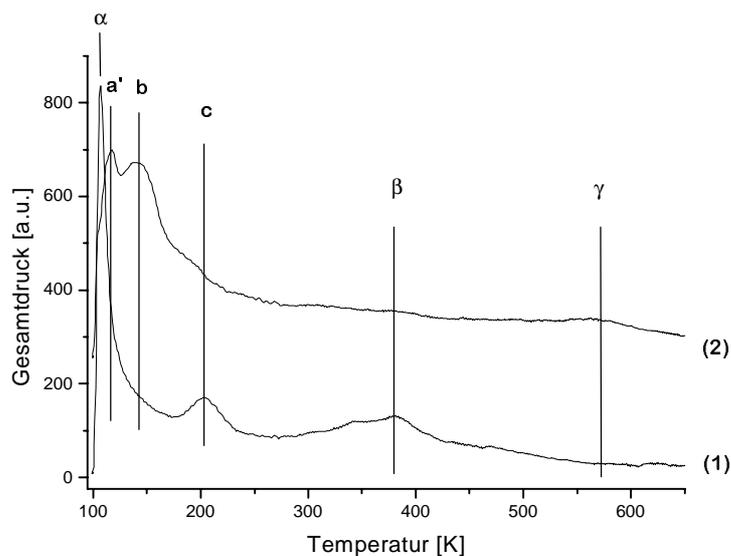


Abbildung 7-6: Gesamtdruckspektren bei der Desorption von Kohlendioxid nach einmaliger (1) und viermaliger (2) Belegung mit 70 L Kohlendioxid

Nach einmaliger Belegung der Oberfläche mit Kohlendioxid - Kurve (1) in Abbildung 7-6 - können im Gesamtdruckspektrum die Kohlendioxid-Zustände  $\alpha$  und  $\beta$  und der Kohlenmonoxid-Zustand c identifiziert werden. Nach viermaliger Belegung der Oberfläche - Kurve (2) in Abbildung 7-6 - zeigen sich im Gesamtdruckspektrum die Zustände a', b und  $\gamma$ , die Zustände  $\alpha$ ,  $\beta$  und c erschienen allenfalls als kleine Schultern.

Diese Veränderungen lassen auf einen erheblichen Einfluß der wiederholten Ad- und Desorption auf Struktur und Zusammensetzung der Oberfläche schließen.

Die Intensitäten der Zustände im Gesamtdruckspektrum verschieben sich deutlich zugunsten der Kohlenmonoxid-Zustände. Dabei hat nicht nur die Intensität der Zustände zugenommen, es zeigen sich auch zusätzliche Zustände. Der Tieftemperaturzustand des Kohlendioxids wird von Zuständen der Kohlenmonoxid-desorption fast überdeckt, so daß dieser nur noch als Schulter zu erkennen ist.

Die Veränderungen des Gesamtdruckspektrums sollen im Bereich bis 250 K noch einmal genauer betrachtet werden. Dazu wird die Spektrenschar, aus der das erste und das letzte Spektrum in Abbildung 7-6 dargestellt ist, näher betrachtet.

In Abbildung 7-7 ist der Verlauf der Gesamtdruckspektren bis zu einer Temperatur von 250 K dargestellt. In diesem Temperaturbereich zeigen sich die signifikantesten Änderungen, sie sollen hier mit Ergebnissen aus Kapitel 6.2 verglichen werden.

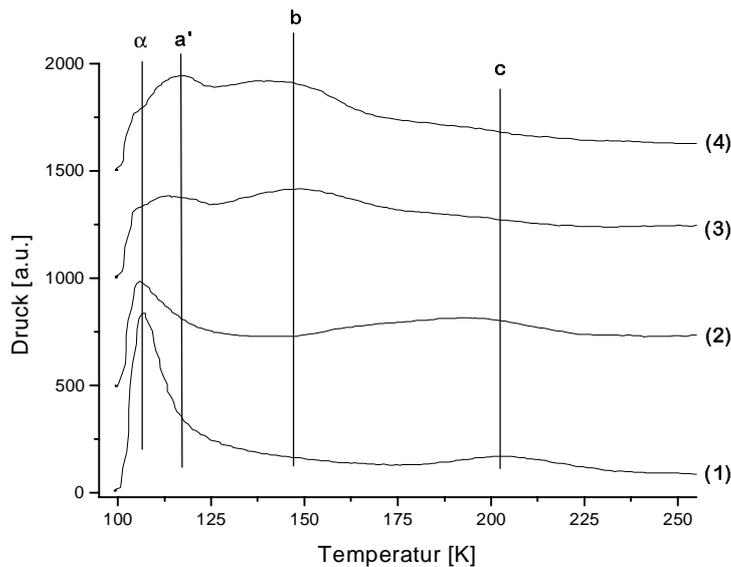


Abbildung 7-7: Gesamtdruckspektrum nach ein- (1) bis viermaliger (4) Belegung mit Kohlendioxid, zur deutlicheren Darstellung sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben

Zusätzlich zum Zustand  $\alpha$  der Kohlendioxid-Desorption zeigen die ersten beiden Spektren den Zustand c der Desorption von Kohlenmonoxid von den Terrassenplätzen der Oberfläche bei 200 K. Nach zweimaliger Ad- und Desorption von Kohlendioxid ändert sich die Anzahl und die Intensität der Zustände drastisch. Die Intensität des Zustandes  $\alpha$  nimmt ab, ebenso kann eine Desorption aus dem Zustand c dem Gesamtdruckspektrum nicht mehr entnommen werden. Stattdessen zeigt sich eine Desorption aus den Zuständen a' und b. Der Zustand a' hat sein Maximum bei einer Temperatur von 118 K und kann, wie in Kapitel 6.2 dargestellt, der Desorption von Kohlenmonoxid aus einem stark von oberflächennahem Sauerstoff beeinflussten Platz zugeordnet werden. Außerdem zeigt sich ein Desorptionsmaximum bei 148 K. Dieser Zustand kann dem Kohlenmonoxid-Desorptionszustand b zugeordnet werden. Diese Veränderungen der Zustände führen zu einer Verdoppelung der Gesamtintensität zwischen den Kurven (1) und (4).

Der Einfluß, den die wiederholte Ad- und Desorption von Kohlendioxid auf die Kohlenmonoxid-Desorptionszustände hat, ähnelt dem der Vorbelegung mit Sauerstoff, wie sie in Kapitel 6.2 untersucht worden ist.

### 7.2.1.1 Auswertung der Ergebnisse der Thermodesorptionsspektroskopie

#### 7.2.1.1.1 Bestimmung des Haftkoeffizienten

Da die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit der Oberfläche stark von der Anzahl der durchgeführten Ad- und Desorptionen abhängt, ist die Ermittlung eines Haftkoeffizienten nicht möglich. Außerdem lassen sich die Integrale unter den Desorptionsmaxima wegen der nicht zu vernachlässigenden Einflüsse des Untergrundes nur innerhalb sehr großer Fehlergrenzen bestimmen.

Über Schwierigkeiten bei der Ermittlung eines Haftkoeffizienten berichten auch Rasmussen et al. [Ras92], die die Adsorption von Kohlendioxid auf einer (110)-Oberfläche bei einer Temperatur von 79 K untersucht und ebenfalls auf die Bestimmung eines Haftkoeffizienten verzichtet haben.

#### 7.2.1.1.2 Auswertung nach Redhead

Aus den Temperaturen der Desorptionsmaxima lassen sich mit Hilfe der Redhead-Gleichung unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung und eines präexponentiellen Faktors von  $k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  folgende Desorptionsenergien berechnen:

Zustand  $\alpha$ :  $T_D = 112 \text{ K}$ ,  $E_D = 28 \text{ kJ/mol}$

Zustand  $\beta$ :  $T_D = 380 \text{ K}$ ,  $E_D = 98 \text{ kJ/mol}$

Zustand  $\gamma$ :  $T_D = 560 \text{ K}$ ,  $E_D = 147 \text{ kJ/mol}$

Im Falle des Zustands  $\alpha$  könnte jedoch aufgrund der sehr schmalen Form des Zustandes auch eine Reaktion nullter Ordnung angenommen werden. Die Bestimmung einer Desorptionsenergie für die Desorption aus dem Zustand  $\gamma$  ist nur bedingt möglich, da es sich nicht um ein diskretes Maximum, sondern um einen Temperaturbereich stärkerer Desorption handelt.

#### 7.2.1.1.3 Bestimmung der Intensitätsverhältnisse

Da sich bei der Betrachtung der Gesamtdruckspektren gezeigt hat, daß die Zustände der Kohlenmonoxid-Desorption bei zunehmender Belegung und zunehmender Anzahl der erfolgten Dosierungen innerhalb einer Meßreihe verstärkt werden, soll das Mengenverhältnis von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bei der Desorption von der Oberfläche betrachtet werden. Dabei ist zu beachten, daß nur Ergebnisse darüber erhalten werden können, in welchem Verhältnis Kohlenmonoxid und Kohlendioxid von der Oberfläche desorbieren und nicht in welchem Verhältnis sie sich nach der Adsorption auf der Oberfläche befinden.

Das Verhältnis der Intensitäten der Desorptionszustände wurde aus den Integralen unter den Desorptionsmaxima des physisorbierten Kohlendioxids und des Kohlenmonoxids aus den Gesamtdruckspektren ermittelt, wobei vorher eine steigende Basislinie vom Spektrum subtrahiert und die höhere Ionisationswahrscheinlichkeit des Kohlendioxids gegenüber dem Kohlenmonoxid berücksichtigt wurde. Für die Bestimmung der Menge des desorbierenden Kohlendioxids wurde die Fläche des Zustandes bei etwa 112 K herangezogen, für die Bestimmung der Menge des Kohlenmonoxids die der weiteren im Gesamtdruckspektrum aufgetretenen Zustände. Durch die bei diesem Verfahren vorgenommene Vernachlässigung der Kohlendioxid-Zustände bei höheren Desorptionsenergien wird das Ergebnis nicht wesentlich beeinflusst, da die aus diesen Zuständen desorbierenden Mengen relativ klein sind.

Abbildung 7-8 zeigt den Anteil des Kohlendioxids an der gesamten desorbierenden Menge in Abhängigkeit von der Anzahl der erfolgten Ad- und Desorptionen.

Es zeigt sich, daß der Anteil des von der Oberfläche wieder desorbierenden Kohlendioxids zu Beginn der Meßreihe 50 % beträgt und nach viermaliger Ad- und Desorption von Kohlendioxid auf ein Fünftel der gesamten, desorbierenden Menge gesunken ist.

Dies kann verschiedene Ursachen haben. Durch die Kohlendioxid-Adsorption und -Desorption verändert sich die Oberfläche entweder in einer Form, daß Kohlendioxid schlechter adsorbiert, dies könnte durch Platzblockierung passieren. Oder aber nach mehrfacher Kohlendioxid-Adsorption entsteht aus dem adsorbierten Kohlendioxid auf der Oberfläche bevorzugt Kohlenmonoxid. Desweiteren kann, wie in Kapitel 7.1 bereits diskutiert, nicht ausgeschlossen werden, daß der Kohlenmonoxid-Partialdruck und damit die direkte Kohlenmonoxidadsorption im Verlauf der Experimente zugenommen hat.

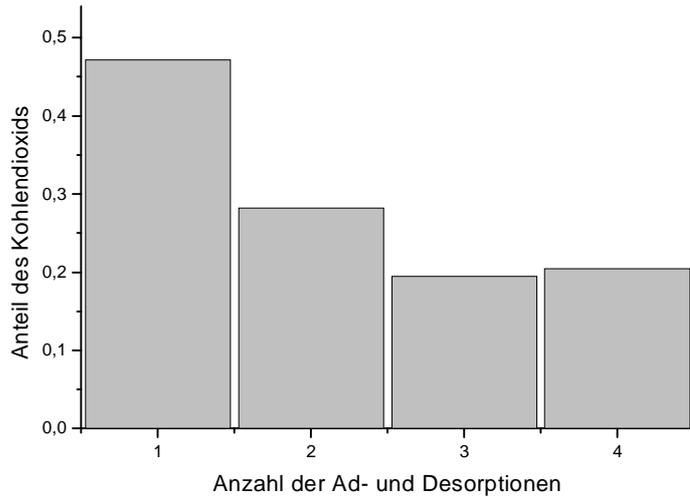


Abbildung 7-8: Anteil des Kohlendioxids an der gesamten desorbierenden Menge in Abhängigkeit von der Anzahl der erfolgten Ad- und Desorptionen

## 7.2.2 Änderung der Austrittsarbeit

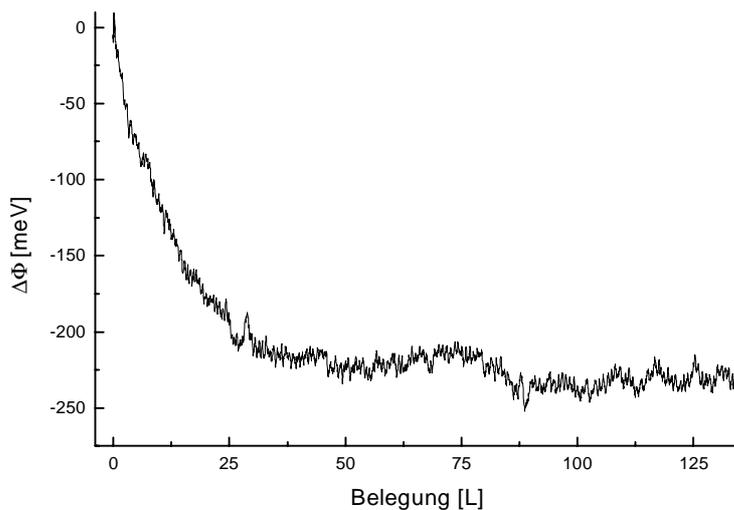


Abbildung 7-9: Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Kohlendioxid

Die Adsorption von Kohlendioxid führt zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit. Dies zeigt Abbildung 7-9. Dabei ist der Betrag der Abnahme der Austrittsarbeit bei nacheinander wiederholten Messungen stets leicht unterschiedlich. In einigen Fällen steigt die Austrittsarbeit nach Beenden der Dosierung während des Abpumpens wieder an.

