

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

Die Platin (110)-Oberfläche
und die Adsorption von Brom

The Platinum (110)-Surface
and the Adsorption of Bromine

Paul Hanesch

IPP9/111

Dezember 1996

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

Dezember 1996

Zusammenfassung

Die Struktur der reinen Pt(110)-Oberfläche und der mit einer halben Monolage Brom bedeckten Pt(110)-Oberfläche wurde mit Rastertunnelmikroskopie (RTM) und Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) untersucht. Die elektronische Struktur oberhalb der Fermienergie wurde auf beiden Oberflächen mit Inverser Photoemission vermessen.

Neben der bekannten (1×2) -Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche wurde eine mesoskopische Inselstruktur mit einer Periodizität von ca. 1480 Å in $[001]$ -Richtung gefunden. Als Ursache der spontanen Inselbildung wird die große Oberflächenverspannung der Pt(110)-Oberfläche vorgeschlagen. Unter Anwendung eines für verspannte Halbleiter-Oberflächen entwickelten Modells läßt sich aus der Inseldimension eine Oberflächenverspannung von $\sigma = 180 \text{ meV}/\text{Å}^2$ für die Pt(110)-Oberfläche abschätzen. Dieser Wert ist zwar mit erheblichen Unsicherheiten behaftet, doch stellt das hier vorgeschlagene Verfahren im Augenblick den einzigen Weg dar, aus experimentellen Daten den Wert der Oberflächenverspannung abzuschätzen.

Die Adsorption von Brom führt zu einer Umrekonstruktion der Oberfläche. Bei $\Theta = 0,5 \text{ ML}$ bilden sich langreichweitig geordnete Pt-Br-Ketten aus, die sich zu einer $c(2 \times 2)$ -Überstruktur anordnen. Wie auf Grund der Änderung der Oberflächenverspannung und Stufenbildungsenergie zu erwarten, verschwindet die Inselstruktur der reinen Oberfläche. Die langreichweitige Periodizität in der Stufenanordnung bleibt allerdings erhalten, da bei der Präparationstemperatur der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur ($T=780 \text{ K}$) der Massentransport nicht ausreicht, um das Relief vollständig auszugleichen.

Ein Vergleich der IPE-Messungen mit ab-initio Rechnungen zeigt die Ausbildung von Pt-Br-Zuständen. Auf Grund der bindend-antibindend Aufspaltung werden Pt d-Zustände von der Fermienergie weggeschoben. Die resultierende Verringerung der Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie steht im Einklang mit der inhibierenden Wirkung von Brom für Prozesse der heterogenen Katalyse.

* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Juli 1996 an der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

December 1996

Abstract

The structure of the clean Pt(110) surface and of the same surface covered by half a monolayer of Bromine was investigated. The geometry was determined by means of scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED). The electronic structure above the Fermi energy was measured by inverse photoemission (IPE).

The usual (1×2) reconstruction was observed. In addition, a mesoscopic island structure was found with a periodicity of ca. 1480 Å in [001]-direction. It is proposed that the spontaneous island formation is due to the large surface stress of the Pt(110) surface. On the basis of a model originally developed to describe stressed semiconductor surfaces a surface stress of $\sigma = 180 \text{ meV}/\text{Å}^2$ can be deduced from the island geometry. This estimate involves substantial uncertainties. The proposed procedure, however, offers at present the only way of deriving the surface stress from experimental data.

Adsorption of Bromine leads to a change of the surface reconstruction. At $\Theta = 0.5 \text{ ML}$ long range ordered Pt-Br chains are formed. These chains arrange in such a way that a c(2×2) superstructure results. The Bromine adsorption causes a change in the surface stress and the step formation energy. Accordingly the island structure of the clean surface disappears. The long range periodicity, in contrast, survives, because at the preparation temperature of the c(2×2) superstructure ($T = 780 \text{ K}$) the mass transport is not sufficiently effective to entirely remove the relief.

Comparison of the IPE measurements with ab-initio calculations shows the formation of Pt-Br electronic states. Due to the bonding-antibonding shift Pt d states are removed from the Fermi energy. The resulting reduction of the density-of-states close to the Fermi energy is consistent with the inhibiting effect of Bromine for various reactions in heterogeneous catalysis.

* This report is identical with a PhD thesis of the same title which was submitted to the University of Bayreuth in July 1996.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experiment und Meßmethoden	5
2.1	Experiment	5
2.1.1	Die UHV-Kammer	5
2.1.2	Präparation und Charakterisierung der Probe	7
2.2	Meßmethoden	10
2.2.1	Inverse Photoemission (IPE)	10
2.2.2	Rastertunnelmikroskopie	12
3	Oberflächenmorphologie und -verspannung	15
3.1	Oberflächenmorphologie	15
3.1.1	Die (1×2)-missing row-Rekonstruktion	15
3.1.2	Theoretische Modelle zur mr-Rekonstruktion	17
3.2	Oberflächenverspannung	23
3.2.1	Oberflächenverspannung im Kontinuumsmodell	23
3.2.2	Oberflächenverspannung im realen Kristall	26
3.2.3	Modifikation der Oberfläche durch Oberflächenverspannung im Kontinuumsmodell	27
4	Die saubere Pt(110)-Oberfläche	33
4.1	Ergebnisse	35
4.2	Diskussion	39
4.2.1	Die mikroskopische Struktur	39
4.2.2	Das mesoskopische Relief	44
5	Halogenadsorption auf Metallen	49
5.1	Die Eigenschaften von Brom	49
5.2	Adsorption von Chlor, Brom und Jod auf Metallen	49
6	Br/Pt(110)	52
6.1	Präparation und Bedeckungseichung	52
6.2	Ergebnisse	55
6.2.1	Aufhebung der (1×2)-mr-Rekonstruktion	55
6.2.2	Überstrukturen für Brombedeckungen über 0,5 Monolagen	59
6.2.3	Morphologie für eine Bedeckung von 0,5 Monolagen . . .	60
6.3	Diskussion	65
6.3.1	Das mesoskopische Relief	65
6.3.2	Lineare Ketten	69
6.3.3	Vergleich mit der Atmosphärenpräparation	70
7	Elektronische Struktur der Br/Pt(110)-c(2×2)-Oberfläche	73
7.1	Ergebnisse der IPE-Messungen	73
7.2	Diskussion	75
7.2.1	Elektronische Zustände einer freitragenden Pt-Br-Schicht	75
7.2.2	Kopplung der freitragenden Pt-Br-Schicht an das Substrat	78

8 Zusammenfassung	82
A Anhang	86
A.1 IPE-Spektren Br/Pt(110)-c(2×2)	86
A.2 Bezeichnungen aus der Elastizitätstheorie	89
Literaturverzeichnis	90
Abbildungsverzeichnis	96
Tabellenverzeichnis	97

1 Einleitung

Die Zusammensetzung und der Aufbau der obersten Lage eines Festkörpers an der Grenzfläche Festkörper-Gas oder Festkörper-Flüssigkeit ist von entscheidender Bedeutung für die Wechselwirkung der Festkörperoberfläche mit den Atomen und Molekülen aus der gasförmigen und flüssigen Phase. Die Kenntnis sowohl der geometrischen als auch der elektronischen Struktur der Oberflächenschicht ist nötig, um die Prozesse an der Grenzfläche verstehen zu können. Die Größe der Terrassen, die Anzahl und Form der Stufen und das Auftreten von Kinken auf einer Festkörperoberfläche beeinflussen Reaktionen mit auftretenden Teilchen ebenso wie die elektronische Struktur in Form von Oberflächenzuständen oder Oberflächenresonanzen. Die grundlagenphysikalische Untersuchung der oben genannten Eigenschaften hat durch die wachsende Bedeutung von Oberflächen in der Technologie, wie z.B. in der Halbleiterfertigung, der heterogenen Katalyse oder der Sensorik, einen enormen Aufschwung erhalten. Unterstützt wurde diese Entwicklung durch entscheidende Fortschritte, die zeitgleich in der Ultrahochvakuumtechnik erzielt wurden. Damit wurde es möglich, Oberflächen in ausreichender Reinheit herzustellen und über einen genügend langen Zeitraum sauber zu halten.

Metalle spielen eine bedeutende Rolle bei technologischen Anwendungen, besonders im Bereich der heterogenen Katalyse. Eisen, Nickel oder Platin finden in Prozessen wie dem Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese oder dem Fischer-Tropsch-Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen Verwendung [Bowker (1993)]. Angesichts der großen wirtschaftlichen Bedeutung der Katalyse für die chemische Industrie wird intensiv an der Verbesserung bestehender und an der Entwicklung neuer Verfahren gearbeitet. Besondere Aufmerksamkeit in der Öffentlichkeit haben Verfahren zur Abgaskatalyse erfahren. Das Übergangsmetall Platin spielt in diesem Zusammenhang eine bedeutende Rolle und hat in den letzten Jahren zusätzliches Interesse auf sich gelenkt, da oszillatorisches Verhalten von einkristallinen Platinoberflächen im Zusammenhang mit der Oxidation von CO das Prozeßverhalten beeinflusst. Diese Oszillationen gehen mit Strukturänderungen der Oberfläche während des Prozesses einher. [Eiswirth und Ertl (1988), Ladas et al. (1988), Imbihl (1993)].

Die Pt(110)-Oberfläche, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, weist, neben möglicher technologischer Relevanz, Eigenschaften auf, die für das Verständnis grundlagenphysikalischer Phänomene interessant sind. Die saubere Pt(110)-Oberfläche [Gritsch et al. (1991)] zeigt zusammen mit der Au(110)-Oberfläche [Moritz und Wolf (1985)] im sauberen Zustand eine Umordnung der obersten Atomlage, die zu einer Verdoppelung der Oberflächenperiodizität in [001]-Richtung führt. Diese (1×2)-missing row-Rekonstruktion ist trotz intensiver Untersuchungen in den letzten 15 Jahren ein bis heute nicht umfassend verstandenes Phänomen [Tosatti und Ercolessi (1991)]. Besonders die Ursachen für die Ausbildung einer (1×2)- und keiner höheren (1×n)-Rekonstruktion [Bernasconi und Tosatti (1993)] und die Beschränkung von Rekonstruktionen niedrigindizierter Metalloberflächen auf Gold und Platin [Heine und Marks (1986), Ho und Bohnen (1987)] sind noch nicht vollständig geklärt.

In der heterogenen Katalyse spielen neben den Festkörperoberflächen die

sogenannten Promotoren eine wichtige Rolle für die Effizienz eines Verfahrens. Promotoren sind Substanzen, die dem Katalysator zugegeben werden, um den Umsatz oder die Selektivität zu kontrollieren. Zu den am häufigsten verwendeten Promotoren zählen die Alkalimetalle, die z.B. im Haber-Bosch-Verfahren [Bowker (1993)] oder dem Fischer-Tropsch-Verfahren [Joyner (1993)] in Form von K_2O eingesetzt werden. Wegen ihrer Bedeutung in der Katalyse ist der Einfluß von Alkalimetallen auf Oberflächen gut untersucht [Bonzel et al. (1989)]. Neben den Promotoren gibt es Inhibitoren, also Katalysatorgifte, die bereits in geringen Mengen die Effektivität eines Prozesses erheblich herabsetzen können. Bekannte Inhibitoren sind elektronegative Elemente wie die Halogene oder Schwefel [Kiskinova (1988)]. Der Einfluß von Halogenen ist im Gegensatz zu dem der Alkalimetalle noch kaum untersucht. Dies liegt zum Teil daran, daß die Dosierung mit Halogengasen wegen ihrer stark korrodierenden Wirkung in Ultrahochvakuumkammern gewöhnlich vermieden wird. Die Entwicklung neuer Dosiermethoden hat dieses Problem deutlich reduziert [Spencer et al. (1983)]. Damit besteht die Möglichkeit, die Wirkung von Halogenen auf Metalloberflächen zu untersuchen und deren Einfluß auf technische Prozesse besser zu verstehen. Mit der Adsorption von Halogenen auf der Pt(110)-Oberfläche ist auch ein interessanter grundlagenphysikalischer Effekt verbunden. Durch geringe Mengen von Halogenen wird die spontan auftretende Rekonstruktion aufgehoben [Erley (1982), Sandl (1993)]. Die Prozesse, die bei der Umordnung der obersten Lage durch die Halogenadsorption auftreten, sind bisher kaum untersucht worden.

Brom als Repräsentant der Halogene wurde im Zusammenhang mit Platin ausgewählt, da Moleküle mit Pt-Br-Ketten, wie z.B. das elektrisch neutrale Molekül $[Pt(NH_3)_2Br_2][Pt(NH_3)_2Br_4]$, Gegenstand diverser Experimente und Rechnungen waren [Miller (1982)]. Das Interesse gründet sich vor allem auf die physikalischen Eigenschaften dieser quasi eindimensionalen Systeme. Diese Kettensysteme können durch die Variation der Metalle, Halogene oder Liganden, durch das Ausüben von Druck oder durch Dotieren in ihren Eigenschaften gezielt verändert werden. Damit sind detaillierte Untersuchungen von Ladungsdichte- und Spindichtewellen möglich [Alouani et al. (1993)]. Auf Grund dieser Tendenz zur Bildung eindimensionaler Kettenmoleküle besteht begründete Hoffnung, daß sich auf einer (110)-Platinoberfläche bei geringen Brombedeckungen auch eindimensionale Strukturen ausbilden könnten. Diese wären zum Studium der physikalischen Eigenschaften niederdimensionaler Systeme geeignet.

Wegen der möglichen Relevanz für technische Anwendungen und der ungelösten Grundlagenprobleme wurde die Pt(110)-Oberfläche zur Untersuchung der Morphologie der sauberen Oberfläche und als Substrat zur Untersuchung der Halogenchemisorption ausgewählt. Die instrumentellen Hilfsmittel für diese Untersuchungen waren zum einen Standardverfahren der Oberflächenphysik, wie die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und die temperaturprogrammierte Desorptions-Spektroskopie (TPD), zum anderen die inverse Photoemission (IPE) und die Rastertunnelmikroskopie (RTM). Letztere steht im Mittelpunkt dieser Arbeit, da bezüglich der anderen Methoden bereits umfangreiche Vorarbeiten geleistet waren [Sandl (1993)]. Das Verständnis der geo-

metrischen Eigenschaften der Oberfläche bildet aber eine unabdingbare Voraussetzung für das Verständnis der elektronischen Struktur und damit der Bindungsverhältnisse und der Adsorptionseigenschaften.