Die Endwerte der während der Kohlendioxid-Adsorption gemessenen Austrittsärbeitsänderung lagen bei den unterschiedlichen Experimenten zwischen -225 meV und -350 meV.

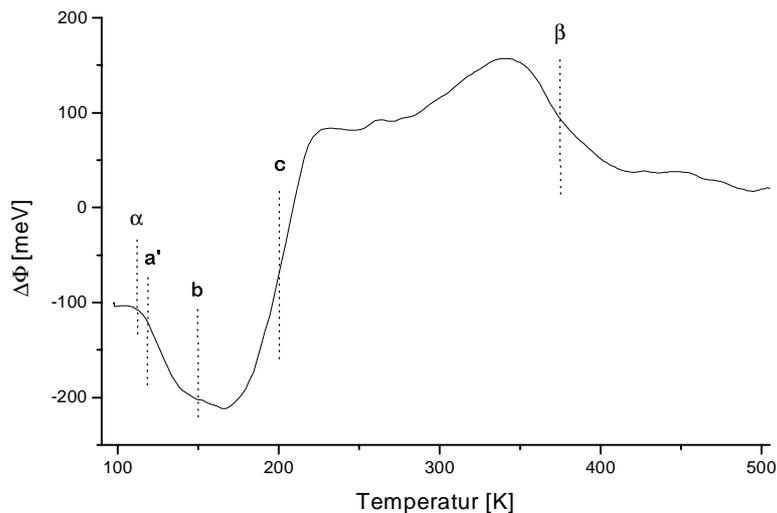


Abbildung 7-10: Änderung der Austrittsarbeit bei der Desorption nach der Belegung der Oberfläche mit 140 L Kohlendioxid. Die Temperaturen der Desorptionsmaxima sind durch gepunktete Linien gekennzeichnet.

Beim anschließenden Aufheizen der Oberfläche zeigt sich ein immer gleicher Verlauf der Austrittsarbeit, dieser ist in Abbildung 7-10 dargestellt. Er läßt sich in drei Temperaturbereiche einteilen. Bis zu 300 K zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie nach der Belegung mit Kohlenmonoxid. Bis zu einer Temperatur von etwa 170 K sinkt die Austrittsarbeit um 120 meV, anschließend steigt sie um 300 meV. Diese Änderungen sind jeweils um bis zu 50 meV größer als im Fall von Kohlenmonoxid. Insbesondere der Anstieg bei der Desorption aus dem Zustand c ist so stark ausgeprägt, daß die Austrittsarbeit der Oberfläche bei Temperaturen über 200 K bereits oberhalb des Wertes vor der Adsorption liegt. Zwischen 300 und 400 K zeigt sich ein breites Maximum der Austrittsarbeit mit einem Anstieg von mehr als 50 meV, auf dessen abfallender Flanke Kohlendioxid aus dem  $\beta$ -Zustand von der Oberfläche desorbiert. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis 600 K bleibt die Austrittsarbeit konstant. Nach der Desorption ist die Austrittsarbeit in den unterschiedlichen Experimenten um bis zu 100 meV höher als vor der Adsorption, in der in Abbildung 7-10 dargestellten Messung beträgt die Erhöhung 50 meV.

Der anfängliche Abfall der Austrittsarbeit während der Desorption zeigt sich unabhängig von der Ausprägung des Wiederanstiegs bei der Adsorption. Bei der Desorption tritt in jedem Fall ein Verlauf der Austrittsarbeit auf, wie er auch nach der Adsorption von Kohlenmonoxid gemessen worden ist.

Zur leichteren Zuordnung der einzelnen Einflüsse der desorbierenden Spezies auf die Austrittsarbeit sind die Temperaturen der Desorptionsmaxima in Abbildung 7-10 durch gepunktete Linien angedeutet.

Die anfängliche Desorption aus dem Zustand  $\alpha$  verursacht keine Veränderung der Austrittsarbeit. Dies unterstützt die Vorstellung, daß das aus dem Zustand  $\alpha$  desorbierende Kohlendioxid auf der Oberfläche physisorbiert ist. Erst bei Temperaturen, bei denen mittels Thermodesorptionsspektroskopie eine merkliche Kohlenmonoxid-desorption aus dem Zustand a' zu beobachten ist, erniedrigt sich die Austrittsarbeit merklich. Dieser Effekt steht im Gegensatz zu den Messungen auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche, bei der die Desorption aus Zustand a' zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit um 50 meV geführt hat.

Die Desorption aus dem Zustand b führt zu einer geringen Erniedrigung der Austrittsarbeit. Die größte Änderung der Austrittsarbeit ist im Temperaturbereich zwischen 170 und 220 K zu beobachten, in dem der Kohlenmonoxidzustand c desorbiert. Die Austrittsarbeit erhöht sich hier um etwa 300 meV und steigt damit über den Wert ( $\Delta\Phi = 0$ ), den sie vor der Adsorption hatte.

Der Anstieg zum Austrittsarbeitsmaximum bei 340 K korreliert nicht mit einem Desorptionsmaximum, während der anschließende Abfall im Bereich der Kohlendioxid-Desorption aus dem  $\beta$ -Zustand erfolgt.

### 7.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Im Thermodesorptionsspektrum treten nach Adsorption von Kohlendioxid zwei Kohlendioxiddesorptionszustände und drei Kohlenmonoxiddesorptionszustände auf. Der Kohlendioxid-Zustand  $\alpha$  mit einer Bindungsenergie von 28 kJ/mol konnte nicht vollständig gesättigt werden. Aus diesem Grund, und da die Desorption dieses Zustandes nahezu keinen Einfluß auf das Dipolmoment der Oberfläche ausübt, wird dieser Zustand einer physisorbierten Kohlendioxid-Spezies zugeordnet. Für diesen Zustand könnte aufgrund der Form des Maximums im Desorptionsspektrum auch von einer Reaktion nullter Ordnung ausgegangen werden.

Daß neben Kohlendioxid im Desorptionsspektrum nach der Kohlendioxidadsorption auch Kohlenmonoxid auftritt, weist darauf hin, daß auf der gestuften (551)-Oberfläche auch eine Dissoziation des Kohlendioxids stattfindet.

Der mit a' bezeichnete Kohlenmonoxid-desorptionszustand besitzt eine Bindungsenergie von 30 kJ/mol. Aus dem Verlauf der Austrittsarbeit bei der Desorption - siehe Abbildung 7-10 - kann auf den Beitrag zur Austrittsarbeitänderung bei der Ausbildung des Zustandes geschlossen werden. Der Zustand a' trägt mit einem mittelgroßen Beitrag zur Erhöhung der Austrittsarbeit bei.

In Übereinstimmung mit den Kohlenmonoxid-Untersuchungen zeigt die Austrittsarbeitänderung, daß der Kohlenmonoxid-Zustand b - mit einer Bindungsenergie von etwa 35 kJ/mol - keinen merklichen Einfluß auf das Dipolmoment der Oberfläche besitzt. Für den Kohlenmonoxidzustand c zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kohlenmonoxid-Adsorption. Er besitzt eine Bindungsenergie von 52 kJ/mol und trägt deutlich zur Erniedrigung der Austrittsarbeit bei.

Der Kohlendioxid-desorptionszustand  $\beta$  mit einer Bindungsenergie von 98 kJ/mol kann einer chemisorbierten Kohlendioxid-Spezies zugeordnet werden.

Weitere Zustände im Bereich höherer Desorptionstemperaturen können nicht diskret bestimmt werden, da sich eine unstrukturierte Desorption von Kohlendioxid im gesamten Temperaturbereich ab 350 K zeigt.

Die Adsorption von Kohlendioxid führt zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit um bis zu 350 meV. Dabei zeigen sich bei den unterschiedlichen Experimenten leichte Unterschiede, die durch äußere Einflüsse, wie die Kühlung der Probe und des Probenträgers beeinflusst sind.

Beim Aufheizen der Oberfläche nach der Adsorption von Kohlendioxid zeigt die Austrittsarbeit zunächst einen deutlichen Abfall, dem ein Wiederanstieg folgt. Danach wäre zu erwarten, daß dem anfänglichen Austrittsarbeitabfall, der bei der Kohlendioxidadsorption zu beobachten ist, bei höherer Belegung ein Wiederanstieg folgt. Daß dieser nicht beobachtet worden ist, deutet darauf hin, daß dabei jeweils unterschiedliche Prozesse ablaufen, das heißt, daß die Erhöhung der Temperatur nicht zu einer reinen Umkehrung der Vorgänge der Adsorption führt.

Für dieses unterschiedliche Verhalten könnten folgende Effekte eine Rolle spielen. Das während der Adsorption durch Dissoziation entstandene Kohlenmonoxid kann bei komprimierter

Anordnung auf der Oberfläche zu einer Depolarisation des Adsorbats führen. Dies bewirkt eine Erhöhung der Austrittsarbeit der Oberfläche, die der durch die Adsorption von weiterem Kohlendioxid bewirkte Erniedrigung entgegenwirkt und so zu einer Kompensation beider Effekte führt, so daß makroskopisch keine Änderung der Austrittsarbeit gemessen werden kann. Erfolgt die Dissoziation des Kohlendioxids zu einem erheblichen Anteil erst beim Aufheizen der Oberfläche könnte auch dies den unterschiedlichen Verlauf der Austrittsarbeitänderung bei der Adsorption und der Desorption erklären. Denn es ist bemerkenswert, daß im Falle der Desorption des Kohlenmonoxid-Zustandes a' die Austrittsarbeitabnahme erst nach dem Maximum erfolgt. Dies läßt auf eine Umstrukturierung des Adsorbats während der Desorption schließen.

Bei wiederholter Dosierung von Kohlendioxid kann im Gesamtdruckspektrum eine erhebliche Beeinflussung der Desorptionszustände des Kohlenmonoxids festgestellt werden. Die Veränderungen in den Spektren zeigen große Ähnlichkeit mit den Veränderungen, die nach Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff bei der Aufnahme von Kohlenmonoxid-Desorptionsspektren beobachtet worden sind. Dies deutet darauf hin, daß der bei der Kohlendioxiddissoziation frei gesetzte Sauerstoff auf der Oberfläche oder im oberflächennahen Bereich des Substrats verbleibt.

Während nach der ersten Kohlendioxiddosierung die Anteile von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid am Desorbat etwa gleich groß sind, sinkt der Anteil des Kohlendioxids nach mehrmaliger Dosierung auf etwa ein Fünftel der gesamten desorbierten Menge ab. Einen ähnlichen Effekt hat auch Petraki [Pet01] bei der Adsorption von Kohlendioxid auf der Kupfer-(21 11 9)-Oberfläche gefunden und mit der zunehmenden Anreicherung von Kohlenmonoxid im Restgas in Verbindung gebracht.

Bei der Zuordnung eines Adsorptionsplatzes für Kohlenmonoxid muß berücksichtigt werden, daß die Desorptionszustände des Kohlenmonoxids Veränderungen unterworfen sind, wie die Entwicklung der Gesamtdruckspektren zeigt, die in Abbildung 7-6 dargestellt ist. Zu Beginn einer Meßreihe desorbiert Kohlenmonoxid vom Adsorptionsplatz mit der größten Bindungsenergie, der sich auf den Terrassen der Oberfläche befindet. Im weiteren Verlauf einer Meßreihe desorbiert Kohlenmonoxid beeinflusst durch auf der Oberfläche verbliebenen Sauerstoff aber auch von Plätzen niedrigerer Bindungsenergie.

Um aus der Bestimmung des Adsorptionsplatzes des desorbierenden Kohlenmonoxids auf den Adsorptionsplatz des Kohlendioxids schließen zu können, muß eine stark eingeschränkte Mobilität des Adsorbats auf der Oberfläche postuliert werden. Da diese Annahme in der Nähe der Desorptionstemperatur sicher nicht richtig ist, kann daher geschlossen werden, daß Kohlendioxid weiterhin an den Stufen der Oberfläche dissoziiert, Kohlenmonoxid allerdings nach mehrmaligen Dosierungs- und Aufheißvorgängen nicht mehr von dem ursprünglichen Platz auf den Terrassen desorbiert. Ob das Kohlenmonoxid nun durch den bei der Dissoziation entstandenen Sauerstoff an der Einnahme dieser Plätze behindert worden ist oder ob der Sauerstoff eine Rekonstruktion der Oberfläche ausgelöst hat, durch die diese Plätze nicht mehr vorhanden sind, kann nicht abschließend geklärt werden.

Beim Aufheizen der Oberfläche erniedrigt sich anfänglich die Austrittsarbeit. Im Thermodesorptionsspektrum zeigt sich bei dieser Temperatur der Zustand a'. Dieser Zustand a' bildet sich erst nach mehrmaligen Dosierungs- und Aufheißzyklen aus, nach denen die Existenz von Sauerstoff auf der Oberfläche nicht ausgeschlossen werden kann.

Auf der mit Sauerstoff vorbelegten und mit Kohlenmonoxid belegten Oberfläche zeigte dieser Zustand - wie in Kapitel 6.2 dargestellt - einen gegenteiligen Effekt auf das Dipolmoment der

Oberfläche und wurde der Desorption von Kohlenmonoxid aus einem stark von Sauerstoff beeinflussten Adsorptionsplatz zugeordnet.

Im Fall des nach der Dosierung von Kohlendioxid in den Thermodesorptionsspektren auftretenden Zustand a' handelt es sich um einen Kompressionszustand auf der Oberfläche. Dieser kann - im Gegensatz dazu - bei einer Vorbelegung mit Sauerstoff, die die Mobilität auf der Oberfläche einschränkt, nicht ausgebildet werden. Bei einer Dosierung von Kohlendioxid jedoch zeigt sich, daß das dabei entstandene Kohlenmonoxid einen Kompressionszustand einnehmen kann. Der bei der Dissoziation ebenfalls entstandene Sauerstoff scheint also nicht die Depolarisation des Adsorbats zu behindern.