Das Rastertunnelmikroskop ist eine relativ neue Entwicklung im Bereich der Oberflächenphysik. 1982 wurde das erste Rastertunnelmikroskop von Binnig und Rohrer gebaut [Binnig et al. (1982a)]. Mit diesem Instrument wurde es möglich, „Abbildungen“ der Oberfläche im Realraum anzufertigen. Aspekte der Geometrie und Morphologie von Oberflächen können detailliert untersucht werden. Es ist möglich, sowohl atomare Auflösung auf den meisten Halbleiter- und Metalloberflächen zu erreichen, als auch die Oberflächenstruktur im mesoskopischen Bereich bis zu einigen μm^2 zu untersuchen. Die Stärke des Rastertunnelmikroskops zeigt sich auch im zuletzt erwähnten Bereich, wo die Dimension von Domänen die Kohärenzlänge der Beugung niederenergetischer Elektronen oder der Atomstreuexperimente überschreitet, so daß mit diesen Verfahren keine detaillierten Aussagen mehr möglich sind [Gimzewski et al. (1992)].

Schließlich besteht am System Br/Pt(110) die Möglichkeit, Ergebnisse zu vergleichen, die in einer Ultrahochvakuumkammer, und solchen, die an Atmosphäre oder im Elektrolyten gewonnen wurden [Bittner et al. (1995)]. Das System läßt sich in gewissen Bedeckungsbereichen auch außerhalb des Vakuums durch Säubern in einer Wasserstoffflamme und Adsorption in Halogendampf präparieren. Die Übertragbarkeit von Erkenntnissen, die unter unterschiedlichen Bedingungen gewonnen wurden, kann damit untersucht werden.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum besseren Verständnis der Morphologie sauberer Oberflächen am Modellsystem Pt(110) zu liefern und Einblick in die Chemisorption von Halogenen auf Metalloberflächen am System Br/Pt(110) zu geben. Dabei sollen folgende Fragestellungen behandelt werden:

- Welche Strukturelemente bestimmen den Aufbau der sauberen Pt(110)-Oberfläche?
- In welcher Form veranlaßt die Adsorption von Brom auf Pt(110) die Aufhebung der Rekonstruktion?
- Welchen Einfluß hat die Veränderung der mikroskopischen Struktur auf Strukturen größerer Dimensionen?
- Welche Mechanismen sind für die Strukturierung der Oberfläche verantwortlich?
- Treten eindimensionale Strukturmerkmale auf?
- Was läßt sich aus der unbesetzten elektronischen Struktur über die Bindungsverhältnisse zwischen Brom und Platin lernen?
- Lassen sich die Ergebnisse aus der Ultrahochvakuum-Präparation mit denen anderer Präparationen vergleichen?

Zur Beantwortung der obigen Fragestellungen und der Realisierung der damit verbundenen Experimente, wurde eine bereits bestehende Ultrahochvakuumkammer umgebaut. Ein Rastertunnelmikroskop, das für das Ultrahochvakuum tauglich ist, wurde neu hinzugefügt, während das bereits vorhandene

System zur Messung der inversen Photoemission modifiziert wurde. Um beide Meßsysteme am gleichen Kristall und an der gleichen Präparation einsetzen zu können, wurde ein neues Probentransfersystem entwickelt.

Nach einer kurzen Einführung in experimentelle Methoden (Kap. 2) gliedert sich die Arbeit in drei Hauptpunkte: Zuerst wird die Morphologie der sauberen Pt(110)-Oberfläche im Detail untersucht (Kap. 4), bevor im zweiten Punkt die Chemisorption von Brom auf dieser Oberfläche Gegenstand der Betrachtungen wird (Kap. 6). Schließlich wird die unbesetzte Bandstruktur des Systems Br/Pt(110) bei einer definierten Bedeckung behandelt (Kap. 7). Die Kapitel 3 und 5 geben jeweils eine kurze Einführung in das bisherige Wissen zum Gegenstand des nachfolgenden Kapitels. Eine Zusammenfassung der neu gewonnenen Ergebnisse findet sich am Ende der Arbeit in Kap. 8.

2 Experiment und Meßmethoden

2.1 Experiment

2.1.1 Die UHV-Kammer

Die Experimente wurden in einer Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer) bei einem Basisdruck von $p = 1 \times 10^{-8}$ Pa durchgeführt. Der Zentralteil des Kammerystems (Abb. 1a), ein Gefäß aus Edelstahl, ist in drei Ebenen unterteilt. In der Präparationsebene ist eine Ionenquelle und eine Bromzelle montiert. In den Meßebenen stehen ein Rastertunnelmikroskop (RTM), eine Apparatur zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, low-energy electron diffraction), ein Massenspektrometer und eine Elektronenkanone mit Zählrohren zur Messung der inversen Photoemission (IPE) zur Verfügung.

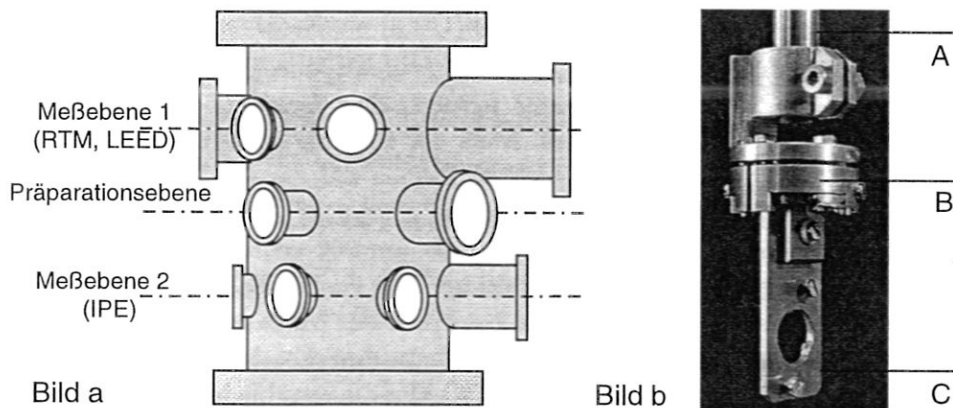


Abbildung 1: *Bild a: Schematischer Aufbau der Vakuumkammer. Bild b: Photographie des Probenhalters. A: Probenstab; B: Kupferhalter; C: Probenplatte.*

Der zu untersuchende Einkristall ist auf einem Dreiachsenmanipulator mittels einer selbstgebauten Halterung befestigt und kann mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf 120 K gekühlt werden. Die Grundplatte (Abb. 1b:C) aus Spezialstahl (AP 4 der Firma MSX), auf der der Kristall in der kreisrunden Aussparung durch Tantalfedern gehalten ist, kann mittels eines Bajonettverschlusses aus den Kupferhalterungen (Abb. 1b:B) herausgenommen und an das RTM übergeben werden. Nur die Thermodrähte aus Ni-NiCr mit einem Durchmesser von 0,025 mm verbinden im ausgekoppelten Zustand den Manipulatorstab mit dem Probenhalter. Damit sind die mechanischen Schwingungen des langen Manipulatorstabes so gut entkoppelt, daß ein störungsfreies Arbeiten mit dem RTM möglich ist. Auf der Rückseite des Kristalls ist ein kommerzieller Bornitrid-Ofen der Firma Boraetric durch eine Feder aufgepreßt. Die Probe kann damit auf eine maximale Endtemperatur von 1200 K geheizt werden.

Folgende Geräte zur Analyse und Präparation der Oberflächen wurden verwendet:

- Ein Rastertunnelmikroskop (Rasterscope 3000) der Firma Danish Mi-

roscope Engineering dient zur Charakterisierung der lokalen Struktur der Kristalloberflächen. Mit einer mechanisch geschärften Pt-Ir-Spitze [Rohrer (1993)] kann ein Bereich von $36 \times 36 \text{ \AA}^2$ bis zu maximal $7,5 \times 7,5 \mu\text{m}^2$ in einem Rasterzyklus untersucht werden. Das elektronische Rauschen des Tunnelstroms im Gesamtsystem RTM-Elektronik-Kammer, das bei eingefahrener Probe und zurückgezogener Spitze am Verstärkerausgang gemessen wird, konnte durch Beseitigung von Erdschleifen auf einen Wert von 10 pA (Min-Max der Amplitude) für Frequenzen kleiner als 20 kHz reduziert werden. Bei charakteristischen Tunnelbedingungen von 100 mV und 1 nA ergibt sich somit eine Auflösung senkrecht zur Oberfläche von $0,1 \text{ \AA}$ (Kap. 2.2.2). Das Gesamtrauschen bei eingefahrener Probe und angenäherter Spitze unter den oben erwähnten Tunnelbedingungen ergab einen Wert von $0,06 \pm 0,04 \text{ \AA}$. D.h. das mechanische Abstandsrauschen zwischen Spitze und Probe scheint gegenüber dem elektronischen Rauschen vernachlässigbar zu sein.

Die x- und y-Eichungen des RTM wurden durch Messungen an Graphit (HOPG: hochorientierter pyrolytischer Graphit) und am Pt(110)-Kristall selbst vorgenommen. Nach der Eichung an Graphit ergaben sich die Abstände der dicht gepackten Reihen auf der (1×2)-missing row-rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche zu $7,77 \pm 0,27 \text{ \AA}$ für die Rasterrichtung in x und nach Drehung des Kristalls um 90° zu $8,09 \pm 0,22 \text{ \AA}$ für die y-Richtung. Der ideale Wert beträgt $7,84 \text{ \AA}$. Die Fehlergrenzen, die hier und in den folgenden Kapiteln bezüglich der Maße aus RTM-Bildern angegeben sind, beziehen sich auf die Reproduzierbarkeit der Längen in den Bildern. Eine Entfernung wurde 100 Mal an verschiedenen Stellen und in unterschiedlichen Bildern vermessen und daraus die Standardabweichung bestimmt. Die z-Eichung konnte nur an Platin vorgenommen werden. Einer einatomaren Stufe wurde eine Höhe von $1,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$ zugeordnet. Dieser Wert wurde mangels einer Referenzmessung, die von Platin unabhängig ist, in der Arbeit als relatives Maß verwendet. Fast alle Höhenangaben wurden durch das Abzählen von monoatomaren Stufen gewonnen. Die meisten RTM-Bilder sind in einer Grauskaladarstellung mit einem Blickwinkel senkrecht von oben dargestellt. Dunkle Grautöne veranschaulichen geringe Höhen.

- Ein IPE-Meßsystem zur Bestimmung der unbesetzten Bandstruktur der Kristalloberflächen besteht aus einer Elektronenkanone nach Erdman und Zipf [Erdman und Zipf (1982)] und drei Geiger-Müller-Zählrohren. Die Elektronen aus der Kanone wurden durch eine BaO-Kathode erzeugt, die bei einer Abzugsspannung von 65 V ca. $2 \mu\text{A}$ Probenstrom lieferte. Die Zählrohre arbeiten als energetischer Bandpaß bei einer Photonenenergie von 9,4 eV. Dieser wird durch die Kombination der Transmissionskante des Eintrittsfensters aus SrF_2 und der Ionisationsschwelle des als Füllgas verwendeten Jods erzeugt. Die Apparatefunktion der gesamten Anordnung weist eine Halbwertsbreite von 0,4 eV auf [Dose (1977), Dose (1986)]. Wie aus Abb. 4 zu erkennen ist, stehen die drei Detektoren unter Winkeln von 60° , 120° und -60° zur Strahlrichtung der einfallenden

Elektronen.

- Zur strukturellen Charakterisierung der sauberen und adsorbatbedeckten Oberflächen wurde ein LEED-System (ErLEED 3000D) der Firma Vacuum Science Instruments GmbH verwendet. Mit derselben Elektronenkanone, die Elektronenenergien von 0 V bis 3000 V ermöglicht, und der 4-Gitter-Optik konnte Auger-Elektronenspektroskopie durchgeführt werden. Damit ließ sich die Sauberkeit der Probe bezüglich Verunreinigungen wie C oder Si überprüfen. Diese Verunreinigungen sind im Platineinkristall enthalten und können an die Oberfläche segregieren.
- Ein Massenspektrometer der Firma Hiden Analytical vom Typ HALII wurde verwendet, um die Zusammensetzung des Restgases, die Reinheit der Präparationsgase (O_2 , Ar) und die relative Menge und Zusammensetzung der adsorbierten Schichten mittels temperaturprogrammierten Desorptions-Spektroskopie (TPD) zu überprüfen. Die Temperaturrampe steuerte ein selbstgebauter PID-Regler.
- Zur Säuberung des Kristalls durch Ionenbeschuss wurde eine im Eigenbau gefertigte Ionenquelle verwendet.
- Die Adsorption von Brom erfolgte nicht durch das Fluten der Kammer mit gasförmigem Halogen, sondern durch Erzeugung von Brom mittels Festkörperelektrolyse im UHV [Sandl (1993), Spencer et al. (1983)]. Eine aus AgBr gepresste Tablette wird bei einer Temperatur von ca. 423 K genügend ionenleitend, um die Diffusion der Bromionen zur Anode zu erlauben. Die Anode besteht aus einem Platinnetz, an dem die Bromionen ein Elektron aufnehmen, zu Br_2 rekombinieren und ins Vakuum abdampfen. Über ein ebenfalls geheiztes Glasröhrchen wird das Brom auf die Probe geleitet, die unmittelbar vor der Öffnung des Röhrchens steht (Abb. 3). Damit kann der Gesamtdruck des Rezipienten während des Betriebs der Zelle unter $1,5 \times 10^{-8}$ Pa gehalten werden. Die Heizung von Tablette und Glasröhrchen erfolgt durch Widerstandsheizung mittels einer ca. 6000 Å dicken Chromschicht, die auf das Röhrchen aufgedampft wurde [Bertel (1996)].