Die Austrittsarbeit steigt nach der Dosierung von Kohlendioxid beim anschließenden Aufheizen über den Wert der reinen Oberfläche hinaus. Dies deutet darauf hin, daß der beim Zerfall von Kohlendioxid in Kohlenmonoxid entstandene Sauerstoff auf der Oberfläche verbleibt. Ob dadurch eine Veränderung der Oberflächenstruktur induziert wird, wie dies im Fall der Vorbelegung mit Sauerstoff erscheint, kann hier nicht geklärt werden.

Da nach der Desorption auf der Oberfläche keine signifikant ansteigende Intensität des Sauerstoff-Signals im Auger-Elektronen-Spektrum gefunden wurde, kann davon ausgegangen werden, daß der entstandene Sauerstoff sich in Lagen unterhalb der Detektionstiefe der Auger-Elektronen-Spektroskopie befindet. Die Desorptionszustände des Kohlendioxids bei Temperaturen oberhalb von 500 K könnten durch eine Kohlendioxid-Spezies hervorgerufen werden, die vom auf der Oberfläche befindlichen Sauerstoff stabilisiert wird. Diese Stabilisierung verschwindet bei Temperaturen oberhalb von 500 K, da ab dieser Temperatur Sauerstoff in tiefere Lagen des Kristalls migrieren kann, wie in Kapitel 5 gezeigt worden ist.

Der zweite Zustand des Kohlendioxids im Thermodesorptionsspektrum ( $\beta$ ) desorbiert bei einer Temperatur, bei der auch ein Abfall in der Austrittsarbeit zu beobachten ist. Die Ausprägung dieser Austrittsarbeitänderung ist jedoch nur sehr schwach mit der Intensität dieses Zustandes zu korrelieren, so daß die Austrittsarbeitänderung nicht zwingend allein auf die Desorption zurückgeführt werden kann. Bei dieser Temperatur ist vielmehr davon auszugehen, daß Kohlendioxid, das bis dahin als Carbonat-ähnliche Spezies oder aber als durch Elektronentransfer stabilisiertes gewinkeltes Anion auf der Oberfläche gebunden gewesen ist, zerfällt. Ob der bei diesem Prozeß entstandene Sauerstoff Strukturveränderungen der Oberfläche induziert oder bereits in das Volumen migriert, kann nicht entschieden werden.

Für die bei der Belegung mit Kohlendioxid auf der Oberfläche ablaufenden Vorgänge kann in Übereinstimmung mit Bönicke [Bön95] und Petraki [Pet01] folgendes Bild entworfen werden. Kohlendioxid adsorbiert bevorzugt an den Stufen der Oberfläche. An diesen Plätzen findet aufgrund der besonderen Elektronendichteverteilung die Dissoziation des Kohlendioxid statt. Aufgrund der auch bei einer Adsorptionstemperatur von 100 K vorhandenen Mobilität der Kohlenmonoxid-Moleküle auf der Oberfläche diffundieren diese zu den Adsorptionsplätzen mit größter Bindungsenergie, das heißt auf die Terrassen der Oberfläche. Dort bilden sich Inseln von Kohlenmonoxid-Molekülen aus, in denen das Adsorbat schließlich auch komprimiert vorliegt. Die Stufen sind nach dem Diffundieren des Kohlenmonoxids auf die Terrassen wieder frei, so daß weiteres Kohlendioxid adsorbieren und dissoziieren kann. Die Ausbildung der Kohlenmonoxid-Inseln macht sich jedoch möglicherweise deshalb nicht in einem Wiederanstieg der Austrittsarbeit während der Belegung bemerkbar, da die weitere Belegung mit Kohlendioxid zu einer weiteren Dissoziation und damit zu einer Bildung von Kohlenmonoxid

auf der Oberfläche führt, die wiederum zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit führt. Diese entgegengesetzten Effekte heben sich also insgesamt auf.

## 7.3 Untersuchungen auf der Kupfer-(760)-Oberfläche

### 7.3.1 Thermodesorptionsspektroskopische Messungen

Die auf 100 K abgekühlte Oberfläche wurde mit bis zu 140 L Kohlendioxid belegt. Beim anschließendem Aufheizen auf 500 K wurde das Quadrupolmassenspektrometer-Signal des Kohlendioxids bei  $m/e = 44$  und der Druck in der Quadrupolmassenspektrometer-Kammer verfolgt. Im Spektrum des Quadrupolmassenspektrometers zeigt sich, wie in Abbildung 7-11 dargestellt, ein scharfer Desorptionszustand  $\alpha$  bei 115 K, der auch bei 140 L noch keine Sättigung zeigt. Bei Temperaturen oberhalb der Desorption dieses Zustandes geht das Signal des Quadrupolmassenspektrometers nicht wieder auf den Anfangswert zurück, sondern zeigt weiter eine diffuse Desorption von Kohlendioxid von der Oberfläche, ohne daß sich ausgeprägte Maxima beobachten lassen.

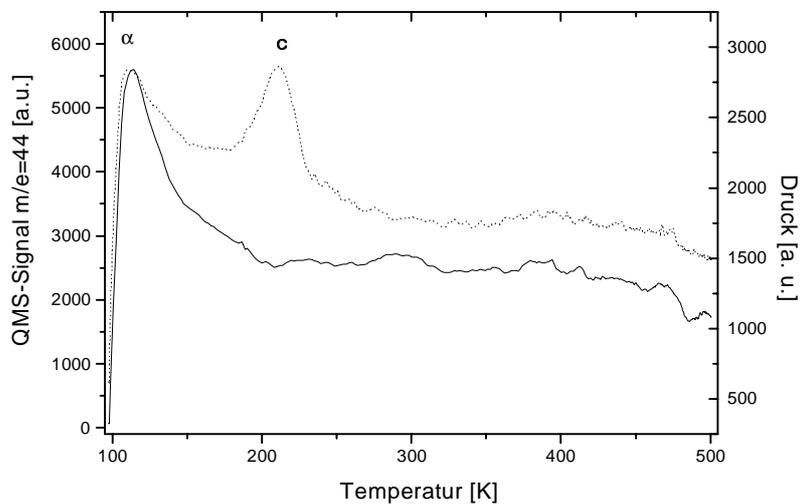


Abbildung 7-11: Thermodesorptionsspektrum der mit 140 L Kohlendioxid belegten Oberfläche, das Gesamtdruckspektrum ist gepunktet dargestellt.

Im Gesamtdruckspektrum zeigt sich zusätzlich zum Desorptionsmaximum des Kohlendioxids ein Zustand bei 210 K. Dieser ist bereits aus den Thermodesorptionsspektren von Kohlenmonoxid bekannt und wurde dort der Desorption von den Terrassen der Oberfläche zugeordnet. Dieser Zustand ist dort nur zu Beginn der Meßreihen zu beobachten und verschwindet dann zugunsten eines Zustandes bei 125 K. Im Gesamtdruckspektrum ist außerdem nach Kohlendioxid-Adsorption bei größeren Belegungen und damit auch größeren Restgasdrücken auffällig, daß der Untergrund im Bereich zwischen dem Kohlendioxid-Zustand und dem Kohlenmonoxid-Zustand erhöht ist.

In einer weiteren Meßreihe wurden die eben beschriebenen Messungen wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstatt des Quadrupolmassenspektrometer-Signals des Kohlendioxids bei  $m/e = 44$  das Signal des Kohlenmonoxids bei  $m/e = 28$  verfolgt worden ist. Einige dieser Messungen sind in Abbildung 7-12 exemplarisch dargestellt.

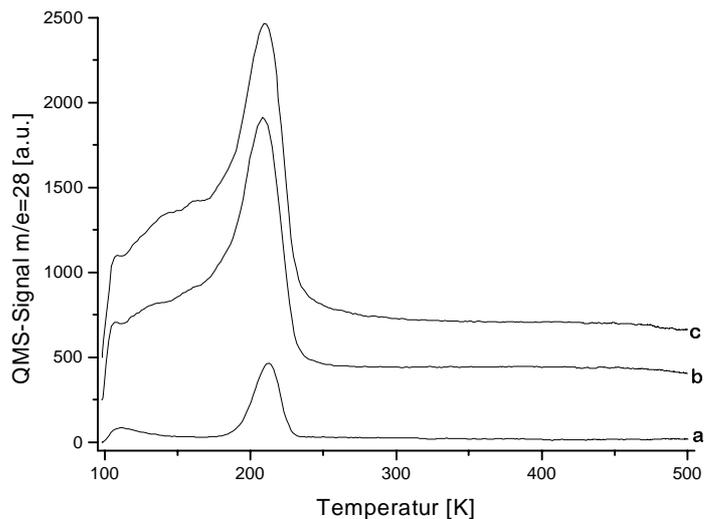


Abbildung 7-12: Desorption von Kohlenmonoxid nach der Belegung der Oberfläche mit a) 7 L, b) 10 L und c) 140 L Kohlendioxid

Die Abbildung 7-12 zeigt, daß der in Abbildung 7-11 im Druckspektrum aufgetretene Zustand bei 210 K - wie bereits angenommen - einem Kohlenmonoxid-Desorptionszustand zugeordnet werden kann. In Abhängigkeit von der Belegung zeigt sich ein stetiges Zunehmen der Intensität des Zustandes.

Bei einem Vergleich der Abbildung 7-11 und der Abbildung 7-12 muß berücksichtigt werden, daß das Quadrupolmassenspektrometer-Signal mit  $m/e = 28$  nicht nur durch das desorbierende Kohlenmonoxid bestimmt wird, sondern wegen der Bruchstückbildung in der Ionenquelle des Massenspektrometers auch durch das desorbierende Kohlendioxid. In Abbildung 7-12 ist daher bei 112 K der Kohlendioxid-Zustand deutlich zu erkennen.

Die Intensität der Kohlenmonoxid-Desorption steigt im Temperaturbereich zwischen dem Kohlendioxid-Desorptionszustand und dem Kohlenmonoxid-Desorptionszustand bei den Messungen mit größerer Belegung über die Intensität des Kohlendioxid-Zustandes. Dies zeigt, daß im Temperaturbereich von etwa 150 K Kohlenmonoxid desorbiert, das sich auf Plätzen niedrigerer Bindungsenergie auf der Oberfläche befunden hat. Es wird jedoch kein weiterer, diskreter Kohlenmonoxid-Desorptionszustand ausgebildet.

Abbildung 7-13 zeigt Kohlendioxid-Desorptionsspektren steigender Belegung. Von den gemessenen Spektren ist dabei ein linear ansteigender Untergrund abgezogen worden. Es zeigt sich deutlich, daß nur ein Desorptionszustand  $\alpha$  bei 115 K auftritt, der mit zunehmender Belegung an seiner Hochtemperaturseite eine immer ausgedehntere Flanke entwickelt.

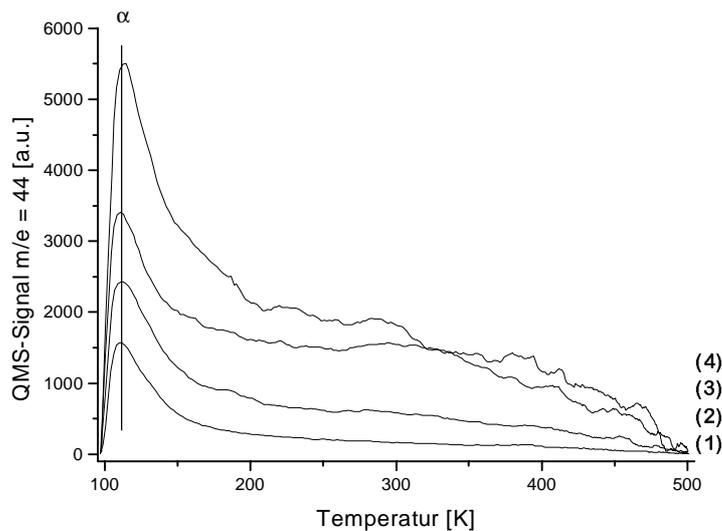


Abbildung 7-13: Thermodesorptionsspektren nach Belegung der Oberfläche mit (1) 7 L, (2) 35 L, (3) 70 L, (4) 140 L Kohlendioxid

### 7.3.1.1 Auswertung der Ergebnisse der Thermodesorptionsspektroskopie

#### 7.3.1.1.1 Bestimmung der Bedeckung als Funktion der Belegung

Aus der Schar von Kohlendioxid-Thermodesorptionsspektren mit unterschiedlicher Kohlendioxid-Belegung, von denen einige in Abbildung 7-13 dargestellt sind, wurde ermittelt, wie sich die Kohlendioxid-Bedeckung mit der Kohlendioxid-Belegung verändert. Dazu wurde das Integral unter jedem Spektrum berechnet und auf den höchsten Wert in der Reihe normiert. Die so ermittelte relative Kohlendioxid-Bedeckung ist in Abbildung 7-14 in Abhängigkeit von der Belegung aufgetragen. Man erkennt, daß die Bedeckung bei kleiner Belegung (bis etwa 70 L Kohlendioxid) stärker ansteigt als bei höherer, und daß der Kohlendioxid-Zustand im untersuchten Belegungsbereich keine Sättigung erfährt.