2.1.2 Präparation und Charakterisierung der Probe

Reinigung und Charakterisierung der Probe Die obersten Atomlagen des Kristalls und die darauf adsorbierten Verunreinigungen wurden durch Beschuss mit Argonionen bei einer Energie von 500 eV in einem Argonpartialdruck von 2×10^{-2} Pa abgetragen. Der Probenstrom betrug 3–4 μA . Nach dem Heizen des Kristalls auf 1000 K wurde die Probe drei Minuten bei einer Temperatur von 823 K einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-6} Pa ausgesetzt und nochmals auf 1000 K geheizt. Dieser Zyklus wurde so lange wiederholt, bis in den LEED-Bildern die (1×2)-Struktur der sauberen Platinoberfläche beobachtet werden konnte. Abschließend wurden 5 Langmuir O_2 auf die 120 K kalte Probe adsorbiert und bei einer konstanten Heizrampe von 3 K/s thermisch desorbiert. Bei

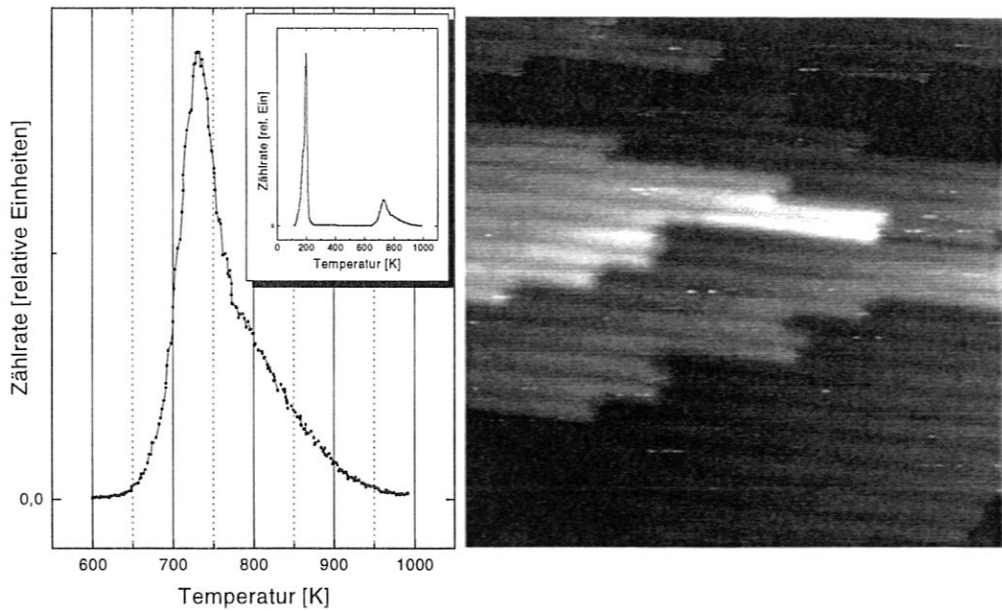


Abbildung 2: TPD-Spektrum von O_2 auf Pt(110). Der Ausschnitt zeigt den Temperaturbereich von 100 K bis 1000 K, das Hauptdiagramm den Temperatureausschnitt der Desorption von 600 K bis 1000 K. Das rechte Bild zeigt ein RTM-Bild der sauberen Pt(110)-Oberfläche nach der Desorption. Der Bildausschnitt beträgt $186 \times 186 \text{ \AA}^2$

einer Endtemperatur von 1000 K wurde die Temperatur zwei Minuten konstant gehalten und anschließend wieder abgekühlt. Der Vorgang der O_2 -Adsorption wurde so oft wiederholt, bis das CO_2 -Signal in den TPD-Spektren verschwand und das Integral über das O_2 -Signal zwischen 600 K und 1000 K Desorptionstemperatur eine kritische Zählrate überschritt (Abb. 2). Die Probe konnte daraufhin in RTM-Bildern als sauber identifiziert werden. Das Integral über das O_2 -Signal im TPD-Spektrum wurde als gutes Maß für die Sauberkeit der Probe bestätigt. Vor jeder Messung wurde die Probe durch diese beiden Methoden auf Verunreinigungen überprüft.

In den TPD-Spektren gibt es im Hochtemperaturbereich zwei Maxima der Intensität (Abb. 2), wie auch Fusy et al. [Fusy und Ducros (1989)] festgestellt haben. Ein Maximum mit Desorption nach 1. Ordnung bei 730 K und ein Maximum nach 2. Ordnung bei ca. 830 K. Diese beiden Maxima sind sehr empfindlich auf Verunreinigungen. An Oberflächen, die ein wie in Abb. 2 gezeigtes TPD-Spektrum aufweisen, können die dicht gepackten Reihen der Pt(110)-Oberfläche im RTM aufgelöst werden. Atomare Auflösung entlang der Reihen konnte nicht beobachtet werden (Abb. 2). Um die dicht gepackten Reihen von (110)-Oberflächen aufzulösen, sind elektrochemisch präparierte Wolframspitzen erforderlich [Besenbacher (1996)].

Bromdosierung Der saubere und auf 120 K gekühlte Platinkristall wurde vor die festkörperelektrolytische Zelle (Abb. 3) gebracht. Bei einer Zellentem-

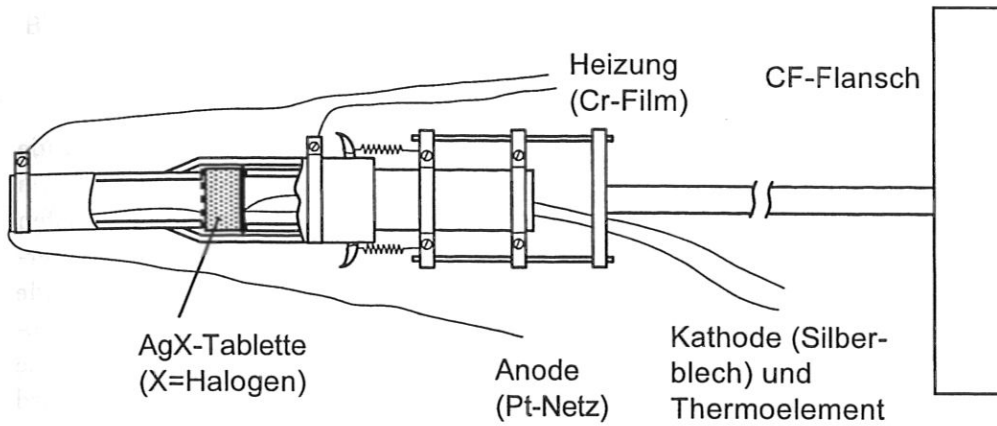


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Bromzelle

peratur von 423 K, einer angelegten Spannung von 4,8 V und 20 μA Strom wurde 100 s lang Brom adsorbiert. Aus dem Probenstrom und der Dosierzeit läßt sich die Menge Brom abschätzen, die die Silberbromid-Tablette abgegeben hat. Die maximale Anzahl von Br-Atomen ergibt sich zu $1,25 \times 10^{16}$ Atomen. Bei einer Kristallgröße von $0,8 \text{ cm}^2$ und $9,2 \times 10^{14}$ Oberflächenatomen/ cm^2 für die unrekonstruierte Pt(110)-(1 \times 1)-Oberfläche ergibt sich eine maximale Bedeckung von 13,5 ML Brom auf der Kristalloberfläche. Der Anteil, der durch Adsorption an den Wänden der Glaskapillare und am Probenhalter verlorengeht, kann nur grob abgeschätzt werden [Scheuer (1992)]. Die TPD-Spektren zeigen unter diesen Bedingungen Desorption von mehreren Monolagen.

Vor einem Massenspektrometer wurde die Probe anschließend mit einer konstanten Heizrampe von 3 K/s auf eine definierte Endtemperatur ($T_{Pr\ddot{a}p}$) geheizt. Über die Endtemperatur wurde die Menge des verbleibenden Broms auf der Oberfläche eingestellt (Kap. 6.1).

2.2 Meßmethoden

2.2.1 Inverse Photoemission (IPE)

Die IPE ist eine experimentelle Methode, um unbesetzte elektronische Zustände von Festkörpern zu untersuchen. Dabei wird die Umkehrung des Photoeffekts ausgenutzt. Elektronen mit kinetischen Energien von 5 eV bis 40 eV treffen auf die Kristalloberfläche, koppeln an unbesetzte Bänder oberhalb des Fermi-niveaus an und können einen strahlenden Dipolübergang in Endzustände machen, die näher am Fermi-niveau liegen. (Abb. 4b). Die ausgesandten Photonen werden in den Geiger-Müller-Zählrohren bei einer konstanten Energie (Isochromaten-Modus) von 9,4 eV detektiert. Während des Meßvorgangs wird die kinetische Energie der Elektronen variiert. Liegt die Energie der Elektronen gerade um den Wert $\hbar\omega$ über einem Endzustand, in den Übergänge erlaubt sind, tritt ein Maximum in der Photonenzählrate auf (Abb. 4b). Neben Photonen, die durch diesen Prozeß erzeugt werden, treten Photonen auf, die von vorher gestreuten Elektronen herrühren. Der dominierende Streuprozeß ist die Elektron-Loch-Paarbildung [*Dose und Reusing (1980)*] und bestimmt deshalb die Hintergrundstrahlung in der IPE.

Auf Grund der Kenntnis von Betrag und Richtung der einfallenden Elektronen und unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung läßt sich die Beziehung zwischen Energie und Impuls $E(\vec{k})$ der beteiligten elektronischen Zustände ermitteln.

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i - \vec{k}_{\text{photon}} + \vec{g} \quad (\text{Impulserhaltung}) \quad (1)$$

$$E_f = E_i - \hbar\omega \quad (\text{Energieerhaltung}) \quad (2)$$

Die Indizes i und f stehen für Anfangs- und Endzustand. Die Impulserhaltung in kristallinen Festkörpern mit periodischem Potential gilt bis auf reziproke Gittervektoren \vec{g} . $\hbar\vec{g}$ ist der Impuls, den das Gitter aufnehmen kann. Da der Impuls des Photons und damit der Betrag des \vec{k} -Vektors von ca. 10 eV ($|\vec{k}_{\text{photon}}| \approx 0,005 \text{ \AA}^{-1}$) sehr viel kleiner ist als der experimentelle Fehler des Elektrons vergleichbarer Energie ($|\Delta\vec{k}| \approx 0,02 \text{ \AA}^{-1}$), kann der Impuls der Photonen vernachlässigt werden. Der Austausch von Gittervektoren („Oberflächenumklapp“) ist im reduzierten Zonenschema bereits enthalten. Damit kann der strahlende Übergang in der IPE als ein senkrechter, direkter Übergang betrachtet werden [*Gobeli et al. (1964)*].

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \quad (3)$$

Will man die Beziehung $E(\vec{k})$ in der oben beschriebenen Weise berechnen, so muß der Einfluß der Kristalloberfläche noch berücksichtigt werden. Beim Übergang des Elektrons aus dem Vakuum in den Festkörper wird die Komponente k_{\perp} durch das Kristallpotential modifiziert. Parallel zur Oberfläche ist das Kristallpotential periodisch, daher bleibt die Komponente \vec{k}_{\parallel} bis auf reziproke Gittervektoren erhalten [*Kane (1964)*].

Damit läßt sich der Betrag von \vec{k}_{\parallel} aus der kinetischen Energie der Elektronen

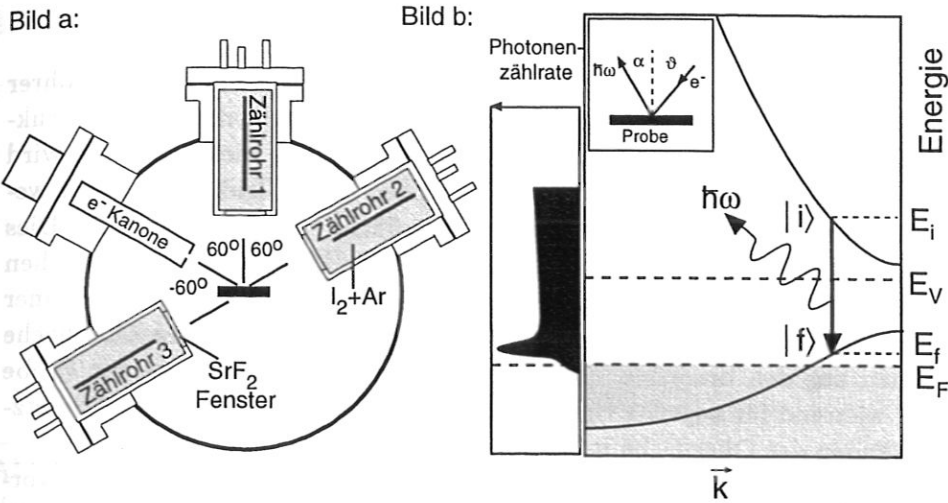


Abbildung 4: Bild a: Schematische Darstellung des IPE-Experiments: Aufbau mit drei Zählrohren, die unter Winkeln von 60° , 120° und -60° zur Elektronenkanone stehen.

Bild b: Darstellung des Prinzips der direkten Übergänge bei der IPE im reduzierten Bandschema und Definition der Winkel in der Meßanordnung.

im Vakuum und dem Einfallswinkel ϑ bestimmen.

$$|\vec{k}_{\parallel}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - \phi_0 + (E_f - E_F))} \sin \vartheta \quad (4)$$

E_F bezeichnet das Fermi-niveau und ϕ_0 die Austrittsarbeit. Die Auswertung der IPE-Spektren erfolgt somit in $E(\vec{k}_{\parallel})$ Diagrammen.

Die Wahrscheinlichkeit für einen optischen Übergang bestimmt das Matrixelement M_{fi} [Plummer (1982)]. Aus Symmetrieüberlegungen erkennt man, daß Übergänge in gerade Endzustände mit Strahlungspolarisation parallel zur Einfallsebene einhergehen müssen, während ungerade Endzustände senkrecht polarisierte Strahlung liefern [Mommel (1990)]. Aus der Winkelverteilung der emittierten Photonen kann die Symmetrie des beteiligten Endzustandes bestimmt werden, da elektromagnetische Strahlung im Vakuum transversal polarisiert ist [Donath et al. (1986), Fauster et al. (1989)].

Die Eindringtiefe von Elektronen mit einer Energie von ca. 10 eV beträgt eine bis fünf Monolagen [Ertl und Küppers (1985)]. Somit werden sowohl volumenartige Zustände als auch an der Oberfläche lokalisierte Zustände detektiert. Durch die Adsorption von Atomen und Molekülen an der Oberfläche werden neue Strukturen hervorgerufen und bereits vorhandene verändert. Es gilt zu beachten, daß bei Veränderung der (1×1) -Oberflächenstruktur durch Adsorbate oder Rekonstruktionen neue Oberflächen-Umklapp-Prozesse auftreten. Bei der Identifikation neuer Zustände müssen solche Prozesse berücksichtigt werden.

2.2.2 Rastertunnelmikroskopie

Mit der Einführung der Rastertunnelmikroskopie durch Binnig und Rohrer [Binnig et al. (1982a,b),(1983)] eröffneten sich neue Möglichkeiten der Strukturaufklärung auf Metall- und Halbleiteroberflächen. Bei dieser Technik wird eine metallische Spitze, meist aus Wolfram oder Platin/Iridium, bis auf wenige Angström an die zu untersuchende Oberfläche gebracht (Abb. 6). Dies geschieht mit Hilfe von piezoelektrischen Elementen [Rohrer (1993)]. Zwischen Spitze und Oberfläche wird dann eine Spannung angelegt, so daß im Fall einer positiver Spannung der Spitze relativ zur Probe ($V > 0$) an der Oberfläche Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte der Probe tunneln, während für negative Spannungen ($V < 0$) Elektronen aus den besetzten Zuständen der Oberfläche in unbesetzte der Spitze gelangen (Abb. 5).

Der Tunnelprozeß im eindimensionalen Fall ist ein wohlverstandener Vorgang. Bereits Sommerfeld und Bethe haben die Abhängigkeit des Tunnelstroms von Spannung und Barrierenbreite und -höhe für ein rechteckiges Potential bestimmt [Sommerfeld und Bethe (1933)]. Von Simmons wurde ein verallgemeinerter Formalismus erarbeitet [Simmons (1963)]. Unter der Annahme zweier schwach wechselwirkender Systeme auf beiden Seiten der Tunnelbarriere und der Annahme von geringer Temperatur (thermische Energie reicht nicht zum Überwinden der Tunnelbarriere) und niedrigen Spannungen erhält man folgende Beziehung:

$$I_t \propto [(\phi_0)^{1/2} / d] \times V \times \exp[-2d\kappa]. \quad (5)$$

I_t ist der Tunnelstrom, $\kappa = (2m\phi_0)^{1/2} / \hbar$ ist die minimale inverse Abklinglänge der Wellenfunktionen in das Vakuum, V die angelegte Spannung, d der Abstand zwischen Spitze und Probe und ϕ_0 die Austrittsarbeit, die für Spitze und Probe als identisch angenommen wurde. Im wesentlichen ist der Tunnelstrom

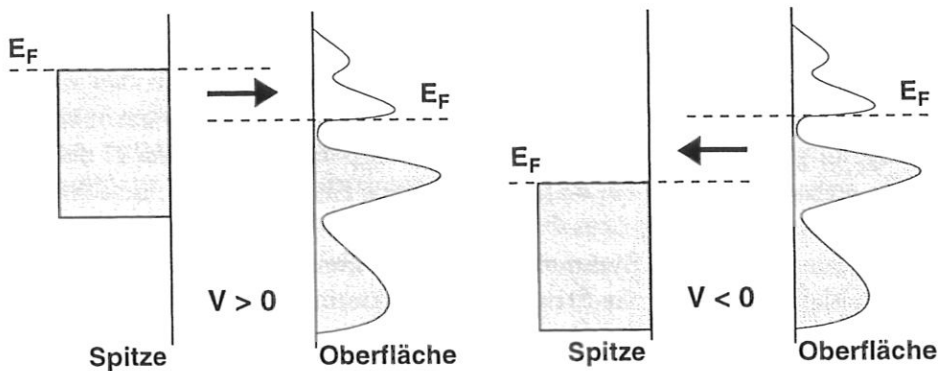


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Tunnelspektroskopie. Die Spitze wird durch ein Metall mit kontinuierlicher Besetzung der Zustände bis zum Fermi-niveau skizziert, während auf der Probe eine stärker strukturierte Zustandsdichte angenommen wird. Die Konvention des Vorzeichens wurde so gewählt, daß für $V > 0$ Elektronen aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe und für $V < 0$ Elektronen aus der Probe in die Spitze tunneln.

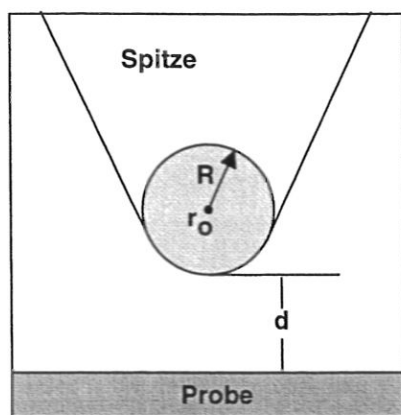


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Tunnelgeometrie. Die Spitze wird durch ein sphärisches Potential mit dem Radius R um das Zentrum r_0 angenähert. Der kürzeste Abstand Probe-Spitze wird mit d bezeichnet.

umgekehrt proportional zum Exponenten des Abstands zwischen Spitze und Probe. Die in dieser Arbeit verwendeten typischen Parameter sind: $I_t = 1$ nA, $V = 100$ mV, $\phi_0 = 5,5$ eV. Damit ergibt sich der konstante Faktor im Exponenten zu ca. 1 \AA^{-1} . D.h., eine Änderung des Abstands Probe-Spitze um 1 \AA bewirkt eine Veränderung des Tunnelstroms um nahezu eine Größenordnung. Auf Grund dieser Abhängigkeit ist I_t ein sehr gutes Maß für den Abstand. Ein meßbarer Tunnelstrom setzt erst in einem Abstand von wenigen Angström über der Oberfläche ein.

Das für diese Arbeit verwendete RTM arbeitet im sogenannten „Konstantstrom-Modus“. Die Probe wird in einem vorgegebenen rechteckigen Bereich in äquidistanten Schritten abgerastert. In jedem Punkt wird der vorher festgelegte Strom durch Nachregeln des Abstands d eingestellt. Die Änderung der Regelspannung für d in jedem einzelnen Punkt wird in einem zweidimensionalen Bild dargestellt. Die Graustufen geben die relative Änderung der Regelspannung nach Abzug eines linearen Untergrunds wieder. Dies liefert ein Abbild der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche am Fermi-niveau in einem bestimmten Abstand vor der Probe. Um dies genauer verstehen zu können, muß man eine dreidimensionale Theorie des Tunnelprozesses betrachten.

Eine solche Theorie wurde von Tersoff und Hamann auf der Basis des Bardeenschen Formalismus [Bardeen (1961)] für den Tunnelstrom entwickelt [Tersoff und Hamann (1985)]. Da der Abstand Probe-Spitze ca. 10 \AA beträgt [Tersoff (1993)], kann man das Gesamtsystem Probe und Spitze als ein schwach gekoppeltes System betrachten. Das Problem läßt sich dadurch in 1. Ordnung Störungstheorie behandeln. Die Spitze wird durch ein sphärisches Potential angenähert (Abb. 6). Durch Entwicklung der Oberflächenwellenfunktionen nach reziproken Gittervektoren und Vernachlässigung von Beiträgen mit höheren Drehimpulsquantenzahlen erhält man:

$$I_t \propto \rho(\vec{r}_0, E_F) \times \exp[2\kappa R] \quad (6)$$

$$\rho(\vec{r}_0, E_F) \equiv \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F). \quad (7)$$

E_{ν} sind die Energieeigenwerte der ungestörten Probe. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand Probe-Spitze erhält man durch Einsetzen der Beziehung $|\Psi(\vec{r}_0)|^2 \propto \exp[-2\kappa(R+d)]$ in Gl. 7.

$$I_t \propto \exp[-2\kappa d] \quad (8)$$

Diese Formel gilt für geringe Temperaturen $T \rightarrow 0$ und Spannungen der Größe der Austrittsarbeitdifferenz ($\Delta\phi_0 = \phi_{Spitze} - \phi_{Probe}$). $\rho(\vec{r}_0, E_F)$ ist die lokale Oberflächenzustandsdichte am Fermi-niveau im Punkt \vec{r}_0 . Im Konstantstrom-Modus folgt die Spitze damit einer Linie mit konstantem $\rho(\vec{r}_0, E_F)$. Um die dominierenden Beiträge der Zustandsdichte über der Oberfläche verstehen zu können, kann diese ebenfalls nach reziproken Gittervektoren entwickelt werden.

$$\rho(\vec{r}, E_F) = \rho_0(z, E_F) + 2\rho_{G_1}(z, E_F) (\vec{G}_1 \vec{x}) \quad (9)$$

\vec{G}_1 ist der kleinste reziproke Gittervektor. Weit entfernt von der Oberfläche wird der Term 0. Ordnung von Zuständen nahe dem Zentrum der Oberflächen-Brillouinzone ($\bar{\Gamma}$) dominiert. Nahe $\bar{\Gamma}$ ist $|\vec{k}_{\parallel}| = 0$ und damit der Impuls der Elektronen gegebener Energie senkrecht zur Oberfläche maximal. D.h., die Wellenfunktionen dieser Elektronen reichen am weitesten ins Vakuum und weisen den größten Überlapp mit der Wellenfunktion der Spitze auf. Dieser Anteil dominiert den Tunnelstrom, zeigt aber keine Variation des Stroms bei einer lateralen Bewegung entlang der Oberfläche (\vec{x}). Die Korrugation eines RTM-Bildes wird durch den Term 1. Ordnung in Gl. 9 bestimmt. Zu diesem Term leisten Wellenfunktionen vom Rand der Oberflächen-Brillouinzone ($\vec{k}_{\parallel} = \frac{1}{2}\vec{G}_1$) den wichtigsten Beitrag [Tersoff und Hamann (1985)]. Oberflächen wie Cu(110) oder Pt(110) besitzen am Zonenrand Oberflächenzustände, die wesentlich zur Zustandsdichte an der Oberfläche beitragen. Oberflächenzustände können somit einen Beitrag zum Kontrast im RTM-Bild liefern.

Zur Modellierung des Tunnelprozesses und des Einflusses der Geometrie der Spitze gibt es weitere numerische Lösungsansätze [Garcia et al. (1983), Chen (1990)], auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden kann.

3 Oberflächenmorphologie und -verspannung

3.1 Oberflächenmorphologie

Verunreinigungsfreie, saubere Einkristalloberflächen von Metallen und Isolatoren [Tossati und Ercolessi (1991)] weisen in der Regel eine wohlgeordnete zweidimensionale Periodizität auf, die der Anordnung der Atome im Kristall entspricht. Im Gegensatz zu den meisten Halbleiteroberflächen [Plummer (1982)] ist eine Rekonstruktion der sauberen Oberfläche bei Metallen die Ausnahme. Die Änderung der Zahl der nächsten Nachbarn der Oberflächenatome bei Erzeugung einer Oberfläche bewirkt eine Änderung der Gleichgewichtslage der obersten Atome. In Richtung senkrecht zur Oberfläche können diese frei relaxieren, während sie parallel zur Oberfläche durch die Wechselwirkung mit den Atomen des Volumenkristalls eingeschränkt werden. Sie werden zu Bindungslängen gezwungen, die nicht der Gleichgewichtsbindungslänge entsprechen. Zur Verminderung der so entstandenen Spannung kann die Schicht der Oberflächenatome parallel zur Oberfläche u.a. durch Vervielfachung der ursprünglichen Gitterperiodizität eine kkommensurable Überstruktur ausbilden oder ein von der Volumenperiodizität unabhängiges, inkommensurables Oberflächengitter erzeugen. Diese Rekonstruktion kann entweder spontan auftreten oder durch Adsorption von Atomen oder Molekülen induziert werden. Eine solche Konfiguration bleibt in einem Temperaturbereich stabil, in dem die thermische Anregung von Fehlstellen gering ist.

3.1.1 Die (1×2)-missing row-Rekonstruktion

Die Übergangsmetalle Nickel, Palladium und Platin mit einer fast gefüllten d-Schale und die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold mit einer gefüllten d-Schale kondensieren in einer flächenzentrierten kubischen Kristallstruktur (fcc), die einer dichtesten Kugelpackung entspricht. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der (110)-Oberfläche des 5d-Übergangsmetalls Platin. Im folgenden werden die Eigenschaften dieser (110)-Oberfläche besprochen. Vergleichend werden die fünf anderen erwähnten Metalle berücksichtigt. Die (110)-Oberfläche ist charakterisiert durch dicht gepackte Reihen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Reihen haben den Abstand einer Gitterkonstante $a = 3,92 \text{ \AA}$, während die Atome in den Reihen den Abstand $a/\sqrt{2} = 2,77 \text{ \AA}$ besitzen (Abb. 7 links). Der Abstand von Lage zu Lage senkrecht zur Oberfläche beträgt $a/(2\sqrt{2}) = 1,39 \text{ \AA}$. Im Vergleich zur (111)- und (100)-Oberfläche besitzt diese Oberfläche eine relativ niedrige Symmetrie. Die Symmetriegruppe ist $p2mm$, worin eine senkrechte 180° -Drehachse C_2 (Oberflächennormale) und zwei diese einschließende Spiegelebenen enthalten sind. Die beiden Spiegelebenen stehen senkrecht aufeinander und werden von der Oberflächennormalen mit der $[001]$ - bzw. $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufgespannt.