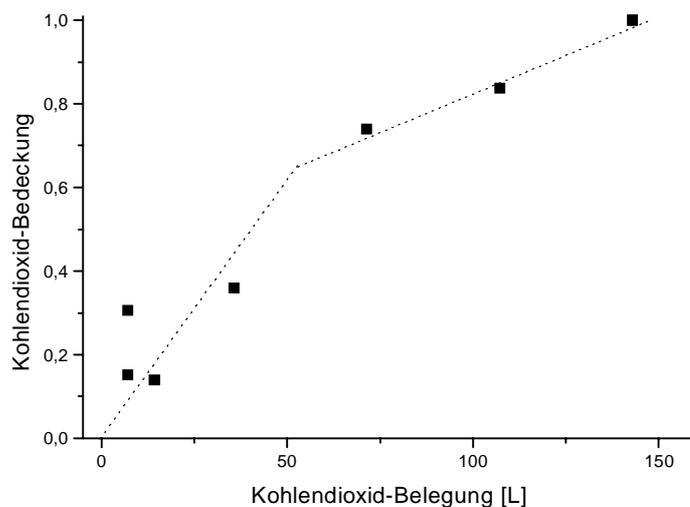


Abbildung 7-14: Abhängigkeit der Kohlendioxid-Bedeckung von der Kohlendioxid-Belegung

Eine analoge Auswertung wurde für die Kohlenmonoxid-Zustände vorgenommen. Die so erhaltene relative Kohlenmonoxid-Bedeckung ist in Abhängigkeit von der Kohlendioxid-Belegung in Abbildung 7-15 dargestellt. Hier tritt ab etwa 70 L Kohlendioxid eine Art Sättigung ein, also gerade bei einer Belegung, bei der sich der Anstieg der Kohlendioxid-Bedeckung verlangsamt.

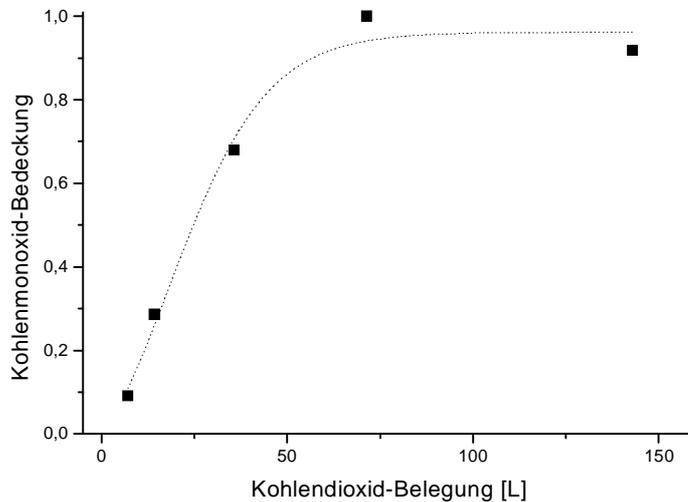


Abbildung 7-15: Kohlenmonoxid-Bedeckung in Abhängigkeit von der Belegung der Oberfläche mit Kohlendioxid

#### 7.3.1.1.2 Auswertung nach Redhead

Zur Bestimmung der Desorptionsenergien der Desorptionszustände des Kohlendioxids auf der (760)-Oberfläche wird angenommen, daß die Desorptionsreaktion erster Ordnung ist. Im Falle des Zustands  $\alpha$  könnte jedoch aufgrund der sehr schmalen Form des Zustandes auch eine Reaktion nullter Ordnung angenommen werden.

Aus der Temperatur des Desorptionsmaximums des Zustands  $\alpha$  läßt sich mit Hilfe der Redhead-Gleichung unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung und eines präexponentiellen Faktors von  $k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  eine Desorptionsenergie von  $E_D = 29 \text{ kJ/mol}$  berechnen.

Für das Desorptionsmaximum  $c$  des Kohlenmonoxids wurde in Übereinstimmung mit Kapitel 6.4.2.1.2 eine Desorptionsenergie von  $E_D = 54 \text{ kJ/mol}$  bestimmt.

#### 7.3.1.1.3 Bestimmung der Intensitätsverhältnisse

Zur Bestimmung des Verhältnisses des von der Oberfläche desorbierten Kohlendioxids zum Kohlenmonoxid wurden die Integrale der Zustände der Gesamtdruckspektren der in Abbildung 7-11 dargestellten Meßreihe bestimmt. Dabei wird der Zustand bei 115 K eindeutig der Desorption von Kohlendioxid und der Zustand bei 210 K eindeutig der Desorption von Kohlenmonoxid zugeordnet. Zur Bestimmung der Flächen der Desorptionszustände wurde von dem Gesamtdruckspektrum eine lineare Basislinie abgezogen. Da die Trennung der verschiedenen Zustände nicht klar zu entnehmen war, wurde diese formalisiert, indem die Desorptionsintensität im Temperaturbereich zwischen 100 K und 150 K dem Kohlendioxid und die Desorptionsintensität im Temperaturbereich zwischen 160 K und 250 K dem Kohlenmonoxid zugeordnet wurde. Für den Kohlendioxid-Zustand muß dabei die größere Ionisationswahrscheinlichkeit des Kohlendioxids gegenüber der des Kohlenmonoxids berücksichtigt werden. In Abbildung 7-16 ist der Anteil des Integrals des Kohlendioxid-Desorptionszustandes

an der Gesamtintensität der Desorption in Abhängigkeit von der Kohlendioxid-Belegung dargestellt. Die Meßreihe, deren Ergebnisse dargestellt sind, wurde in der Reihenfolge aufsteigender Belegung durchgeführt. Am Ende der Reihe ist jedoch die Messung mit der niedrigsten Belegung (10 L) noch einmal wiederholt worden. Daher sind in der Grafik zwei Intensitätsverhältnisse für die Belegung von 10 L angegeben.

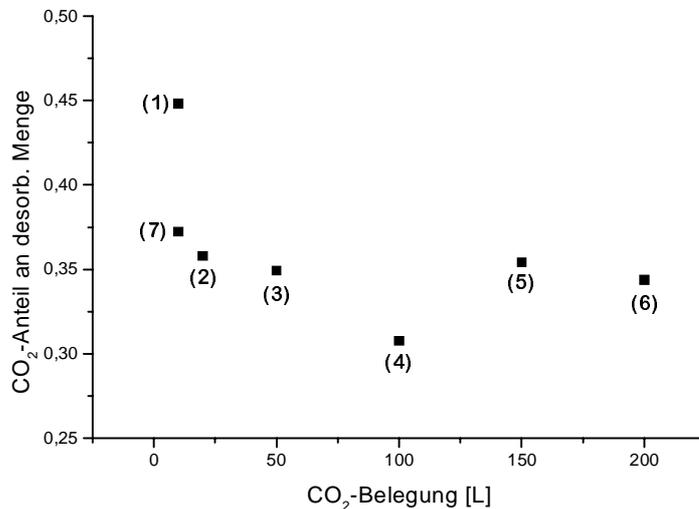


Abbildung 7-16: Anteil des Kohlendioxids an der Gesamtintensität der Desorption in Abhängigkeit von der Kohlendioxid-Belegung. Die Nummern geben die Reihenfolge der Messungen an.

Bei der Bewertung der Abbildung 7-16 muß berücksichtigt werden, daß die Aufteilung der desorbierten Menge auf die beiden Spezies nicht sehr exakt erfolgt ist. Wahrscheinlich wurde die Kohlendioxid-Menge überbewertet, da in dem der Kohlendioxid-Desorption zugeordneten Temperaturbereich sicher auch Kohlenmonoxid desorbiert. Zunächst kann aber festgestellt werden, daß der erste Adsorptions-Desorptionszyklus die Adsorptionseigenschaften der Oberfläche verändert, während diese anschließend in etwa konstant bleiben. Beim ersten Adsorptionsschritt ist das Verhältnis der beiden Spezies fast ausgeglichen, bei den weiteren wird fast doppelt so viel Kohlenmonoxid wie Kohlendioxid desorbiert.

Dies legt den Schluß nahe, daß Kohlenmonoxid - nach einer anfänglichen Veränderung der Oberfläche durch die Belegung mit Kohlendioxid - aus dem angebotenen Kohlendioxid in einem konstanten Verhältnis gebildet wird. Unter der Voraussetzung, daß alles von der Oberfläche desorbierende Kohlenmonoxid auch dort aus adsorbiertem Kohlendioxid entstanden ist und nicht aus dem Dosiergas oder dem Restgas adsorbiert worden ist, dissoziiert demnach etwa zwei Drittel des auf der Oberfläche befindlichen Kohlendioxids zu Kohlenmonoxid.

### 7.3.2 Änderung der Austrittsarbeit

Die Adsorption von Kohlendioxid bei einer Belegung von 10 L führt zu einer Abnahme der Austrittsarbeit um 150 bis 200 meV. Dies ist in Abbildung 7-17 gezeigt. Dieser Wert bleibt auch bei weiterer Belegung nahezu konstant, bei Abpumpen des Dosiergases kehrt sich jedoch die Austrittsarbeit wieder um. Die Austrittsarbeit steigt beim Schließen des Dosierventils wieder an, nachdem die Austrittsarbeit bereits über eine Dosierung von über 15 L konstant geblieben war.

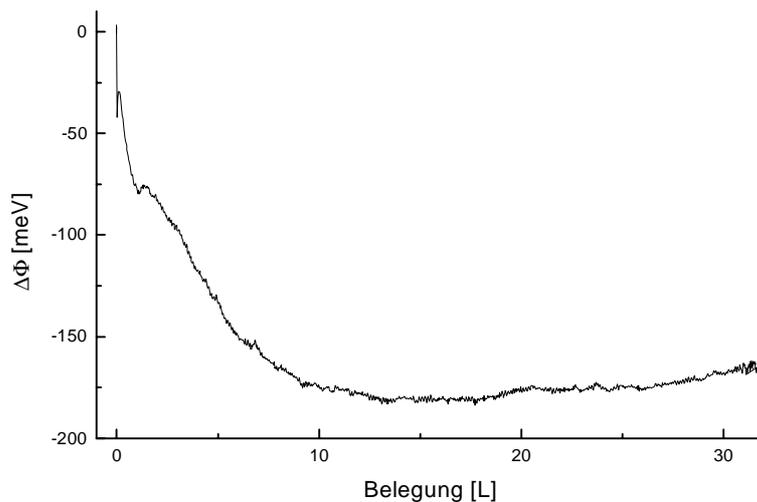


Abbildung 7-17: Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Kohlendioxid

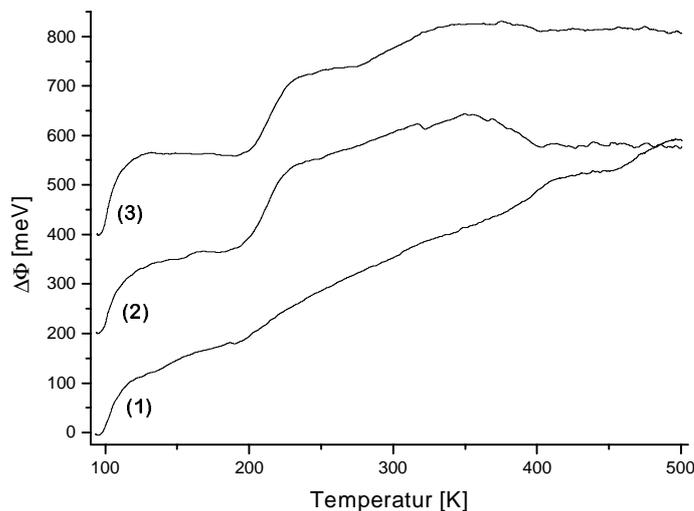


Abbildung 7-18: Änderung der Austrittsarbeit beim Aufheizen nach Belegen der Oberfläche mit (1) 35 L, (2) 105 L, (3) 105 L Kohlendioxid. Zur übersichtlicheren Darstellung sind die Kurven in dem festen Abstand von 200 meV voneinander getrennt dargestellt.

Beim Aufheizen der Oberfläche nach der Kohlendioxid-Adsorption steigt die Austrittsarbeit weiter an, sogar um bis zu 400 meV über den Ausgangswert vor der Adsorption hinaus. Abbildung 7-18 zeigt den Verlauf der Austrittsarbeitsänderung bei drei Messungen einer Reihe, bei denen die Oberfläche zunächst mit 35 L (1), dann mit 105 L (2) und anschließend erneut mit 105 L Kohlendioxid (3) belegt worden ist. Dabei fällt auf, daß sich der nach dem ersten Adsorptionsschritt gemessene Kurvenverlauf deutlich von den nach den weiteren Schritten erhaltenen unterscheidet. Hier bestätigt sich die schon bei den thermodesorptionsspektroskopischen Untersuchungen gemachte Beobachtung, daß der erste Adsorptions-Desorptionszyklus zu einer deutlichen Veränderung der Adsorptionseigenschaften der Oberfläche führt. Auch in den Austrittsarbeitsmessungen zeigen sich bei den anschließenden Adsorptions-Desorptionszyklen nur noch kleinere Veränderungen.

Um eine bessere Zuordnung der beim Aufheizen der Probe nach der Kohlendioxid-Adsorption gemessenen Austrittsenergieänderungen zu den dabei ablaufenden Desorptionsvorgängen zu ermöglichen, sind in Abbildung 7-19 im Temperaturbereich bis 250 K die Austrittsenergieänderung der Kurve (3) aus der Abbildung 7-18 und der Gesamtdruckverlauf dargestellt, der für gleiche Belegung bei den thermodesorptionsspektroskopischen Untersuchungen - Abbildung 7-13 - erhalten wurde.

Der erste Anstieg der Austrittsenergie um etwa 150 meV fällt direkt zusammen mit dem Desorptionsmaximum des Kohlendioxids bei etwa 120 K. Im Temperaturbereich von 130 K bis 200 K bleibt die Austrittsenergie nahezu konstant. Der zweite Anstieg der Austrittsenergie um weitere 200 meV fällt zusammen mit dem Maximum der Kohlenmonoxid-Desorption bei 210 K.

Ab 250 K zeigt sich keine weitere Desorption von der Oberfläche, jedoch zeigt die Austrittsenergie ein leichtes Maximum bei 300 bis 350 K, das somit nicht mit einer Desorption von der Oberfläche korreliert werden kann.