Die Anzahl der nächsten Nachbarn der Atome in der ersten Lage beträgt auf der fcc(110)-Oberfläche sieben Atome. Bei zwölf nächsten Nachbarn der Volumenatome im fcc-Gitter fehlen also fünf Bindungen pro Atom in der obersten Lage und eine Bindung pro Atom in der zweiten Lage. Im Vergleich zu den (111)-Flächen mit drei und den (100)-Flächen mit vier offenen Bindungen

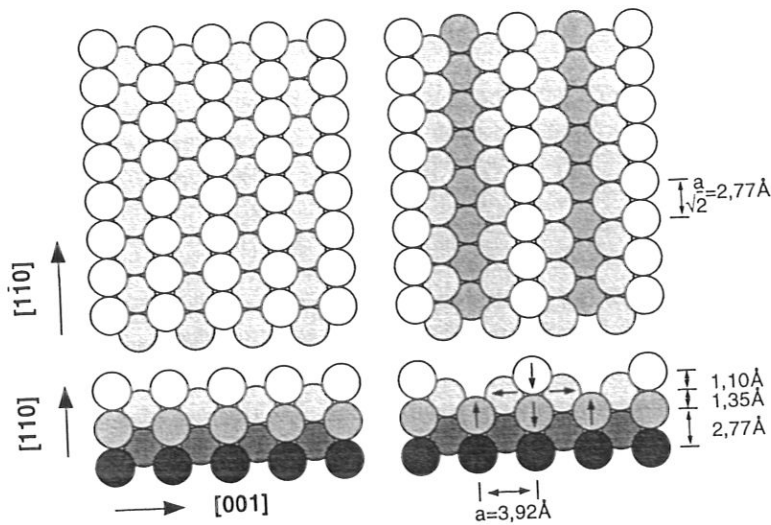


Abbildung 7: Strukturmodell der fcc(110)-Oberfläche: links die unrekonstruierte, rechts (1×2)-missing-row rekonstruierte Oberfläche. Die Angaben der Atomabstände der relaxierten Oberfläche beziehen sich auf die Pt(110)-(1×2)-Oberfläche [Gritsch (1990)].

müssen bei einer Spaltung des Kristalls entlang der (110)-Ebene mehr Bindungen aufgebrochen werden, was mehr Energie kostet („broken-bond“-Modell). D.h., die Oberflächenenergie der (110)-Fläche ist größer als die der (111)- oder (100)-Fläche. Die Oberflächenenergien, die in Tab. 1 kursiv gedruckt in eckigen Klammern stehen, wurden mit dem „broken-bond“-Modell berechnet und geben den beschriebenen Trend gut wieder.

Die Energiedifferenz zwischen der am dichtesten gepackten (111)-Oberfläche und den beiden anderen niedrigindizierten Oberflächen kann als treibende Kraft zur Ausbildung von (111)-Facetten auf der (100)- oder der (110)-Oberfläche angesehen werden. Da jedes System versucht, seine freie Energie zu minimieren, kann in einer näherungsweise Abschätzung der Energiegewinn durch eine (111)-Facette gegen die Energie, die zur Erzeugung der dabei entstehenden größeren Oberfläche benötigt wird, aufgerechnet werden. Durch die (111)-Facettierung wird die Gesamtfläche der (110)-Oberfläche um den Faktor $\sqrt{3/2}$ erhöht. Somit ergibt sich als Energiedifferenz Δ :

$$\Delta = \gamma_{110} - \sqrt{3/2}\gamma_{111}. \quad (10)$$

γ_{110} und γ_{111} sind die freien Energien der entsprechenden Flächen. Das Auftreten von (111)-Facetten sollte bei $\Delta > 0$ einsetzen. In Tab. 1 sind neben den Oberflächenenergien der 3d-, 4d- und 5d-Metalle Kupfer, Nickel, Silber, Palladium, Gold und Platin für die niedrigindizierten Oberflächen nach dem „broken bond“-Modell, diejenigen Werte auf Grund von „embedded atom method“-Rechnungen (EAM) nach Foiles et al. [Foiles et al. (1986), Foiles (1987)] und auf Grund von ab initio Rechnungen (in runden Klammern) nach Takeuchi et al. [Takeuchi(1991a, b)] aufgeführt. Der energetische Unterschied nach den EAM-Ergebnissen zwischen γ_{110} und $\sqrt{3/2}\gamma_{111}$ ist für die hier betrachteten Metalle

Oberflächenenergie	Cu	Ag	Au meV/Å ²	Ni	Pd	Pt
$\gamma_{(100)}$	80,0 [179]	44,1 [118]	57,4 [151] (83,0)	98,8 [239]	85,6 [173]	103,1 [254]
$\gamma_{(110)(1\times 1)}$	87,5 [190]	48,1 [125]	61,3 [161] (86,13)	108,1 [253]	93,1 [184]	109,4 [269]
$\gamma_{(110)(1\times 2)}$	88,6	47,7	59,5 (81,76)	109,4	92,7	107,3
$\gamma_{(111)}$	73,1 [155]	38,8 [102]	49,4 [131] (64,91)	90,6 [207]	76,3 [150]	90 [220]

Tabelle 1: Oberflächenenergien für Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Palladium und Platin, berechnet nach Foiles et al. [Foiles et al. (1986)] mit Hilfe der EAM-Rechnungen. Der Energiegewinn der (1×2)-mr-Rekonstruktion ist nach der gleichen Methode berechnet [Foiles (1987)]. Die Daten von Gold in runden Klammern sind aus ab initio Rechnungen von Takeuchi et al. [Takeuchi et al. (1991a,b)] entnommen. Die kursivgedruckten Werte in eckigen Klammern stammen aus dem „broken-bond“-Modell. Die Werte für die Kohäsionsenergien stammen von Kittel [Kittel (1973)].

sehr klein, so daß die (111)-Facettierung der Oberfläche eine alternative Oberflächenkonfiguration der (110)-Oberfläche sein kann. Tatsächlich zeigen experimentelle Befunde, daß die 3d- und 4d-Metalle Kupfer, Nickel, Silber und Palladium nicht spontan rekonstruieren, die 5d-Metalle Gold und Platin jedoch eine (1×2)-missing row-Rekonstruktion (mr-Rekonstruktion) ausbilden. Auf den nicht spontan rekonstruierenden Metallen genügt hingegen die Adsorption von Alkalimetallen im Submonolagenbereich, um die Rekonstruktion zu induzieren [Barnes et al. (1985), Hayden et al. (1983), Sandl und Bertel (1994)].

Die (1×2)-mr-Rekonstruktion zeichnet sich durch das Fehlen jeder zweiten dicht gepackten Reihe aus, so daß Gräben mit einem Reihenabstand von $2a$ entstehen (Abb. 7 rechts). Es bildet sich die Facettierung mit der kleinstmöglichen (111)-Facette von drei atomaren Reihen aus.

Im folgenden soll kurz auf Theorien eingegangen werden, die das spontane Auftreten der Rekonstruktion für Gold und Platin und das Ausbleiben für andere fcc-Metalle zu erklären versuchen.

3.1.2 Theoretische Modelle zur mr-Rekonstruktion

Eine spontane Rekonstruktion der niedrigindizierten Oberflächen tritt ausschließlich bei Platin und Gold auf. Die Au(100)-Oberfläche zeigt eine in-

kommensurable Überstruktur mit einer Erhöhung der Atomdichte in der obersten Lage [Binnig et al. (1984)]. Auf der Pt(100)-Oberfläche wurde eine (5x20)-Rekonstruktion gefunden [Norton et al. (1981)]. Die Au(110)-Oberfläche rekonstruiert wie die Pt(110)-Oberfläche in einer (1x2)-mr-Struktur [Moritz und Wolf (1985)]. Die oberste Lage der Au(111)-Oberfläche schließlich erhöht ihre Packungsdichte [Barth et al. (1990), Harten et al. (1985)]. Allein die Pt(111)-Oberfläche rekonstruiert nicht. Einen Grenzfall stellt die Ir(110)-Oberfläche dar. Nach jüngsten Messungen [Koch et al. (1991)] bildet sich hier keine (1x2)-mr-Rekonstruktion aus, sondern auf langen, einige 10 Å breiten Terrassen bleibt die nicht rekonstruierte (1x1)-Oberfläche erhalten. Da die niedrigindizierten Oberflächen anderer Metalle nicht rekonstruieren, nehmen Gold und Platin eine Sonderstellung ein. Im folgenden werden deshalb die Bindungsverhältnisse im Volumen und an der Oberfläche von Übergangs- und Edelmetallen diskutiert und die Sonderstellung von Gold und Platin beleuchtet.

Bindungsverhältnisse im Volumen und an der Oberfläche Generell läßt sich die Bindung in Übergangsmetallen in zwei Beiträge aufteilen. Der erste Beitrag wird von den verhältnismäßig stark lokalisierten d-Elektronen geliefert. Er hat ausgeprägten kovalenten, gerichteten Charakter und ist am stärksten für Metalle mit halb gefüllter d-Schale, bei denen alle bindenden d-Band-Anteile besetzt und die antibindenden Anteile völlig unbesetzt sind. Der zweite Beitrag stammt von den sp-Elektronen und liefert einen völlig delokalisierten, metallischen Bindungsanteil.

Die beiden Bindungsbeiträge liefern jeder für sich Potentialenergiehyperflächen, deren Minima bei unterschiedlichen Bindungsabständen liegen. Für die meisten Übergangsmetalle führt die kovalente Bindung über die d-Elektronen zu einer Kompression des freien Elektronengases, und somit zu einer Erhöhung seiner kinetischen Energie. An der Oberfläche kann das freie Elektronengas ins Vakuum relaxieren, dementsprechend sinkt auch seine kinetische Energie und der damit verbundene „Gasdruck“. Es kommt zu einer Einwärtsrelaxation der obersten Atomlage [Heine und Marks (1986)]. Die Relaxation des Elektronengases ins Vakuum, der sogenannte „spill-out“, senkt die Dichte der quasifreien Elektronen zwischen den Atomen der obersten Schicht ab und zwar so sehr, daß sie unterhalb des Wertes für den Gleichgewichtszustand liegt. Würden die Atome der obersten Schicht frei auf der Unterlage schwimmen, so würden sie demnach näher zusammenrücken, um die Elektronendichte wieder auf den optimalen Wert zu erhöhen. Zusammen mit der Tendenz der d-Bindungen, den Atomabstand zu verkürzen, ist dies der Ursprung der Zugspannung, unter der die meisten Metalloberflächen stehen (Abb. 3.2). Sie beträgt für Ir(111) $331 \text{ meV}/\text{Å}^2$, für Pt(111) $350 \text{ meV}/\text{Å}^2$ und für Au(111) $173 \text{ meV}/\text{Å}^2$ [Needs et al. (1991)]. Der auffällig niedrige Wert für Gold folgt nach dem oben Gesagten aus der Tatsache, daß der kovalente Bindungsanteil wegen der Füllung der d-Schale verschwindet. Die ausgedehnte, polarisierbare d-Schale trägt nur noch über van der Waals Wechselwirkung [Richardson und Mahanty (1977)] zur Bindung bei. Im Wesentlichen wird die Bindung aber von den sp-Elektronen hergestellt, denen – in Umkehr der Verhältnisse an den Übergangsmetallen – die Pauli-Abstoßung

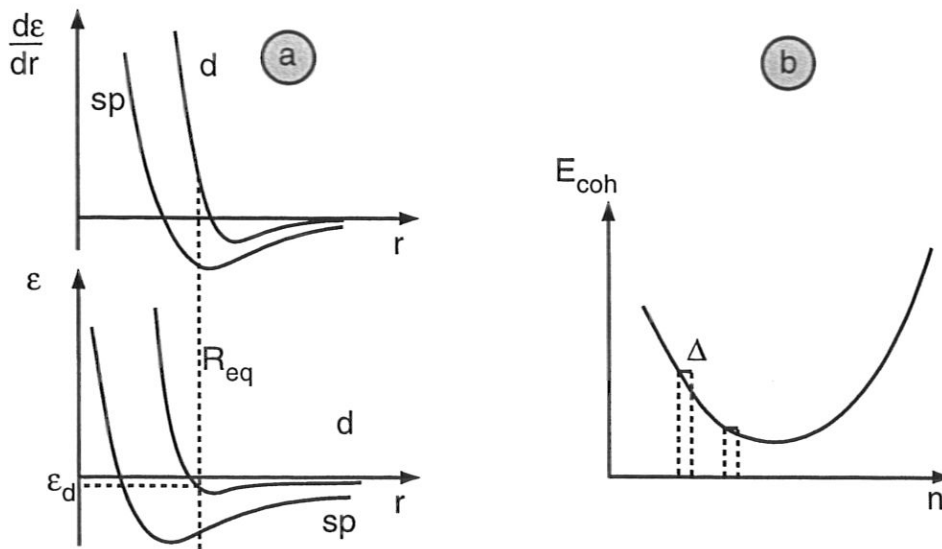


Abbildung 8: Bild a: Beitrag der sp- und d-Elektronen zur Energie ϵ und zu den Kräften $\frac{d\epsilon}{dr}$ in Abhängigkeit des Bindungsabstands r in Gold.

Bild b: Schematische Darstellung der Kohäsionsenergie E_{coh} als Funktion der Elektronendichte n nach Nørskov [Nørskov (1990)]. Δ : Änderung der Elektronendichte.

der gefüllten d-Schalen entgegenwirkt [Heine und Marks (1986)]. Die Verhältnisse sind in Abb. 8a dargestellt.

Im Gleichgewichtsabstand R_{eq} kompensieren sich die Pauli-Abstoßung der d-Schalen und die sp-Elektronenbindung. Man beachte, daß die d-Elektronen einen positiven, aber kleinen Beitrag (ϵ_d) zur Bindungsenergie leisten. Auch an der Au(111)-Oberfläche führt der spill-out zur Entstehung einer Zugspannung. Hier fällt der Effekt erheblich geringer aus, da die von den d-Bindungen hervorgerufene Zugspannung fehlt. Die Tatsache, daß die Au(111)-Oberfläche dennoch rekonstruiert, ist auf das Fehlen gerichteter Bindungen zurückzuführen. Aus diesem Grunde ist die oberste Lage vom Substrat beinahe entkoppelt und vermag die verbleibende Zugspannung durch Einbau zusätzlicher Atome zu verringern [Needs et al. (1991)]. Der Pt(111)-Oberfläche ist dies trotz doppelt so großer Zugspannung wegen der kovalenten d-Bindungen nicht möglich.