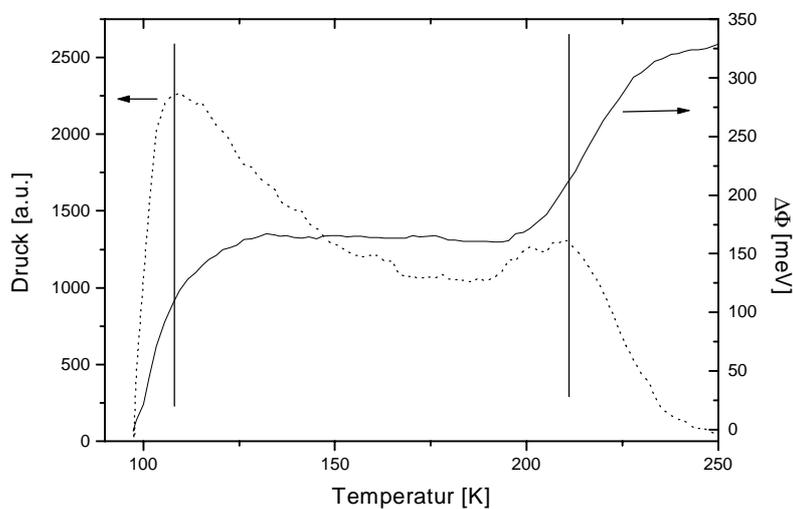


Abbildung 7-19: Gesamtdruckverlauf und Änderung der Austrittsenergie beim Aufheizen nach Belegen mit 105 L Kohlendioxid, das Druckverlauf ist gepunktet dargestellt.

### 7.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Es wird ein Kohlendioxid-Desorptionszustand  $\alpha$  bei 115 K detektiert, für den eine Desorptionsenergie von 29 kJ/mol bestimmt worden ist. Dieser Zustand zeigt im untersuchten Bereich bis zur Belegung von 140 L keine Sättigung. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, daß das Kohlendioxid auf der Oberfläche physisorbiert. Weitere Kohlendioxid-Desorptionszustände konnten nicht beobachtet werden. Jedoch zeigte sich im Signal des Kohlendioxids und im Gesamtdruckverlauf ein erhöhter Untergrund im Temperaturbereich bis 450 K.

Im Gesamtdruckverlauf dominiert ein Zustand bei 210 K, der der Desorption von Kohlenmonoxid aus einem Adsorptionsplatz auf den Terrassen der Oberfläche zugeordnet wird. Denn er entspricht dem Desorptionszustand auf der ungestuften (110)-Oberfläche, wie er auch bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Kupfer-(760)-Oberfläche gefunden worden ist.

Die Anzahl der erfolgten Ad- und Desorptionen hat dabei keinen Einfluß auf die Intensität dieses Zustandes. Im Gegensatz dazu zeigt dieser Zustand bei der Adsorption von Kohlenmonoxid eine extreme Abhängigkeit der Intensität von der Anzahl der erfolgten Kohlen-

monoxid- und -desorptionen. Wie in Kapitel 6.4. gezeigt, verschwindet dieser Zustand nach mehrmaligen Adsorptionszyklen fast vollständig - siehe Abbildung 6-25.

Bei der Adsorption von Kohlendioxid auf der Kupfer-(760)-Oberfläche nimmt die Austrittsarbeit wie erwartet ab, und es läßt sich kein Wiederanstieg der Austrittsarbeit bei weiterer Beladung bestimmen.

Beim Aufheizen der Oberfläche zeigt der Verlauf der Austrittsarbeitänderung (siehe Abbildung 7-18) große Ähnlichkeit mit dem nach der Adsorption von Kohlenmonoxid (siehe Abbildung 6-30). Auch dort zeigen sich zwei anfangs getrennte Bereiche, in denen die Austrittsarbeit bei 125 K um etwa 100 meV und bei 200 K um etwa 250 meV ansteigt.

Es ist hier jedoch nicht davon auszugehen, daß die Änderung der Austrittsarbeit im Bereich von 125 K von der Desorption von Kohlenmonoxid verursacht wird. Denn in den Thermodesorptionsspektren, in denen die Desorption von Kohlenmonoxid untersucht wurde, ist bei dieser Temperatur keine Desorption gemessen worden. Wie die Kohlendioxid-Desorptionsspektren ausweisen, desorbiert in diesem Temperaturbereich ausschließlich Kohlendioxid. Dies führt zu dem auch im Vergleich zu anderen Kupferoberflächen überraschendem Ergebnis, daß hier physisorbiertes Kohlendioxid einen großen Einfluß auf die Austrittsarbeit hat.

Beim Aufheizen der Oberfläche nach bereits einmalig erfolgter Ad- und Desorption von Kohlendioxid zeigt der Verlauf der Austrittsarbeitänderung einen sehr viel strukturierteren Verlauf als bei der ersten Messung, wie Abbildung 7-18 zeigt. Der Vergleich von aufeinander folgenden Messungen einer Meßreihe zeigt, daß der Anteil des von der Oberfläche desorbierenden Kohlenmonoxids angestiegen ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den mittels Thermodesorptionsspektroskopie ermittelten Mengenverhältnissen für die Desorption von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid von der Oberfläche. Aus den Untersuchungen ist nicht sicher zu unterscheiden, ob dieses Kohlenmonoxid auf der Oberfläche aus dem adsorbierten Kohlendioxid vermehrt entstanden ist oder ob das Kohlenmonoxid aus dem zunehmend mit Kohlenmonoxid angereicherten Dosiervgas stammt.

Zusammenfassend läßt sich für die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit der Kupfer-(760)-Oberfläche daher folgendes Bild erstellen. Bei der Adsorption besetzt Kohlendioxid einen physisorbierten Zustand  $\alpha$ , der einen überraschend großen Einfluß auf die Austrittsarbeit der Oberfläche hat und eine Bindungsenergie von 29 kJ/mol besitzt. Er bildet die Vorstufe zur Dissoziation des Kohlendioxids an der Oberfläche. Das dadurch entstandene Kohlenmonoxid besetzt Plätze auf den Terrassen der Oberfläche. Der durch die Dissoziation freigesetzte Sauerstoff verbleibt auf der Oberfläche oder im oberflächennahen Bereich und bewirkt eine Verstärkung der Dissoziationseigenschaften der Oberfläche. Dies wird daran deutlich, daß bei wiederholter Adsorption von Kohlendioxid keine neuen Plätze oder Zustände besetzt werden, sondern nur die Desorption von Kohlenmonoxid von der Oberfläche verstärkt wird.

Offen bleibt, warum die Adsorption und Dissoziation von Kohlendioxid nicht wie die Adsorption von Kohlenmonoxid zu einer Veränderung der Struktur der Oberfläche führt. Möglicherweise wird die Struktur der Oberfläche durch den bei der Dissoziation von Kohlendioxid freigesetzten Sauerstoff stabilisiert oder aber die Dichte an Kohlenmonoxid ist nach der Adsorption von Kohlendioxid zu gering.

## 7.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Es wurde die Adsorption von Kohlendioxid an gestuften Kupferoberflächen mit (110)-Terrassen bei 100 K untersucht. Mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie konnte gezeigt werden, daß nach Adsorption von Kohlendioxid bei 100 K sowohl Kohlendioxid als auch Koh-

lenmonoxid von der Oberfläche desorbiert. Dieses Resultat deckt sich mit den Ergebnissen, die an gestuften Kupferoberflächen mit (111)-Terrassen erhalten worden sind [Bön95,Pet01]. Da an ebenen Kupferoberflächen eine Adsorption von Kohlendioxid erst bei deutlich tieferen Temperaturen nachgewiesen werden konnte [Ern99], belegt dies die besondere chemische Aktivität der Stufen.

Es konnte hier nicht direkt unterschieden werden, ob das Kohlenmonoxid bei der Adsorption oder während der Desorption entstanden ist. Im ersteren Fall würde das Kohlendioxid schon bei der Adsorption bei tiefer Temperatur dissoziieren, im anderen Fall erst aktiviert während des Aufheizens der Oberfläche.

Um der Frage nachzugehen, inwieweit Kohlenmonoxid aus dem Restgas adsorbiert, wurden Untersuchungen zur Gaszusammensetzung durchgeführt. Deren Ergebnisse führten aufgrund der für diesen Zweck unzureichenden Meßbedingungen nicht zu einem aussagekräftigen Befund über den Gehalt von Kohlenmonoxid im Kohlendioxid-Dosiergas, machten seine Zunahme gegenüber dem Restgas aber wahrscheinlich. Insbesondere wegen des deutlich höheren Haftkoeffizienten von Kohlenmonoxid ist daher damit zu rechnen, daß zumindest ein Teil des auf der Oberfläche adsorbierten Kohlenmonoxids direkt aus der Gasphase adsorbiert worden ist.

Auf beiden gestuften Oberflächen findet sich für Kohlendioxid ein Physisorptionszustand mit einer Bindungsenergie von 29 kJ/mol, der keine Sättigung zeigt.

Die Desorption aus diesem Zustand hat im Falle der (551)-Oberfläche erwartungsgemäß keinen Einfluß auf das Dipolmoment der Oberfläche. Im Falle der (760)-Oberfläche bewirkt er jedoch ein Ansteigen der Austrittsarbeit um etwa 100 meV.

Auf der (551)-Oberfläche konnte zusätzlich mittels Thermodesorptionsspektroskopie ein chemisorbiertes Kohlendioxid mit einer Bindungsenergie von 98 kJ/mol nachgewiesen werden. Dieser Zustand fehlt auf der (760)-Oberfläche.

Dem von der Oberfläche desorbierenden Kohlenmonoxid kann bei beiden untersuchten Oberflächen ein Adsorptionsplatz auf der Terrasse der Oberfläche mit einer Bindungsenergie von 52 kJ/mol zugeordnet werden. Im Falle der (551)-Oberfläche ist zusätzlich ein Stufenzustand mit einer Bindungsenergie von 40 kJ/mol und ein weiterer Desorptionszustand des Kohlenmonoxids mit einer Bindungsenergie von 29 kJ/mol zu beobachten. Letzterer ist auch bei der Desorption von der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche zu finden. Dies deutet auf einen deutlichen Einfluß des Sauerstoffs.

Bei der Adsorption von Kohlendioxid nimmt die Austrittsarbeit der Oberflächen ab. Die Änderung ist jedoch deutlich geringer als bei der Adsorption von Kohlenmonoxid und zeigt auch keinen ausgeprägten Wiederanstieg bei höherer Belegung.

Im Falle der (551)-Oberfläche sinkt beim Aufheizen der mit Kohlendioxid belegten Oberfläche die Austrittsarbeit anfänglich, zeigt beim weiteren Aufheizen einen ausgeprägten Wiederanstieg und hat damit große Ähnlichkeit mit dem Verlauf nach der Kohlenmonoxidadsorption. Die anfängliche Abnahme zeigt die (760)-Oberfläche nicht, stattdessen steigt bereits im Bereich der Kohlendioxid-desorption die Austrittsarbeit merklich an. Ein zweiter Anstieg zeigt sich im Bereich der Desorption von Kohlenmonoxid, so daß der generelle Verlauf der Austrittsarbeit Änderung Ähnlichkeiten mit dem nach Kohlenmonoxidadsorption zeigt. Auf der

(760)-Oberfläche führt also sowohl die Adsorption von Kohlenmonoxid als auch die von Kohlendioxid nicht zu einer Kompression und damit einer Depolarisation des Adsorbats.

Während des weiteren Aufheizens nach Kohlendioxidadsorption zeigen beide Oberflächen im Temperaturbereich von 350 bis 400 K einen leichten Anstieg der Austrittsarbeit über den Ausgangswert vor der Belegung. Dieser kann nur mit Veränderungen der Oberflächenstruktur und -zusammensetzung erklärt werden, da bei dieser Temperatur keine Desorption von der Oberfläche festgestellt werden konnte. Die gleiche Beobachtung wurde auch an der (332)- und der (21 11 9)-Oberfläche gemacht [Bön95,Pet01]. Verantwortlich für die Austrittsarbeitänderungen sind hier Prozesse, die mit der Inkorporation des bei der Dissoziation entstandenen Sauerstoffs ins Volumen verbunden sind. Denn die hier beobachteten Änderungen der Austrittsarbeit traten auch beim Aufheizen der nur mit Sauerstoff belegten (551)-Oberfläche auf, so daß die Migration des Sauerstoffs ins Volumen als Ursache festgehalten werden kann.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen ist mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie nach dem Aufheizen der Oberfläche kein Anstieg der Sauerstoffkonzentration nachgewiesen worden. Dies ist sicherlich darin begründet, daß die Oberflächen nach dem Belegen auf bis zu 800 K aufgeheizt worden sind und bei dieser Temperatur der Sauerstoff ins Volumen migriert ist.

Aus den Bestimmungen der Austrittsarbeitänderung kann also geschlossen werden, daß das Kohlenmonoxid nicht nur aus dem Restgas stammen kann, sondern durch Dissoziation entstanden sein muß, da sonst die auf den Sauerstoff zurückzuführenden Effekte nicht zu erklären sind. Außerdem ergibt sich aus dem Verlauf der Austrittsarbeit während der Adsorption, zusammen mit dem im Bereich der Kohlenmonoxid-desorption, daß die Dissoziation bereits bei der Adsorption erfolgt sein muß.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann für die Wechselwirkung von Kohlendioxid mit gestuften Kupfer-Oberflächen folgendes Bild entworfen werden. Das Kohlendioxid wird sowohl physisorbiert als auch, jedoch in geringerem Umfange, chemisch auf der Oberfläche gebunden. Das physisorbierte Kohlendioxid,  $\alpha$ -Kohlendioxid, besitzt eine Desorptionsenergie von etwa 30 kJ/mol. Die Desorptionsenergie des  $\alpha$ -Kohlendioxids hat einen ähnlichen Wert wie die Sublimationswärme von Kohlendioxid. Der Vorgang der Adsorption ist deshalb mit der Kondensation von Kohlendioxid auf der Oberfläche vergleichbar.

Das physisorbierte Kohlendioxid ist die Vorstufe des chemisorbierten, das eine Desorptionsenergie von etwa 100 kJ/mol besitzt. Es bildet sich jedoch nicht auf allen Oberflächen, da eine sehr große Inhomogenität der Elektronendichteverteilung auf der Oberfläche, wie im Fall der Kupfer-(760)-Oberfläche, keine Chemisorption des Kohlendioxids zuläßt, sondern sofort zu einer Dissoziation führt. In diesem Fall ist jedoch die Physisorption mit einer erheblichen Austrittsarbeitveränderung verbunden.

Wegen der besonderen Elektronendichteverteilung an den Stufen kann in Übereinstimmung mit Bönicke und Petraki [Bön95,Pet01] davon ausgegangen werden, daß die Dissoziation von Kohlendioxid an den Stufen stattfindet. Das dabei freigesetzte Kohlenmonoxid diffundiert dann bevorzugt auf die Terrasse, wo es eine höhere Bindungsenergie aufweist. Dadurch werden an den Stufen Adsorptionsplätze frei, so daß weiteres Kohlendioxid dissoziieren kann. Auf den Terrassen bilden sich Inseln von Kohlenmonoxid, in denen teilweise komprimierte Strukturen vorliegen. Deren Ausbildung ist dabei umso mehr begünstigt, je kleiner die Terrassen der Oberflächen sind. Daher ist die Ausbildung komprimierter Adsorbatstrukturen auf der (21 11 9)- und der (551)-Oberfläche zu finden, während sich diese Strukturen nicht auf der (332)- und der (760)-Oberfläche ausbilden.

Der chemisorbierte Zustand, der auf der (551)-Oberfläche gefunden worden ist, soll hier näher betrachtet werden. Er wird durch die Übertragung von Elektronendichte auf das Kohlendioxid oder durch Wechselwirkung mit Oxidionen stabilisiert. Akemann et al. [Ake92,93] betrachten diese Spezies als Kohlendioxid-Anion. Wohingegen andere Arbeitsgruppen [Bön95, Kra96] versucht haben, Carbonat oder Carbonat-ähnliche Spezies mit Hilfe der UP-Spektroskopie nachzuweisen.

Eine genaue Unterscheidung der verschiedenen auftretenden Spezies ist jedoch nur mit Vorbehalt möglich. Dies ist sicher dadurch bedingt, daß sich immer auch Misch- und Übergangsformen der verschiedenen Spezies bilden. Bei einer Temperatur von 500 K, bei der die Mobilität des Sauerstoffs ins Volumen des Kristalls merklich ansteigt, wie in Kapitel 5 gezeigt worden ist, zerfallen auch etwaige Carbonat-ähnliche Komplexe, die auf der Oberfläche entstanden sind. Dies erklärt die zum Teil auftretende diffuse Desorption von Kohlendioxid bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur. Auch für die Eisen-(110)-Oberfläche wurden von Meyer et al. aus UPS-Messungen Zerfallstemperaturen für Carbonat von 500 K angegeben [Mey94].

Die Untersuchungen auf der (311)- und der (110)-Oberfläche [Fu 92, Sch92a] zeigen, daß die Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff zu einer Erhöhung des Haftkoeffizienten für Kohlendioxid führt.

Ernst et al. haben den Einfluß der Sauerstoff- und der Wasserstoff-Vorbelegung auf die Kohlendioxid-Adsorption auf der Kupfer-(110)-Oberfläche untersucht [Ern99]. Für die Vorbelegung mit Sauerstoff haben sie eine Verstärkung der Bindungsenergie um 5 kJ/mol bestimmt. Dies begründen sie mit einer vom Sauerstoff induzierten stärkeren Ausbildung des Dipolmoments des Kohlendioxids.

Durch die Dissoziation des Kohlendioxids auf der Oberfläche stellt sich innerhalb einer Meßreihe eine der Vorbelegung mit Sauerstoff ähnliche Veränderung der Oberfläche ein. Bei den hier untersuchten Oberflächen führt dies zu einer vermehrten Desorption von Kohlenmonoxid.

Die Wirkung des Sauerstoffs bei der Stabilisierung des Kohlendioxids auf der Oberfläche wird möglicherweise durch seine Elektronenaffinität und eine dadurch veränderte Adsorptionsgeometrie des Kohlendioxids verursacht.

Die Stabilisierung des Kohlendioxids oberhalb von Raumtemperatur ist auf der (760)-Oberfläche nicht vorhanden, es scheint direkt zu dissoziieren. Es ist auf dieser Oberfläche keine Zwischenstufe zwischen dem physisorbiertem Kohlendioxid und den Dissoziationsprodukten Kohlenmonoxid und Sauerstoff zu finden. Ein Grund dafür ist sicherlich die offenere Struktur dieser Oberfläche, die zu einer anderen Elektronendichteverteilung an der Oberfläche führt und dem Sauerstoff möglicherweise eine leichtere Migration ins Volumen ermöglicht.

Akemann et al. [Ake92,93] haben das gewinkelte Kohlendioxid-Anion nur nach thermischer Vorbehandlung ihrer Kupfer-Aufdampfschichten detektieren können. Dies unterstützt die hier gemachte Beobachtung, daß die Existenz eines chemisorbierten Zustands des Kohlendioxids stark von der Beschaffenheit der Oberflächenstruktur abhängig ist.

Habraken et al. [Hab79a-c] haben die Reduktion mit Sauerstoff belegter Kupferoberflächen untersucht und die Aktivierungsenergie für die Reaktion



auf 25 kJ/mol bestimmt. Sie fanden bei den von ihnen untersuchten niedrigindizierten Kupfer-Oberflächen keine Abhängigkeit von der Orientierung der Oberfläche. Unter Berücksichtigung

einer Bindungsenergie von Kohlenmonoxid auf Kupfer von etwa 55 kJ/mol erhalten sie eine Gesamtaktivierungsenergie von 80 kJ/mol, die für die Reduktion der Kupferoberfläche aufgewendet werden muß.

Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Adsorptionsenergie von Sauerstoff auf Kupfer von etwa 18 kJ/mol [Hab79a-c] läßt sich die für Kohlendioxid bestimmte Desorptionsenergie von 98 kJ/mol nochmals bestätigen. Der Vergleich zeigt, daß die Aktivierungsenergie für die Desorption nicht davon beeinflußt ist, ob das desorbierende Kohlendioxid direkt adsorbiert worden war oder durch Assoziation aus Kohlenmonoxid und Sauerstoff auf der Oberfläche entstanden ist.

Obwohl von einer direkten Dissoziation von Kohlendioxid bei der Adsorption ausgegangen werden kann, führt diese auf der (551)-Oberfläche zu anderen Ergebnissen als die Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid. Bei der Adsorption von Kohlendioxid wurden keine Hinweise auf eine Rekonstruktion der Oberfläche gefunden, die im Falle der Vorbelegung mit Sauerstoff nicht ausgeschlossen werden konnte. Außerdem führte die Adsorption von Kohlendioxid zu einer Kompression des Adsorbats, während die Vorbelegung mit Sauerstoff dieses verhinderte. Die Adsorption von Kohlendioxid führt wahrscheinlich zu einer niedrigeren Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche als eine Vorbelegung mit Sauerstoff. Die dadurch zu geringe Sauerstoffdichte verhindert möglicherweise die Rekonstruktion. Außerdem kann die zusätzliche Anwesenheit von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf der Oberfläche zu einer Blockierung von bestimmten für die Rekonstruktion benötigten Adsorptionsplätzen führen.

Auch an der (760)-Oberfläche zeigt Kohlenmonoxid, das durch Dissoziation von Kohlendioxid freigesetzt worden ist, ein anderes Verhalten als direkt adsorbiertes Kohlenmonoxid, das zu einer Rekonstruktion der Oberfläche führt. Auch in diesem Fall kann davon ausgegangen werden, daß die durch Kohlendioxidadsorption auf der Oberfläche befindliche Kohlenmonoxidkonzentration geringer ist als die durch Kohlenmonoxidadsorption erreichte und damit nicht ausreichend für eine Rekonstruktion. Die Blockierung von Plätzen durch auf der Oberfläche koadsorbiertes Kohlendioxid oder Sauerstoff könnte zusätzlich die Struktur der Oberfläche stabilisieren.

Der von Klier et al. [Kli82] vorgeschlagene Mechanismus für die Methanolsynthese, bei dem die Redoxreaktion zwischen metallischem Kupfer und Kupfer-(I)-ionen in einer Zinkoxid-Matrix die bedeutenden Reaktionspartner sind, läßt sich mit den hier erhaltenen Ergebnissen stützen. Denn es konnte gezeigt werden, daß bei der Adsorption von Kohlendioxid die Kupfer-Oberfläche teilweise oxidiert wird, so daß die Bedingungen für die Entstehung von Kupfer-(I)-ionen nach der Adsorption von Kohlendioxid erfüllt sind. Die dabei auf der Oberfläche ablaufenden Prozesse bewirken eine Absenkung der Bindungsenergie des Kohlenmonoxids auf der Oberfläche. Dies führt sicherlich dazu, daß die katalytisch wirksamen Spezies leichter verfügbar sind und damit zu einer Verbesserung der katalytischen Eigenschaften des Kupfer-Katalysators und letztendlich zu einer Umsatzvergrößerung.

Die Wechselwirkung von Kohlendioxid und Kupfer ist also stark von der Struktur der Oberfläche abhängig. Der auf gestuften Oberflächen durch die Dissoziation auf der Oberfläche entstandene und auch beim Aufheizen der Oberfläche verbleibende Sauerstoff spielt dabei eine entscheidene Rolle, da er in maßgeblicher Weise die Struktur der Oberfläche beeinflußt, daher ist auch die Anzahl der bereits erfolgten Ad- und Desorptionen nicht zu vernachlässigen.

Ein Vergleich der Untersuchungen auf den verschiedenen gestuften Kupfer-Oberflächen zeigt, daß gestufte Kupferoberflächen mit (110)-Terrassen sowie solche mit (111)-Terrassen ein sehr ähnliches Verhalten bei der Adsorption von Kohlendioxid zeigen, eine Kompression des Adsorbats wurde jedoch nur auf Oberflächen mit kurzen Terrassen gefunden. Einen Sonderfall im Vergleich der gestuften Kupferoberflächen bildet die (760)-Oberfläche, auf der kein chemisorbiertes Kohlendioxid nachgewiesen wurde und auf der sich dafür ein physisorbierter Kohlendioxidzustand ausbildet, der einen negativen Beitrag zur Austrittsarbeitsänderung leistet.



## 8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Diese Arbeit sollte einen Beitrag zur Klärung der besonderen chemischen Eigenschaften gestufter Metalloberflächen leisten. Hierzu wurde die Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf zwei verschiedenen, gestuften Kupferoberflächen untersucht, die im Hinblick auf kupferhaltige Katalysatoren von besonderem Interesse ist. Da alle bisherigen Studien zur Adsorption der Kohlenstoffoxide an gestuften Kupferoberflächen an solchen mit (111)-Terrassen durchgeführt worden sind, wurden hier zwei Oberflächen mit (110)-Terrassen ausgewählt: Die (551)-Oberfläche, die einatomare Stufen in [111]-Richtung parallel zu den dichtgepackten Reihen der Terrassen aufweist, und die (760)-Oberfläche, die einatomare (100)-Stufen ausbildet, die senkrecht zu diesen Reihen verlaufen. Die Untersuchungen wurden mittels Augerelektronenspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen, Thermodesorptionsspektroskopie und Austrittsarbeitsmessungen durchgeführt.

Die tatsächliche Stufenstruktur der Oberflächen konnte nicht mittels LEED direkt ermittelt werden. Leider trat das üblicherweise an gestuften Oberflächen hierzu ausgenutzte energieabhängige Aufspalten der Elektronenbeugungsreflexe hier nicht auf, was auf die ungünstige Lage des reziproken Gitters der Oberflächen relativ zu dem der Terrassen zurückgeführt werden konnte. Aus den thermodesorptionsspektroskopischen Untersuchungen zur Kohlenmonoxidadsorption konnte allerdings indirekt geschlossen werden, daß die Struktur der frisch präparierten Oberflächen nicht wesentlich von der abwich, die aufgrund des gewählten Kristallschnitts erwartet wurde.

An der (551)-Oberfläche wurde zusätzlich die Adsorption von Sauerstoff und dessen Einfluß auf die anschließende Kohlenmonoxidadsorption untersucht, um weitere Informationen zur Interpretation der Ergebnisse der Kohlendioxidadsorption zu erhalten, bei der diese beiden Spezies auf der Oberfläche zu erwarten sind. Im Hinblick auf mögliche Techniken zur Oberflächenreinigung wurde außerdem die Wechselwirkung der Oberfläche mit molekularem Wasserstoff und deren Einfluß auf die Kohlenmonoxidadsorption studiert.

In beiden Fällen ergaben sich Hinweise auf eine Oberflächenrekonstruktion, die durch thermodesorptionsspektroskopische Untersuchungen nach der Kohlenmonoxidadsorption bestätigt wurden.

Im Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektrum der beiden gestuften Oberflächen können drei verschiedene Adsorptionszustände für Kohlenmonoxid detektiert werden. Mit zunehmender Belegung wird zuerst der Zustand mit der größten Bindungsenergie ausgebildet, dieser kann Adsorptionsplätzen auf den Terrassen zugeordnet werden. Anschließend wird der den Stufen zugeordnete Zustand besetzt. Bei weiterer Belegung der Oberfläche ordnet sich das Adsorbat in einer komprimierten Struktur an.

Anders als bei den Oberflächen mit (111)-Terrassen weisen hier nicht die Stufen- sondern die Terrassenplätze die höchste Bindungsenergie auf. Aufbauend auf dem üblichen Modell der Kohlenmonoxidadsorption an Metalloberflächen kann dieses interessante Ergebnis als Folge der Tatsache verstanden werden, daß die (110)-Terrassen eine höhere Korrugation aufweisen als die Stufen der untersuchten Oberflächen.

Bei der (760)-Oberfläche zeigten sich bei mehrmaliger Ad- und Desorption von Kohlenmonoxid deutliche Veränderungen in den Thermodesorptionsspektren, die auf eine Rekonstruktion der Oberfläche hindeuten.