An den (110)-Flächen führen die geschilderten Effekte, vor allem die Verarmung an sp-Elektronen in der äußersten Lage, zu einer Destabilisierung der obersten Atomreihen. Die Verarmung der sp-Elektronen wird noch durch den Smoluchowski-Effekt (laterale Glättung des Ladungsdichteprofiles zur Verringerung der kinetischen Energie) [Smoluchowski (1941)] verstärkt. Daraus ergibt sich die Tendenz, (111)-Mikrofacetten auszubilden, wie es in den beobachteten Rekonstruktionen von Au(110) [Moritz und Wolf (1985)] und Pt(110) in Form einer (1×2)-mr-Rekonstruktion tatsächlich geschieht.

Schließlich bleibt noch zu erklären, warum die Tendenz zur Rekonstruktion in den 3d- und 4d-Metallen geringer ist als in den 5d-Metallen. In den schweren 5d-Metallen kommt es auf Grund der weniger effektiven Abschirmung der

Rumpfelektronen [Heine und Marks (1986)] und auf Grund von relativistischen Effekten (Kontraktion der inneren s-Schalen durch relativistische Massenzunahme) zu einer Kontraktion der 6s-Schale im Verhältnis zur 5d-Schale. Außerdem bewirkt die Spin-Bahn-Kopplung eine relativ starke sd-Hybridisierung, was den Radius der Schalen weiter angleicht. Somit sind die 3d- und 4d-Schalen im Verhältnis zu den 4s- und 5s-Valenzelektronen kompakter. Der Bindungsabstand in den 3d- und 4d-Metallen ist daher weniger durch die d-d-Repulsion bestimmt und liegt näher an dem von den sp-Elektronen vorgegebenen Gleichgewicht. Die sp-Elektronendichte liegt auch hier an der Oberfläche unterhalb des Idealwertes. Ein Blick auf die Kurve der Bindungsenergien als Funktion der quasifreien Elektronendichte (Abb. 8b) [Nørskov (1990)] zeigt aber, daß in diesem Fall die rücktreibende Kraft $\frac{dE_{\text{coh}}}{dn}$ und damit die Tendenz zur Rekonstruktion geringer ist. Der unterschiedliche Charakter der d-Schalen in den 3d- und 4d-Metallen einerseits und den 5d-Metallen andererseits wird auch von Ho und Bohnen als Ursache der stärkeren Neigung zur Rekonstruktion in den 5d-Metallen angeführt [Ho und Bohnen (1987)].

„Embedded atom method“-Rechnungen Ein mehr phänomenologischer Zugang zur Rekonstruktion ergibt sich aus „embedded atom method“-Rechnungen. Die Methode kann, wie in den vorigen Kapiteln bereits erwähnt, zur Berechnung von Oberflächenenergien verwendet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgelistet. Die EAM-Methode ist eine numerische Methode zur Berechnung von Gesamtenergien E_{tot} eines Systems.

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + 1/2 \sum_{ij, i \neq j} \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (11)$$

Die Gesamtenergie setzt sich aus zwei Termen zusammen. Der erste Beitrag repräsentiert die „Einbettungsenergie“ $F_i(\rho_i)$, also diejenige Energie, die aufgebracht werden muß, um ein Atom in die lokale Elektronendichte ρ_i der umgebenden Atome einzubringen. Der zweite Beitrag berücksichtigt die paarweise Wechselwirkung, zwischen den Atomrümpfen i und j . Die Distanz zwischen den Atomrümpfen sei R_{ij} . Die Rechnungen ergeben für die hier aufgeführten Elemente (Tab. 1), daß die mr-Rekonstruktion energetisch stärker bevorzugt wird, wenn man von leichten zu schwereren Elementen geht. Für Nickel und Kupfer ist die nicht-rekonstruierte Oberfläche energetisch günstiger, während für Silber und Palladium beide Konfigurationen ungefähr die gleiche Energie besitzen. Gold und Platin schließlich bevorzugen energetisch die mr-Rekonstruktion.

Um den physikalisch Hintergrund für dieses Verhalten besser verstehen zu können, kann die EAM-Energie in eine Taylorreihe nach effektiven Zwei-, Drei- und Mehrteilchen-Wechselwirkungspotentialen entwickelt werden.

$$E_{\text{tot}} \approx E_0 + E_{\text{Zweiteilchen-WW}} + E_{\text{Dreiteilchen-WW}} \quad (12)$$

Der Hauptbeitrag zur Energie wird durch die attraktive Paarwechselwirkung der nächsten Nachbarn (nn) bestimmt. Die nn-Anzahl pro Fläche ist auf der (1×2)- und der (1×1)-Oberfläche gleich. Die freie Oberflächenenergie für beide Konfigurationen sollte daher sehr ähnlich sein. Die Terme nächsthöherer

	μ	K	E	K Ω	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12} - C_{44}$
	10^{11} N/m^2	N/m^2		10^5 N		10^{11} N/m^2		
Cu	0,460	1,397	1,26	9,91	1,6839	1,2142	0,7539	0,4603
Ag	0,294	1,027	0,805	10,58	1,2399	0,9367	0,4612	0,4755
Au	0,281	1,766	0,794	18,01	1,9250	1,6300	0,4240	1,2060
Ni	0,765	1,90	1,97	12,54	2,5080	1,5000	1,2350	0,2650
Pd	0,521	1,844	1,26	16,36	2,2710	1,7604	0,7173	1,0431
Pt	0,622	2,838	1,74	25,90	3,4670	2,5070	0,7650	1,7420

Tabelle 2: Elastizitätskoeffizienten für polykristalline Metalle:

μ :=Schubmodul; K:=Kompressionsmodul; E:=Young'scher Modul; K Ω :=Kompressionsmodul \times Atomdichte.

Elastische Konstanten für kubische Kristalle: C_{ij} ; $C_{12} - C_{44}$:=die Cauchy-Diskrepanz [Sengupta (1988), Simmons und Wang (1971)].

Ordnung sind die Paarwechselwirkung mit den übernächsten Nachbarn (nnn) und die nn-Dreiteilchen-Wechselwirkung. Die nnn-Paarwechselwirkung ist in der Näherung ebenfalls attraktiv. Da die Atome der unrekonstruierten Oberfläche mehr übernächste Nachbarn besitzen als die der mr-rekonstruierten, bevorzugt die attraktive Paarwechselwirkung die nicht-rekonstruierte Oberfläche. Die nn-Dreiteilchen-Wechselwirkung ist der erste repulsive Beitrag. Da die nn-Zahl, die für eine solche Wechselwirkung zur Verfügung stehen, auf der rekonstruierten Oberfläche kleiner ist, als auf der unrekonstruierten, favorisiert dieser Beitrag die mr-Rekonstruktion. Die Konkurrenz zwischen der nnn-Zweiteilchen-Wechselwirkung und der abstoßenden nn-Dreiteilchen-Wechselwirkung entscheidet nach Foiles über Rekonstruktion oder Nicht-Rekonstruktion. Terme höherer Ordnung liefern um eine Größenordnung kleinere Beiträge.

In der Arbeit von Foiles [Foiles et al. (1986)] wird darauf hingewiesen, daß ein Zusammenhang zwischen der Stärke der nn-Dreiteilchen-Wechselwirkung und den elastischen Konstanten für einen kubischen Kristall besteht. Die elastischen Konstanten von Gold und Platin unterscheiden sich von denen der restlichen hier betrachteten Metalle. Die Cauchy-Diskrepanz ($C_{12} - C_{44} \neq 0$) [Flügge (1955)] von Gold und Platin ist wesentlich größer als für die Vergleichsmaterialien. Die experimentell ermittelten elastischen Konstanten [Simmons und Wang (1971)] ergeben für Gold und Platin die Werte $1,2060 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ und $1,7420 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$. Die Werte sind größer als die für Nickel,

Palladium, Kupfer und Silber (Tab. 2). Eine größere Cauchy-Diskrepanz läßt auf eine stärkere Mehr-Teilchen-Wechselwirkung bei Gold und Platin schließen. Die beiden elastischen Konstanten C_{12} und C_{44} sind nur dann identisch, wenn ausschließlich Zweiteilchen-Wechselwirkungen in einem Festkörper vorherrschen. Je größer die Differenz der beiden Konstanten ist, desto stärker ist der Einfluß von Mehrteilchenwechselwirkungen. Überschreitet diese Mehrteilchenwechselwirkung eine gewisse Stärke, wird die mr-Rekonstruktion auf der (110)-Oberfläche bevorzugt.

Die freie Defektenergie Schließlich läßt sich die Rekonstruktion aus der Betrachtung der freien Defektenergie herleiten. Ein qualitatives Argument, das die erhöhte Oberflächenverspannung (surface stress, Kap. 3.2) von Gold und Platin gegenüber den restlichen Metallen als Ursache für eine mögliche Rekonstruktion begründen soll, gibt Dodson [*Dodson (1988)*] an. Er beschreibt eine starke Korrelation zwischen der freien Energie eines Defekts und dem Produkt aus Kompressionsmodul K und Atomvolumen Ω [*Varotsos und Alexopoulos (1986)*]. Betrachtet man die Oberfläche als massiven Defekt, kann man erwarten, daß das Ausmaß der Relaxation, das nötig ist, um ein Minimum der freien Energie zu erreichen, mit wachsendem $K\Omega$ zunimmt. Materialien mit einem großen $K\Omega$ sollten demnach eine stärkere Oberflächenverspannung aufweisen. Gold und Platin haben höhere Werte $K\Omega$ als die Vergleichsmaterialien (Tab. 2). Diese qualitative Betrachtung stimmt mit den Rechnungen von Dodson für die (100)- und (111)-Oberfläche überein [*Dodson (1988)*].

Der Mechanismus der Rekonstruktion auf den niedrigindizierten Flächen von Gold und Platin ist noch nicht im Detail verstanden. Alle vorherigen qualitativen Modelle und die EAM-Rechnungen liefern keine Erklärung, weshalb eine (1×2) -mr-Rekonstruktion und keine höheren $(1 \times n)$ -mr-Rekonstruktionen ausgebildet werden. Platin und Gold nehmen auf Grund ihrer Bindungsverhältnisse im Volumenkristall bei Erzeugung einer Oberfläche eine besondere Stellung ein, die dazu führt, daß mit Ausnahme der Pt(111)-Oberfläche alle niedrigindizierten Oberflächen rekonstruieren.

Bei Betrachtung der möglichen Rekonstruktionen genügt es nicht die freien Oberflächenenergien idealer volumenterminierter Oberflächen zu vergleichen, also etwa die der (110)-Oberfläche im Verhältnis zur (111)-Oberfläche. Vielmehr muß man berücksichtigen, daß die Relaxation der Oberfläche unter dem Einfluß der Oberflächenverspannung (surface stress, siehe Kap. 3.2) einen wesentlichen Beitrag zur freien Energie realer Oberflächen leistet. Die Entstehung der Oberflächenverspannung und ihre Konsequenzen für die Morphologie der Oberfläche werden im folgenden Kapitel diskutiert.

3.2 Oberflächenverspannung

Untersuchungen zur Kapillarität führten bereits sehr früh zu zwei unterschiedlichen theoretischen Konzepten, dem Konzept der Oberflächenspannung und dem der freien Oberflächenenergie. Nach Millington [Millington (1945)] wurde das Konzept der Oberflächenspannung von Cabeo im Jahre 1629 eingeführt [Cabeo (1629)] und 1751 von Segner ausgearbeitet [Segner (1751)]. Theorien, die die Oberflächenspannung durch molekulare Kräfte erklären, wurden von Young, Laplace, Brown und Prandl weiterentwickelt [Young (1805), Laplace (1806), Brown (1947), Prandtl (1947)]. Das Konzept der Oberflächenenergie hingegen entwarf Gauß 1830 [Gauß(1830)]. 1869 zeigte Dupré für einkomponentige Flüssigkeiten, daß Oberflächenspannung und Oberflächenenergie numerisch gleich sind [Dupré (1869)]. Auf Grund dieser Tatsache kam es zu der irrigen Annahme, daß beide identisch wären. Doch bereits Gibbs hatte 1876 [Gibbs (1876)] verdeutlicht, daß die beiden Größen für einen Festkörper nicht identisch sind und daß die Oberflächenspannung einer Kristalloberfläche richtungsabhängig ist. Zur Vermeidung von Verwechslungen wird in Analogie zum Englischen in dieser Arbeit der Begriff der Oberflächenspannung (surface tension) nicht verwendet. Statt dessen werden die Begriffe der „freien Oberflächenenergie“ (surface free energy) und der „Oberflächenverspannung“ (surface stress) gebraucht.

3.2.1 Oberflächenverspannung im Kontinuumsmodell

Der Einfluß von Oberflächenverspannungen auf die Morphologie und Zusammensetzung der Oberfläche erregte in den letzten Jahren verstärktes Interesse [Cammarata (1994)]. Eine Definition der Oberflächenverspannung leitete Gibbs aus thermodynamischen Überlegungen ab [Gibbs (1876)]. Die zentrale Größe der Theorie ist die freie Oberflächenenergie γ , d.h., die Arbeit pro Einheitsfläche, die aufgebracht werden muß, um eine neue Oberfläche reversibel zu erzeugen. Im Gegensatz zu Flüssigkeitsoberflächen, deren Verhalten mit diesem Parameter beschrieben werden kann, kommt bei Festkörpern eine weitere Größe, die Oberflächenverspannung σ_{ij} hinzu (die Indizes i und j kennzeichnen Richtungen in der Ebene). σ_{ij} ist die Arbeit pro Einheitsfläche, die zur elastischen Dehnung der Oberfläche nötig ist [Zangwill (1988)]. Eine Beziehung zwischen Oberflächenenergie und Oberflächenverspannung hat Shuttleworth durch Betrachtung zweier reversibler Wege, wie sie in Abb. 10 dargestellt sind, abgeleitet [Shuttleworth (1950)].