Die Adsorption von Kohlendioxid konnte auf den untersuchten Oberflächen bereits bei 100 K beobachtet werden, was bei ebenen Kupferoberflächen erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen der Fall ist. Beim Aufheizen nach der Kohlendioxidadsorption desorbiert neben Kohlendioxid auch Kohlenmonoxid, wodurch belegt wird, daß auch an diesen gestuften Oberflächen eine Dissoziation des Kohlendioxids stattfindet. Der dabei freigesetzte Sauerstoff desorbiert nicht, sondern diffundiert ins Volumen. Darüber hinaus weisen die beiden untersuchten Oberflächen deutliche Unterschiede in ihrem Adsorptionsverhalten gegenüber Kohlendioxid auf.

An der (551)-Oberfläche wurde außer einem Physisorptionszustand des Kohlendioxids mit etwa 30 kJ/mol Bindungsenergie ein Chemisorptionszustand mit etwa 100 kJ/mol gefunden, der offenbar durch den Sauerstoff stabilisiert wird, der bei der Dissoziation eines Teils des adsorbierten Kohlendioxids freigesetzt wurde. Dieser Chemisorptionszustand fehlt auf der (760)-Oberfläche. Dies kann dadurch bedingt sein, daß die Konzentration des Sauerstoffs auf dieser offeneren Oberfläche geringer bleibt, weil er leichter ins Volumen diffundiert. Dieses wird durch die Beobachtung gestützt, daß in den Desorptionsspektren nach der Kohlendioxidadsorption auf der (760)-Oberfläche nur ein Kohlenmonoxidzustand beobachtet wird, der den Terrassenplätzen zugeordnet werden kann, während auf der (551)-Oberfläche zusätzlich ein vom Sauerstoff beeinflusster Zustand auftritt.

Bei aufeinanderfolgenden Adsorptions-Desorptions-Experimenten verändert sich das Verhältnis, in dem Kohlendioxid und Kohlenmonoxid von der Oberfläche desorbieren. Anfänglich beträgt der Anteil des Kohlendioxids die Hälfte an der gesamt desorbierenden Menge, bei jeder weiteren Messung nur etwa ein Viertel.

Die bei der Kohlenmonoxid-Adsorption an der (760)-Oberfläche aufgetretenen Veränderungen werden bei der Adsorption von Kohlendioxid nicht beobachtet. Dies kann zum einen durch eine durch den Sauerstoff bewirkte Stabilisierung der Oberflächenstruktur verursacht sein, zum anderen jedoch auch durch zu geringe Konzentration an Kohlenmonoxid auf der Oberfläche.

Im Hinblick auf Modellüberlegungen zur Aktivität kupferhaltiger Katalysatoren konnte gezeigt werden, daß Kupferoberflächen mit (110)-Terrassen bezüglich der Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid deutliche Unterschiede gegenüber solchen mit (111)-Terrassen aufweisen und daß auch an diesen Oberflächen der Einfluß des Sauerstoffs für die katalytischen Eigenschaften von großer Bedeutung ist.

## 8.1 Abstract

### Studies on the Adsorption of Carbonmonoxide and Carbondioxide on Stepped Copper Surfaces with (110)-Terraces

This work contributes to the understanding of the specific chemical properties of stepped surfaces. The adsorption of carbonmonoxide and carbondioxide was investigated on two different stepped copper surfaces, which are of special interest with regard to copper-containing catalysts. All previous studies on the adsorption of carbonoxides on stepped copper surfaces have been carried out on surfaces with (111)-terraces. In this work two surfaces with (110)-terraces have been chosen: A (551)-surface with monatomic steps along the [111]-direction parallel to the close-packed rows of the terrace and a (760)-surface with monatomic (100)-steps perpendicular to these rows. The experiments have been carried out using Auger Electron Spectroscopy (AES), Low Electron Energy Diffraction (LEED), Temperature Programmed Desorption (TPD) and workfunction measurements ( $\Delta\Phi$ ).

The actual step structure of the surfaces could not be observed directly by LEED. Unfortunately, due to the unfavourable position of the reciprocal lattice of the terraces with respect to that of the surface, the energy-dependent splitting of the diffraction spots was not present, and therefore could not be used to characterize the stepped surfaces. Nevertheless the TPD of carbonmonoxide indicated that the structure of the prepared surfaces does not differ significantly from those expected.

For the (551)-surface the influence of oxygen preadsorption and the adsorption of carbonmonoxide have also been investigated. The results provide further information for the interpretation of the carbondioxide adsorption, where these two species were expected to be present on the surface. In regard to surface cleaning techniques the interaction with molecular hydrogen and its influence on the carbonmonoxide adsorption was also studied.

In both cases - oxygen as well as hydrogen interaction - indications for a reconstruction of the surface confirmed by the results of the TPD of carbonmonoxide have been found.

Three different adsorption sites of carbonmonoxide could be detected by TPD of carbonmonoxide on each of the stepped surfaces. With increasing exposure the state assigned to the highest binding energy is filled first. This state can be related to an adsorption site at the terraces of the surface. The state assigned to steps is filled next. A further increase of exposure led to a compressed structure of the adsorbate.

In contrast to stepped surfaces with (111)-terraces the sites with the highest binding energy can be attributed to terrace sites, not to step sites. This interesting result is a consequence of the fact that the corrugation of the (110)-terraces is higher than the steps of the investigated surfaces. This explanation corresponds to the known model of carbonmonoxide adsorption on metal surfaces.

Concerning the (760)-surface multiple adsorption and desorption of carbonmonoxide led to changes in the TPD indicating a reconstruction of the surface.

Adsorption of carbondioxide could be observed on the investigated surfaces at 100 K, whereas on plane surfaces much lower temperatures are needed. Upon heating the surfaces after adsorption of carbondioxide the desorption of carbondioxide and carbonmonoxide is detected. This verifies that carbondioxide dissociates on the stepped surfaces. The oxygen released does not desorb from the

surface, but diffuses into the bulk. Furthermore the two surfaces investigated show clear differences in their behaviour concerning the adsorption of carbondioxide.

On the (551)-surface a physisorption state of carbondioxide with a binding energy of 30 kJ/mol and also a chemisorption state with a binding energy of 100 kJ/mol has been detected. The latter was obviously stabilized by oxygen, which was released through the dissociation of some of the adsorbed carbondioxide molecules. This chemisorption state is missing at the (760)-surface. This may be due to the smaller concentration of oxygen on this more open surface, which indicates the tendency of oxygen to diffuse into the bulk. This matches the findings of the TPD experiments with carbonmonoxide where only one state related to the terrace sites is detected in case of the (760)-surface, whereas in case of the (551)-surface an oxygen influenced state has been found additionally.

The relation between the amounts of carbondioxide and carbonmonoxide desorbing from the surface depends on the number of adsorption-desorption-experiments carried out. At the beginning equal amounts of carbondioxide and carbonmonoxide were desorbing. Later on, the amount of desorbing carbondioxide was reduced to a quarter of the total amount desorbing.

The changes observed at the (760)-surface during the carbonmonoxide adsorption were not present after the carbondioxide adsorption. This may be due to a stabilization of the surface structure caused by oxygen or, on the other hand, a too small concentration of carbonmonoxide on the surface.

Concerning the model to describe the activity of copper containing catalysts it could be demonstrated, that copper surfaces with (110)-terraces show clear differences to those with (111)-terraces regarding the adsorption of carbonmonoxide and carbondioxide. It was shown that the influence of oxygen is of great importance for the catalytic properties.

## 9 Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge

Für die im Rahmen dieser Arbeit behandelten besonders relevanten Gefahrstoffe sind im folgenden die Gefahrenhinweise und die Sicherheitsratschläge aufgeführt, die den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller (Stickstoff: Eigenproduktion Institut für Physikalische Chemie, alle anderen: Messer-Griesheim GmbH) entnommen sind. Zur Verringerung der Gefahren im Umgang mit giftigen Gasen wurden Druckdosen mit einem Volumen von 1 l mit einem maximalen Druck von 12 bar verwendet.

### 9.1 Kohlendioxid

#### **Mögliche Gefahren**

Gefahrenhinweise: Unter Druck verflüssigtes Gas, kann in hohen Konzentrationen erstickend wirken.

#### **Expositionsbegrenzung**

Zulässiger Expositionswert: 5000 ppm, angemessene Lüftung sicherstellen.

#### **Vorschriften zur Kennzeichnung**

Sicherheitsratschläge: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren (S9), Gas nicht einatmen (S23).

### 9.2 Kohlenmonoxid

#### **Mögliche Gefahren**

Gefahrenhinweise: Verdichtetes Gas, hochentzündlich, giftig beim Einatmen, kann das Kind im Mutterleib schädigen.

#### **Expositionsbegrenzung**

Zulässiger Expositionswert: 30 ppm, angemessene Lüftung sicherstellen, beim Umgang nicht rauchen, umluftunabhängiges Atemgerät für Notfälle bereithalten.

#### **Vorschriften zur Kennzeichnung**

Gefahrenhinweise: Kann das Kind im Mutterleib schädigen, auch giftig beim Einatmen (R61-23), hochentzündlich (R12), giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen (R48/23).

Sicherheitsratschläge: Exposition vermeiden (S53), bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (S45).

### 9.3 Sauerstoff

#### **Mögliche Gefahren**

Gefahrenhinweise: Verdichtetes Gas, unterstützt intensiv Verbrennung, kann heftig mit brennbaren Stoffen reagieren, kein Öl oder Fett verwenden.

### **Expositionsbegrenzung**

Persönliche Schutzmaßnahmen: Beim Umgang nicht rauchen, sauerstoffangereicherte Atmosphäre (>23%) vermeiden, angemessene Lüftung sicherstellen.

### **Vorschriften zur Kennzeichnung**

Gefahrenhinweise: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen (R8).

Sicherheitsratschläge: Von brennbaren Stoffen fernhalten (S17), Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren (S9), bei der Arbeit nicht rauchen (S21).

## **9.4 Stickstoff, tiefkalt, verflüssigt**

### **Mögliche Gefahren**

Gefahrenhinweise: Tiefkalt verflüssigtes Gas, Kontakt kann Kaltverbrennungen bzw. Erfrierungen verursachen, kann in hohen Konzentrationen erstickend wirken.

### **Expositionsbegrenzung**

Persönliche Schutzmaßnahmen: Angemessene Lüftung sicherstellen, Augen, Gesicht und Haut vor Flüssigkeitsspritzern schützen.

### **Vorschriften zur Kennzeichnung**

Gefahrenhinweise: Erstickend in hohen Konzentrationen, kann Erfrierungen verursachen.

Sicherheitsratschläge: Bei der Arbeit geeignetes Schutzgerät anlegen (S36A), Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren (S9), Gas nicht einatmen (S23).

## **9.5 Wasserstoff**

### **Mögliche Gefahren**

Gefahrenhinweise: Hochentzündliches Gas, brennt mit schwer erkennbarer farbloser Flamme.

### **Expositionsbegrenzung**

Persönliche Schutzmaßnahme: Beim Umgang nicht rauchen, angemessene Lüftung sicherstellen.

### **Vorschriften zur Kennzeichnung**

Gefahrenhinweise: Hochentzündlich (R12).

Sicherheitsratschläge: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren (S9), von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen (S16), Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen (S33).

## 10 Literatur

- [Ake92] W. Akemann, A. Otto, *Surface Science* 272 (1992) 211
- [Ake93] W. Akemann, A. Otto, *Surface Science* 287/88 (1993) 104
- [Ale72] C. S. Alexander, J. Pritchard, *J. Chem. Soc. Faraday Transaction I*, 68 (1972) 202
- [Ang89] G. Anger, A. Winkler, K. D. Rendulic, *Surface Science* 220 (1989) 1
- [Arm82] A. F. Armitage, D. P. Woodruff, *Surface Science* 114 (1982) 414
- [Bab96] K. Baberschke, *Surface Science* 366 (1996) 161
- [Bad91] A. P. Baddorf, J. F. Wendelken, *Surface Science* 256 (1991) 264
- [Bag92] P. S. Bagus, G. Pacchioni, *Surface Science* 278 (1992) 427
- [Bal74a] M. Balooch, R. E. Stickney, *Surface Science* 44 (1974) 310
- [Bal74b] M. Balooch, M. J. Cardillo, D. R. Miller, R. E. Stickney, *Surface Science* 46 (1974) 358
- [Bal87] Balzers, *Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik*, Asslar 1987
- [Bal92] A. R. Balkenende, R. Hoogendam, T. De Beer, O. L. J. Gijzeman, J. W. Geus, *Applied Surface Science* 55 (1992) 1
- [Bar87] B. Bartos, H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, M. Neumann, H. Lindner, K. Müller, *Surface Science* 179 (1987) 58
- [Ben78a] C. Benndorf, B. Egert, G. Keller, H. Seidel, F. Thieme, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15(6) (1978) 1806
- [Ben78b] C. Benndorf, B. Egert, G. Keller, F. Thieme, *Surface Science*, 74 (1978) 216
- [Ben79] C. Benndorf, B. Egert, G. Keller, H. Seidel, F. Thieme, *J. Phys. Chem. Solids*, 40 (1979) 887
- [Ben80] C. Benndorf, A. Hohlfeld, C. Nöbl, F. Thieme, *Proceedings of the Fourth International Conference on Solid Surfaces and the Third European Conference on Surface Science*, Cannes, France (1980) 263
- [Ben82] C. Benndorf, *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg, 1982
- [Ben87] C. Benndorf, T. E. Madey, A. L. Johnson, *Surface Science* 187 (1987) 434
- [Ben90] C. Benndorf, L. Meyer, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 8 (1990) 2677
- [Bib84] J. P. Biberian, M. A. Van Hove, *Surface Science* 138 (1984) 361
- [Blo91] J. Bloch, D. J. Bottomley, S. Janz, H. M. van Driel, *Surface Science* 257 (1991) 328
- [Bly64] G. Blyholder, *Journal of Physical Chemistry* 68 (1964) 2772
- [Bön94a] I. Bönicke, W. Kirstein, S. Spinzig, F. Thieme, *Surface Science* 307-309 (1994) 177
- [Bön94b] I. Bönicke, W. Kirstein, S. Spinzig, F. Thieme, *Surface Science* 313 (1994) 231
- [Bön95] I. A. Bönicke, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1995