Ein Festkörper kann einerseits gespalten und dann verspannt (w_1, w_2) oder andererseits zuerst verspannt und dann gespalten werden (w_4, w_3). Die aufgebrauchte Arbeit muß für beide Wege die gleiche sein.

$$w_2 - w_4 = w_3 - w_1 \quad (13)$$

Im ersten Schritt ist $w_1 = 2\gamma_0 A_0$ wobei γ_0 die freie Energie zur Erzeugung zweier nicht verspannter Oberflächen A_0 ist. $w_3 = 2\gamma(\epsilon_{ij})A(\epsilon_{ij})$ ist die Arbeit, die zur Erzeugung zweier verspannter Oberflächen $A(\epsilon_{ij})$ mit der Oberflächenenergie $\gamma(\epsilon_{ij})$ nötig ist. ϵ_{ij} ist der Verzerrungstensor in der Oberfläche aus der Elastizitätstheorie des Kontinuums in Festkörpern [Landau und Lifschitz (1991)].

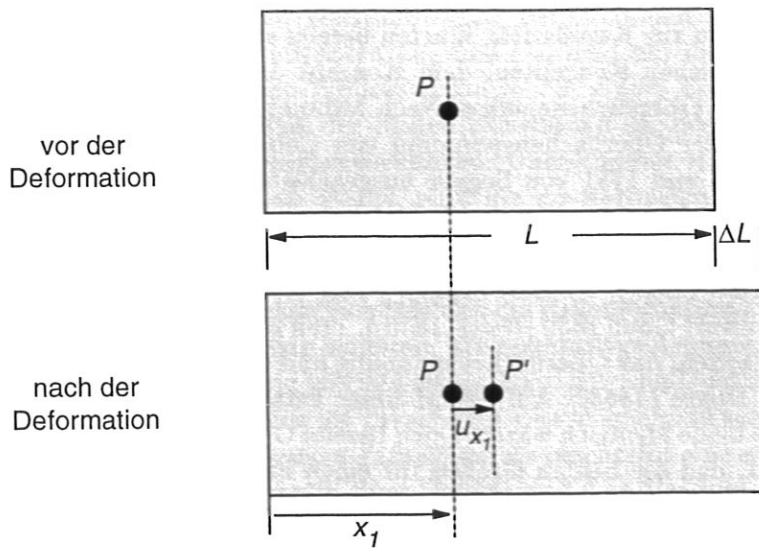


Abbildung 9: Schema zur Definition des Verschiebungsvektors an Hand einer homogene Deformation eines Körpers in x -Richtung. u_{x_1} ist eine Komponente des Verschiebungsvektors \vec{u} .

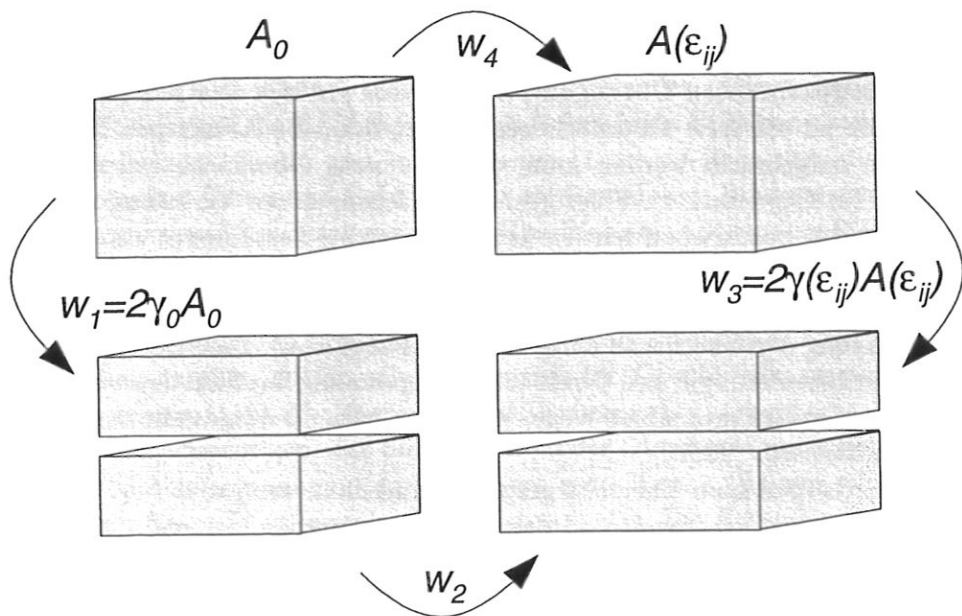


Abbildung 10: Schema zur Herleitung der Beziehung zwischen Oberflächenenergie und Oberflächenverspannung. γ_0 und A_0 sind die Oberflächenenergie und die Fläche des unverspannten Festkörpers; $\gamma(\epsilon_{ij})$ und $A(\epsilon_{ij})$ sind die Oberflächenenergie und die Fläche des verspannten Festkörpers.

In Abb. 9 ist am Beispiel einer linearen Deformation eines Festkörpers die x_1 -Komponente des Verschiebungsvektor \vec{u} in Abhängigkeit der Deformation dargestellt. Der Verzerrungstensor ϵ_{ij} ist als ein symmetrischer Tensor

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (14)$$

definiert und kann als infinitesimale relative Lageänderung eines Elements im Festkörper in Abhängigkeit der Position verstanden werden. Dies entspricht bei einer linearen Deformation wie in Abb. 9 der relativen Längenänderung $\Delta L/L$.

Die Beziehung $w_3 - w_1$ ergibt sich zu:

$$w_3 - w_1 = 2\gamma(\epsilon_{ij})A(\epsilon_{ij}) - 2\gamma_0 A_0 \quad (15)$$

w_2 ist die Arbeit, die zur Verspannung des Gesamtvolumens und der zwei neuen entstandenen Oberflächen notwendig ist, während w_4 der Arbeit zur Verspannung des Gesamtvolumens entspricht. Die Differenz $w_4 - w_2$ ist daher die Arbeit, die aufgebracht werden muß, die beiden Spaltflächen von A_0 nach $A(\epsilon_{ij})$ elastisch zu dehnen. Das entspricht der Arbeit, die gegen die Oberflächenverspannung aufgebracht werden muß.

$$w_2 - w_4 = 2 \int A \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \quad (16)$$

Summiert wird über doppelt auftretende Indizes. Gl. 15 und Gl. 16 eingesetzt in Gl. 13 ergibt:

$$\int A \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = \gamma_0 A_0 - \gamma(\epsilon_{ij})A(\epsilon_{ij}). \quad (17)$$

Infinitesimal ergibt sich die Änderung der freien Energie $d(\gamma A)$ zu:

$$d(\gamma A) = A \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}. \quad (18)$$

Mit $d(\gamma A) = \gamma dA + dA\gamma$ und $dA = A \delta_{ij} d\epsilon_{ij}$ (δ_{ij} :=Kroneckersymbol) kann die Oberflächenverspannung σ_{ij} als

$$\sigma_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (19)$$

geschrieben werden. Im Gegensatz zur freien Oberflächenenergie, einem Skalar, ist die Oberflächenverspannung ein Tensor 2. Stufe. Besitzt die Oberfläche dreifache oder höhere Rotationssymmetrie, so ist die Oberflächenverspannung isotrop und kann als Skalar dargestellt werden. Schreibt man die Gl. 19 in

$$\sigma - \gamma = \frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon} \quad (20)$$

um, erkennt man, daß die Differenz zwischen Oberflächenverspannung und Oberflächenenergie gleich der Änderung der Oberflächenenergie pro Flächeneinheit bei Änderung der Verzerrung in der Oberfläche ist.

Im Fall von Flüssigkeiten gilt $\sigma = \gamma$. Wird eine Flüssigkeitsoberfläche hinreichend langsam gedehnt, so bilden Atome oder Moleküle aus dem Inneren der

Flüssigkeit eine neue Oberfläche, die im Gleichgewicht mit der ursprünglichen Oberflächenstruktur identisch ist. γ bleibt konstant und damit wird $\partial\gamma/\partial\epsilon = 0$. Es gibt keinen Unterschied zwischen dem Dehnen der Oberfläche und dem Formen einer neuen Oberfläche. Aus dieser Tatsache rührt die Verwirrung bei der Verwendung des Begriffs „Oberflächenspannung“ her, der sowohl für die freie Oberflächenenergie als auch für die Oberflächenverspannung verwendet wird. In Gl. 19 gilt folgende Vorzeichenkonvention: die Oberflächenverspannung ist positiv definiert, wenn die Oberflächenatome die Tendenz zeigen, ihren Gitterabstand zu verkürzen. Die Oberfläche steht dann unter Zugspannung. Ein negatives Vorzeichen bedeutet Druckspannung.

3.2.2 Oberflächenverspannung im realen Kristall

Der physikalische Ursprung der Oberflächenverspannung liegt in der Reduzierung der Zahl der Nachbaratome durch das Erzeugen der Oberfläche. Die Veränderung der Koordinationszahl der Oberflächenatome modifiziert ihre Bindungsverhältnisse und damit ihre Gleichgewichts-Gitterkonstante. Dadurch entsteht eine Kraft an der Oberfläche, die die Bindungsabstände an der Oberfläche zu ändern sucht. Die Kraft wird durch das Vorhandensein des Volumenkrystals, der die Oberflächenatome in ihrer ursprünglichen Position festzuhalten trachtet, kompensiert. In der Ebene parallel zur Oberfläche wirkt die Gegenkraft des Volumenkrystals, während senkrecht zur Oberfläche die Atome frei relaxieren können.

Als anschauliches Beispiel sei das folgende einfache mechanische Modell von Shaler angeführt [Shaler (1953)]. In einem hypothetischen Kristall werden die Atome zusammengepreßt, so daß sie sich auf kurze Distanzen abstoßen und auf

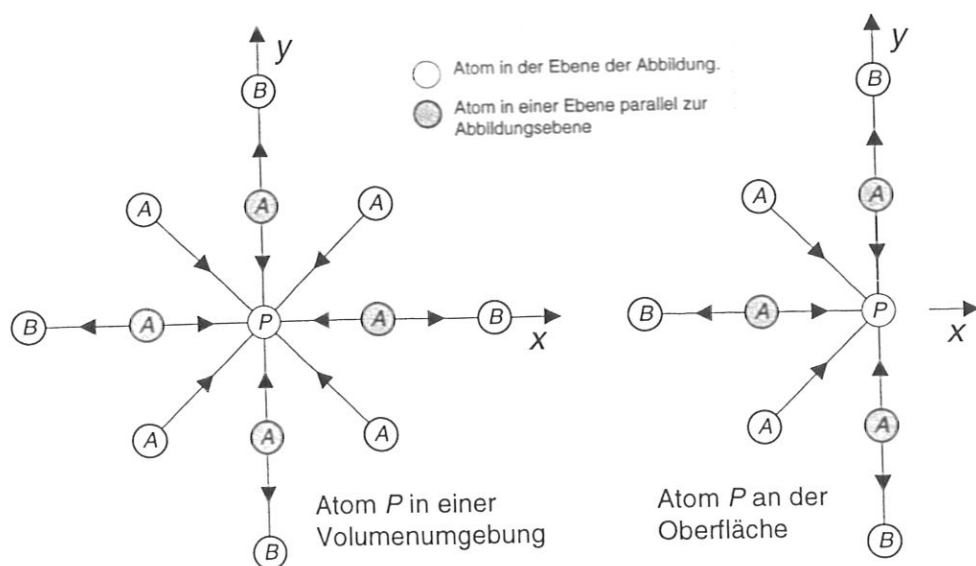


Abbildung 11: Änderung der atomaren Umgebung an der Oberfläche führt zu Oberflächenverspannung. A: nächste Nachbarn zu P, B: übernächste Nachbarn zu P. Die Koordinaten x , y zeigen in $[100]$ - und $[010]$ -Richtung.

weitere Entfernungen anziehen. Als Beispiel betrachte man ein Atom P , das in einem flächenzentrierten kubischen Kristall eingebettet ist. Berücksichtigt man nur nächste und übernächste Nachbarwechselwirkungen, ergibt sich aus Stabilitätsgründen, daß sich nächste Nachbarn abstoßen (Kraft a) und übernächste Nachbarn anziehen (Kraft b) (Abb. 11). Aus Gleichgewichtsgründen muß gelten

$$b = -2\sqrt{2}a \quad (21)$$

Schneidet man den Kristall in y -Richtung, so ändert sich die Kraft senkrecht zur neuentstandenen Oberfläche nicht, während die Kraft in y -Richtung

$$b + 3a \cos \frac{\pi}{4} = -\frac{\sqrt{2}}{2}a \quad (22)$$

beträgt. Da a eine repulsive Kraft ist, befindet sich die Oberfläche unter Zugspannung. Beim Erzeugen einer (110)-Fläche beträgt die erzeugte Zugspannung in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung $\sigma = -a$.

Tatsächlich stehen reale Metalloberflächen unter Zugspannung. Die Messung der Gitterkonstanten von kleinen Metallpartikeln [Solliard und Flueli (1985)], [Salomons et al. (1988)] ergibt kleinere Gitterkonstanten als für Volumenmaterialien. Da Oberflächenbindungen einen wesentlichen Beitrag zum Gleichgewichtsabstand von kleinen Teilchen leisten, läßt sich daraus auf eine energetisch günstigere, kürzere Bindungslänge an der Oberfläche schließen. Dodson und Batra zeigen in ihren Rechnungen ebenfalls eine Tendenz von Metalloberflächen zu kürzeren Bindungslängen [Dodson (1988), Batra et al. (1986)].

Eine Erklärung auf der Basis der Elektronentheorie wird von Needs und Godfrey gegeben [Needs und Godfrey (1987)]. Als Ursache für die Oberflächenverspannung sehen sie die Änderung der Elektronendichte an der Oberfläche an. Durch das Vorhandensein der Oberfläche wird die Elektronendichte erniedrigt. Die Elektronen können ins Vakuum auslappen. Die damit verbundene Verringerung der kinetischen Energie der Elektronen führt zu einer Abnahme des Gitterabstands im Gleichgewicht. Die geringere elektrostatische Abschirmung zwischen den Atomen erzeugt dagegen die Tendenz zu größeren Bindungslängen in der Oberfläche. Für Metalle zeigen die Rechnungen in Summe eine positive Oberflächenverspannung, d.h., die Oberflächen stehen unter Zugspannung (Kap. 3.1.2).