- [Bou87] J. C. Boulliard, M. P. Sotito, *Surface Science* 182 (1987) 200-212
- [Cam87] C. T. Campbell, K. A. Daube, J. M. White, *Surface Science* 182 (1987) 458
- [Cam92] C. T. Campbell, *Catalysis Letters* 16 (1992) 455
- [Che82] F. Chehab, H. Erhart, W. Kirstein, F. Thieme, *Journal of Catalysis* 73 (1982) 288
- [Chr85] K. Christmann, F. Chehab, V. Penka, G. Ertl, *Surface Science* 152/153 (1985) 356
- [Chr88] K. Christmann, *Surface Science Reports* 9 (1988) 1
- [Chr92] M. Christiansen, E. V. Thomsen, J. Onsgaard, *Surface Science* 261 (1992) 179
- [Cle89] W. D. Clendening, J. A. Rodriguez, J. M. Campbell, C. T. Campbell, *Surface Science* 216 (1989) 429
- [Con95] E. H. Conrad, H. Hörnis, *Progress in Surface Science* 48 (1995) 221
- [Cop88] R. G. Copperthwaite, P. R. Davies, M. A. Morris, M. W. Roberts, R. A. Ryder, *Catalysis Letters* 1 (1988) 11
- [Cox91] D. F. Cox, K. H. Schulz, *Surface Science* 249 (1991) 138
- [Del71] T. A. Delchar, *Surface Science* 27 (1971) 11
- [DeW79] A. G. J. De Wit, R. P. N. Bronckers, J. M. Fluit, *Surface Science* 82 (1979) 177
- [Doy74] G. Doyen, G. Ertl, *Surface Science* 43(1974) 197
- [Dub87] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, H. S. Luftman, *Journal of Chemical Physics* 87, (1987) 1367
- [Ege79] B. Egert, Dissertation, Universität Hamburg 1979
- [Ell68] W. P. Ellis, R. L. Schwobel, *Surface Science* 11 (1968) 82
- [Eng92] S. Engel, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1992
- [Ern99] K.-H. Ernst, D. Schlatterbeck, K. Christmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4105
- [Ert67] G. Ertl, *Surface Science* 6 (1967) 208
- [Ert71] G. Ertl, J. Küppers, *Surface Science* 24 (1971) 104
- [Ert79] G. Ertl in „The nature of the surface chemical bond“ Ed.: T. Rhodin, G. Ertl, North-Holland Publishing Company 1979 Amsterdam
- [Ert85] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, 1985
- [Fei90a] R. Feidenhans'l, F. Grey, R. L. Johnson, S. G. J. Mochrie, J. Bohr, M. Nielsen, *Physical Review B* 41 (1990) 5420
- [Fei90b] R. Feidenhans'l, F. Grey, M. Nielsen, F. Besenbacher, F. Jensen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, R. L. Johnson, *Physical Review Letters* 65 (1990) 2027
- [Fre96] H.-J. Freund, M. W. Roberts, *Surface Science Reports* 25 (1996) 225
- [Fre99] J. K. Fremerey, *Vacuum* 53 (1999) 197
- [Fu 92] S. S. Fu, G. A. Somorjai, *Surface Science* 262(1992) 68

- [Gie97] M. Giesen, U. Linke, H. Ibach, *Surface Science* 389 (1997) 264
- [Gru85] G. R. Gruzalski, D. M. Zehner, J. F. Wendelken, *Surface Science* 159 (1985) 353
- [Haa90] T. Haas, J. Pritchard, *Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1889
- [Hab79a] F. H. P. M. Habraken, E. Ph. Kiefer, G. A. Bootsma, *Surface Science* 83 (1979) 45
- [Hab79b] F. H. P. M. Habraken, G. A. Bootsma, *Surface Science* 87 (1979) 333
- [Hab79c] F. H. P. M. Habraken, G. A. Bootsma, P. Hofmann, S. Hachicha, A. M. Bradshaw, *Surface Science* 88 (1979) 285
- [Hab80] F. H. P. M. Habraken, C. M. A. M. Mesters, G. A. Bootsma, *Surface Science* 97 (1980) 264
- [Had93] S. Hadenfeldt, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1993
- [Had95] S. Hadenfeldt, C. Benndorf, A. Stricker, M. Töwe, *Surface Science* 352-354 (1995) 295
- [Har85] C. Harendt, J. Goschnick, W. Hirschwald, *Surface Science* 152/153 (1985) 453
- [Hay85] B. E. Hayden, K. Kretschmar, A. M. Bradshaw, *Surface Science* 155 (1985) 566
- [Hay91] B. E. Hayden, C. L. A. Lamont, *Surface Science* 243 (1991) 31
- [Hei96] K. Heinz, L. Hammer, *Zeitschrift f. Ph. Chem.* 197 (1996) 173
- [Hen70a] M. Henzler, *Surface Science* 19 (1970) 159
- [Hen70b] M. Henzler, *Surface Science* 22 (1970) 12
- [Hof78] P. Hofmann, R. Unwin, W. Wyrobisch, A. M. Bradshaw, *Surface Science* 72 (1978) 635
- [Hol79] P. Hollins, J. Pritchard, *Surface Science* 89 (1979) 486
- [Hol80] P. Hollins, J. Pritchard, *Surface Science* 99 (1980) L389
- [Hol82] P. Hollins, J. Pritchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1225
- [Hor76] K. Horn, J. Pritchard, *Surface Science* 55 (1976) 701
- [Hor77] K. Horn, M. Hussain, J. Pritchard, *Surface Science* 63 (1977) 244
- [Jac90] K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, *Physical Review Letters* 65 (1990) 1788
- [Jen90] F. Jensen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, *Physical Review B* 42 (1990) 9206
- [Kes75] J. Kessler, Dissertation, Universität Hamburg 1975
- [Kes77] J. Kessler, F. Thieme, *Surface Science* 67(1977) 405
- [Kir86] W. Kirstein, B. Krüger, F. Thieme, *Surface Science* 176 (1986) 505
- [Kir98] W. Kirstein, persönliche Mitteilung
- [Kis57] P. J. Kisluk, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3 (1957) 95
- [Kis58] P. J. Kisluk, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 5 (1958) 78
- [Kli82] K. Klier, *Advances in Catalysis*, 31 (1982) 243
- [Kne99] S. Kneitz, J. Gemeinhardt, H.-P. Steinrück, *Surface Science* 440 (1999) 307

- [Kni97] P. J. Knight, S. M. Driver, D. P. Woodruff, *Surface Science* 376 (1997) 374
- [Kra96] J. Krause, D. Borgmann, G. Wedler, *Surface Science* 347 (1996) 1
- [Kum92] P. S. Kumbhar, R. A. Rajadhyaksha, N. Vetrivel, *Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1165
- [Lan72] B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai, *Surface Science* 30 (1972) 440
- [Lap82] J. Lapujoulade, Y. L. Cruër, M. Lefort, Y. Lejay, E. Maurel, *Surface Science* 118 (1982) 103
- [Lie98] S. Y. Liem, G. Kresse, J. H. R. Clarke, *Surface Science* 415 (1998) 194
- [Liu84] G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H. H. Kung, *Journal of Catalysis* 90 (1984) 139
- [Lun79] B. I. Lundqvist, O. Gunnarson, H. Hjelmberg, *Surface Science* 89 (1979) 196
- [Mey94] G. Meyer, D. Borgmann, G. Wedler, *Surface Science* 320 (1994) 123
- [Mey96] G. Meyer, S. Zöphel, K.-H. Riedel, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2113
- [Mig50] J. C. P. Mignolet, *Disc. Faraday Society* 8 (1950) 326
- [Mor92] W. Moritz, R. Zuschke, S. Pflanz, J. Wever, D. Wolf, *Surface Science* 272 (1992) 92
- [Nak89] J. Nakamura, J. Rodriguez, C. T. Campbell, *J. Condens. Matter* 1 (1989) 149
- [Ons00] J. Onsgaard, S. V. Hoffmann, P. J. Godowski, P. Møller, J. B. Wagner, A. Groso, A. Baraldi, G. Comelli, G. Paolucci, *Chemical Physics Letters* 322 (2000) 247
- [Ous73] A. Oustry, L. Lafourcade, A. Escaut, *Surface Science* 40 (1973) 545
- [Pap75] H. Papp, J. Pritchard, *Surface Science* 53 (1975) 371
- [Per71] J. Perdereau, G. E. Rhead, *Surface Science* 24 (1971) 555
- [Pet01] E. Petraki, Dissertation, Universität Hamburg, 2001
- [Pet95] E. Petraki, persönliche Mitteilung
- [Pra90] K. Prabhakaran, *Surface Science Letters* 225 (1990) L25
- [Pri72] J. Pritchard, *J. Vacuum Sci. Technol.* 9 (1972) 895
- [Pri75] J. Pritchard, T. Catterick, R. K. Gupta, *Surface Science* 53 (1975) 1
- [Pri79] J. Pritchard, *Surface Science* 79 (1979) 231
- [Ras92] P. B. Rasmussen, P. A. Taylor, I. Chorkendorff, *Surface Science* 269/270 (1992) 352
- [Rav88] R. Raval, S. F. Parker, M. E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard, M. A. Chesters, *Surface Science* 203 (1988) 353
- [Red62] P. A. Redhead, *Vakuum* 12 (1962) 203
- [Rei96] S. Reiter, E. Taglauer, *Surface Science* 367(1996) 33
- [Rho50] T. N. Rhodin, *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1950) 5102
- [Rho51] T. N. Rhodin, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1950) 3143
- [Rod89] J. A. Rodriguez, W. D. Clendening, C. T. Campbell, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5238

- 
- [Roh92] M. Rohwerder, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1992
- [Ruo98] H. Le Ruozo, P. Parneix, G. Raseev, K. S. Smirnov, *Surface Science* 415 (1998) 131
- [Sch91] R. Schuster, J. V. Barthl, G. Ertl, R. J. Behm, *Surface Science* 274 (1991) L229
- [Sch92a] T. Schneider, W. Hirschwald, *Catalysis Letters* 14 (1992) 197
- [Sch92b] T. Schneider, W. Hirschwald, *Catalysis Letters* 16 (1992) 335
- [Sch92c] T. Schneider, W. Hirschwald, *Catalysis Letters* 16 (1992) 459
- [Sie92] P. E. M. Siegbahn, *Surface Science* 269/270 (1992) 276
- [Sim67] G. W. Simmons, D. F. Mitchell, K. R. Lawless, *Surface Science* 8 (1967) 130
- [Smo41] R. Smoluchowski, *Physical Review* 60 (1941) 661
- [Sol91] F. Solymosi, *Journal of Molecular Catalysis*, 65 (1991) 337
- [Som79] G. A. Somorjai, *Surface Science* 89 (1979) 496
- [Sot92] M. Sotto, *Surface Science* 260 (1992) 235
- [Spi81] A. Spitzer, H. Lüth, *Surface Science* 102 (1981) 29
- [Spi82a] A. Spitzer, H. Lüth, *Surface Science* 118 (1982) 121
- [Spi82b] A. Spitzer, H. Lüth, *Surface Science* 118 (1982) 136
- [Spi88] S. Spinzig, Dissertation, Universität Hamburg, 1988
- [Sta82] P. C. Stair, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 4044
- [Tay92] P. A. Taylor, P. B. Rasmussen, I. Chorkendorff, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 10 (1992) 2570
- [Ter00] R. Terborg, M. Polcik, R. Toomes, P. Baumgärtel, J. T. Hoeft, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, *Verhandlungen der DPG (VI)* 35 (2000) 670
- [Tho89] W. Thomson, *Phil. Mag.* 46 (1889) 82
- [Tra72] J. C. Tracy, *Journal of Chemical Physics* 56 (1972) 2748
- [Ull96a] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A7, 206ff, 1996, 5. ed.
- [Ull96b] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A16, 465ff, 1996, 5. ed.
- [vHo80] M. A. van Hove, G. A. Somorjai, *Surface Science* 92 (1980) 489
- [Wac78] I. E. Wachs, R. J. Madix, *Applications of Surface Science* 1 (1978) 303
- [Wan91] K. Wandelt, *Surface Science* 251/252 (1991) 387 - 395
- [Wen81] J. F. Wendelken, *Surface Science* 108 (1981) 605
- [Whi96] J. L. Whitten, H. Yang, *Surface Science Report* 218 (1996) 55
- [Yu 96] H. Yu, D. Q. Hu, K. T. Leung, *Surface Science Letters* 355 (1996) L335
- [Zöp00] S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Verhandlungen der DPG (VI)* 35 (2000) 671
- [Zus93] R. Zuschke, Dissertation, Universität Erlangen, 1993



# Lebenslauf

## Susanne Harms

geboren: am 11.1.1970 in Hamburg  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Eltern: Lorenz und Christel Harms  
Familienstand: verheiratet seit 18.6.1999

### Bildungsweg:

August 1976 - Juli 1980: Grundschule Käthnerkamp in Hamburg  
August 1980 - Mai 1989: Gymnasium Uhlenhorst-Barmbek, Abschluß mit Abitur  
ab Wintersemester 1989/1990: Studium an der Universität Hamburg, Fachbereich Chemie  
27.2.1992: Vordiplom in Chemie  
September / Oktober 1994: Schwerpunktpraktikum in Physikalischer Chemie im Arbeitskreis Prof. Dr. Carsten Benndorf zum Thema "Untersuchungen zur Koadsorption von Kalium und Kohlenmonoxid auf einer Kupfer-(111)-Oberfläche"  
ab August 1995: Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Carsten Benndorf zum Thema "Untersuchungen zur Kohlenmonoxid-Adsorption auf der Oberfläche eines gestuften Kupfer-Einkristalls"  
1.4.1996: Diplom in Chemie  
Fortsetzung des Studiums an der Universität Hamburg, Fachbereich Chemie, angestrebter Abschluß: Promotion  
seit 1.7.1996: Anstellung als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Physikalische Chemie, Arbeitsschwerpunkt: Organisation und Betreuung des Fortgeschrittenen-Praktikums in Physikalischer Chemie