3.2.3 Modifikation der Oberfläche durch Oberflächenverspannung im Kontinuumsmodell

Im folgenden soll an einfachen Modellen gezeigt werden, daß die Oberflächenverspannung als Triebkraft für Modifikationen der Oberfläche wirken kann. In den hier verwendeten Modellen der Kontinuumstheorie der Elastizitätslehre soll eine elastisch verspannte Oberflächenschicht auf einem Volumenelement fixiert sein. Diese Schicht kann nun auf zwei Weisen relaxieren. Falls Massentransport verboten ist, kann sich eine periodische Welligkeit ausbilden, während bei erlaubtem Massentransport, eine Zerstückelung der Oberflächenschicht in Inseln möglich ist.

Relaxation durch Ausbildung von Wellenstrukturen Auf Grund der Kontinuumstheorie der Elastizitätslehre haben Andreussi und Gurtin die Instabilität einer Oberflächenschicht gegenüber Wellenbildung untersucht. Die Oberflächenverspannung wird in diesem Modell durch eine lineare Abhängigkeit von der Verzerrung ϵ angenähert [Andreussi und Gurtin (1977)].

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{d\sigma}{d\epsilon}\epsilon = \sigma_0 + \sigma'\epsilon \quad (23)$$

Unter der Annahme einfacher Randbedingungen zwischen dem Volumenmaterial und der Oberflächenschicht, nämlich daß im Gleichgewicht die Volumenverspannungs-Komponenten den Komponenten der Oberflächenverspannung die Waage halten, haben sie das zugehörige Gleichungssystem der Elastizitätstheorie gelöst. Als energetisch günstigste Lösung haben sie unter bestimmten Voraussetzungen (siehe unten) eine periodische Welligkeit der Oberflächenschicht gefunden. Für die Periodenlänge P einer durch die Oberflächenverspannung gewellten Oberfläche ergibt sich die Gleichung [Needs und Godfrey (1987)]:

$$P = \frac{2\pi(1-\eta^2)}{-\left(\frac{\mu}{\sigma} + \frac{\mu}{\sigma'}\right) \pm \left[\left(\frac{\mu}{\sigma} + \frac{\mu}{\sigma'}\right)^2 - \frac{4\mu^2}{\sigma\sigma'}(1-\eta^4)\right]^{1/2}} \quad (24)$$

μ ist der Schubmodul, ν die Poisson'sche Zahl des Volumenmaterials und $\eta = c_t/c_l$ das Verhältnis von transversaler zu longitudinaler Schallgeschwindigkeit (Anhang A.2). Positive Lösungen dieser Gleichung ergeben sich aus den Stabilitätskriterien der Elastizitätstheorie ($\mu > 0$, $0 \leq \nu \leq 1/2$) für zwei Fälle:

- $\sigma < 0$ und $\sigma' < 0 \Rightarrow 2$ Lösungen mit $P > 0$
- $\sigma < 0$ und $\sigma' > 0$ oder $\sigma > 0$ und $\sigma' < 0 \Rightarrow 1$ Lösung mit $P > 0$

Eine negative Oberflächenverspannung, d.h. Druckspannung oder aber Zugspannung und negatives σ' erlauben einen Gleichgewichtszustand, in dem die Welligkeit der Oberflächenschicht der energetisch günstigere Zustand ist.

Die gleichen Lösungen erhalten Needs und Mansfield durch Betrachtung von „soft phonons“ an der Oberfläche [Needs und Godfrey (1987)]. „Soft phonons“ können als eingefrorene Oberflächenschwingungen betrachtet werden und stellen Lösungen $k > 0$ der Wellengleichungen für $\omega \rightarrow 0$ dar.

Als ein numerisches Beispiel haben Dregia et al. die (110)-Flächen von Gold und Platin untersucht [Dregia et al. (1987)]. Sie berechneten mit Hilfe der „embedded atom method“ (Kap. 3.1.2) die Oberflächenverspannung und die Ableitung der Oberflächenverspannung nach der Verzerrung ϵ für die [001]-Richtung von Gold und Platin. Die gerechneten Werte sind in Tab. 3 dargestellt. Eingesetzt in Gl. 24 ergibt sich eine Periode von 5 Å für beide Metalle. Wie in Kap. 4.1 ausgeführt, bilden beide Oberflächen spontan eine (1×2)-mr-Rekonstruktion aus. Die Periode dieser mr-Rekonstruktion beträgt für beide Metalle ca. 8 Å. D.h. die Oberflächenverspannung stellt einen Mechanismus bereit, der als treibende Kraft für eine Rekonstruktion angesehen werden kann.

	Au	Pt
Oberflächenenergie (meV/Å ²)	61,0	109,4
σ (meV/Å ²)	55,4	91,0
σ' (meV/Å ²)	-386,9	-580,3
Periode P (gerechnet) (Å)	5	5
Periode P (experimentell) (Å)	8,16	7,92

Tabelle 3: Oberflächenenergie- und Oberflächenverspannungsparameter für Gold und Platin nach Dregia et al. [Dregia et al. (1987)].

Relaxation durch Inselbildung Wenn nun im Gegensatz zur oben besprochenen Theorie Massentransport in der Oberflächenschicht zugelassen wird, kann die verspannte Schicht durch Ausbildung von Inseln relaxieren. Experimentell konnte dieser Effekt bereits beobachtet werden. Beim epitaktischen Wachstum von Halbleiterschichten auf Siliziumsubstraten [Men et al. (1988), Jones et al. (1995)] hat sich gezeigt, daß einige verspannte Schichten metastabil gegen die Ausbildung von Fehlstellen, jedoch instabil gegen die Änderung der Oberflächenmorphologie, wie z.B. Inselbildung, sind. Tersoff und Tromp haben eine Näherung für die Energiebilanz bei Inselbildung aufgestellt [Tersoff und Tromp (1993)]. Sie beruht auf der Annahme, daß die Grenzschicht gegenüber dem Substrat eine Gitterfehlانpassung aufweist, die sich mit der Höhe der Insel nicht ändert. Im Fall von Germanium und Silizium hat man eine Gitterfehlانpassung von ca. 4% (Druckspannung). Zum Vergleich dazu errechnete Dodson für die (100)-Oberflächen von Gold und Platin eine Verzerrung von 8% (Zugspannung) [Dodson (1988)].

In dem Modell wird eine einfache Energiebilanz aufgestellt, die einerseits den Energiegewinn aus der Relaxation der Oberflächenverspannung und andererseits die Energie, die zum Massentransport nötig ist, aufrechnet. Der letztere Punkt bedeutet, daß die Energie zur Erzeugung von Inseln, die Stufenbildungsenergie E_s , aufgebracht werden muß, während man gleichzeitig Energie E_r durch die Relaxation der Oberflächenverspannung an den Stufen gewinnt. Durch die Ausbildung endlich großer Inseln haben die Atome in den Inseln die Möglichkeit, in der Ebene der Oberfläche ihre Gitterabstände zu relaxieren. Mit der Reduzierung der Oberflächenverspannung wird die freie Oberflächenenergie verringert. Man betrachtet rechteckige Inseln der Länge t , der Breite s und der Höhe h (Abb. 12). Die stufenbildenden Facetten schließen einen Winkel ϕ mit der Oberfläche ein. γ_s sei die Oberflächenenergie der Insel, γ_e die Energie der

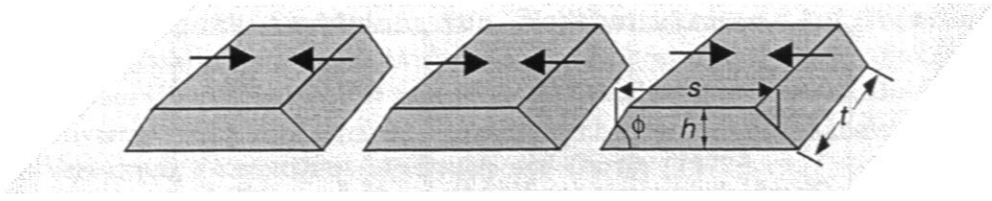


Abbildung 12: Relaxation der Oberflächenverspannung durch Bildung mesoskopischer Inseln.

Facette, die die Stufe bildet. Aus geometrischen Überlegungen erhält man die aufzubringende Energie für die Stufenbildung:

$$E_s = 2h \left(\gamma_e \frac{1}{\sin \phi} - \gamma_s \cot \phi \right) (s + t). \quad (25)$$

Der Energiegewinn durch Relaxation ergibt sich aus der Verschiebung, die innerhalb der Inseln auftritt, als Antwort auf die Kraft, die durch die intrinsische Oberflächenverspannung hervorgerufen wird, multipliziert mit dieser Kraft. Die Verschiebung wird mittels einer elastischen Greensfunktion berechnet, die von den elastischen Konstanten des Volumens abhängt [Alerhand et al. (1988)], da die Inseln auf dem Substrat fixiert sind. Als Lösung ergibt sich näherungsweise (zu den Näherungen vgl. Tersoff und Tromp [Tersoff und Tromp (1993)]):

$$E_r = 2\sigma^2 \frac{1-\nu}{2\pi\mu} \left(s \ln \frac{t}{Qh} + t \ln \frac{s}{Qh} \right). \quad (26)$$

$Q = e^{-1,5} \cot \phi$. Dabei wurde die Annahme $s \gg h$ und $t \gg h$ gemacht und die Energiebeiträge der Ecken vernachlässigt. Qh entspricht einer Abschneidelänge der durch die Oberflächenverspannung hervorgerufenen Verzerrung [Alerhand et al. (1988)]. Damit läßt sich die Energie pro Volumeneinheit schreiben als:

$$\frac{E}{V} = 2 \left(\gamma_e \frac{1}{\sin \phi} - \gamma_s \cot \phi \right) \left(\frac{1}{s} + \frac{1}{t} \right) - 2\sigma^2 \frac{1-\nu}{2\pi\mu h} \left(\frac{1}{t} \ln \frac{t}{Qh} + \frac{1}{s} \ln \frac{s}{Qh} \right), \quad (27)$$

oder nur für eine Richtung auf der Oberfläche [Tersoff und Tromp (1993)] betrachtet als

$$\frac{E}{V} = 2 \left(\gamma_e \frac{1}{\sin \phi} - \gamma_s \cot \phi \right) \frac{1}{s} - 2\sigma^2 \frac{1-\nu}{2\pi\mu h} \frac{1}{s} \ln \frac{s}{Qh}. \quad (28)$$

Aus der Betrachtung der Gl. 28 erkennt man, daß mit abnehmender Breite s der Inseln die Zahl der Inseln und damit die Stufenenergie stark ansteigt, während mit zunehmender Breite der Beitrag der Stufenbildung gegen Null geht, da nur mehr sehr wenige Inseln gebildet werden. Im Gegensatz dazu gewinnt man mehr Relaxationsenergie E_r durch Bildung vieler Inseln, wogegen bei nur wenigen Inseln wenige Atome am Inselrand in der Lage sind, eine energetisch günstigere Position einzunehmen. Die Gesamtenergiedichte wird im Fall genügend breiter Inseln in jedem Falle negativ und hat ein Minimum bei einer endlichen Inselbreite. D.h., jede verspannte Oberfläche ist instabil gegenüber der Ausbildung

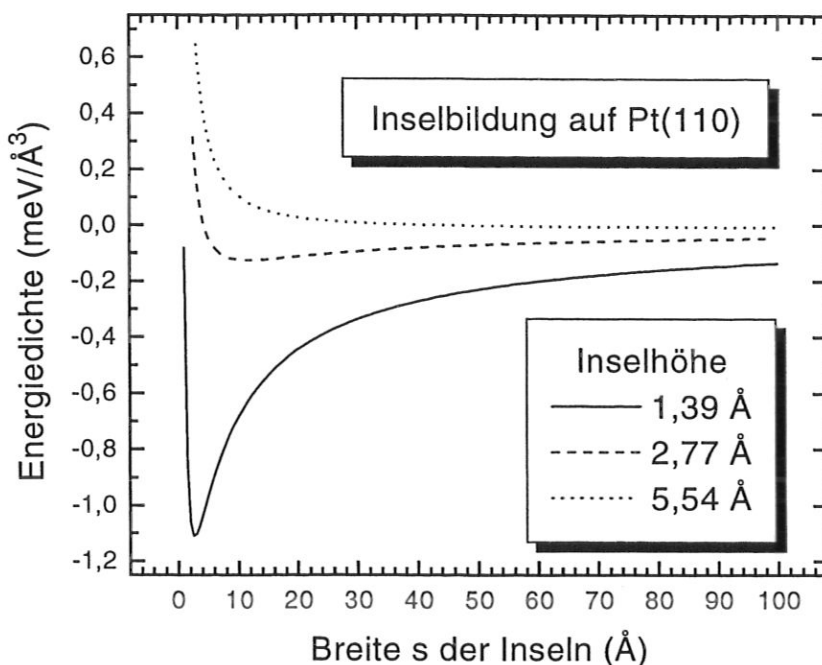


Abbildung 13: *Energiegewinn durch Inselbildung zur Relaxierung der Oberflächenverspannung auf Pt(110).*

von Inseln. Sollte jedoch die Stufenbildungsenergie E_s sehr groß sein im Vergleich zur Oberflächenverspannung, wird auf realen Oberflächen die Inselgröße entweder durch die Kinetik oder durch die Fehlorientierung der realen Kristalloberfläche bestimmt.

Abb. 13 zeigt die Gesamtenergie aus Gl. 28 in Abhängigkeit von der Inselbreite s . Variiert wurde die Inselhöhe h . Zur Berechnung wurden die Werte für Pt(110) aus Tab. 2 und Tab. 3 verwendet. Die Stufen sollen aus (111)-Facetten gebildet werden und die Abscheidelänge Qh ist von der Größenordnung eines atomaren Abstandes. In dieser einfachen Betrachtung zeigt sich, daß die Oberfläche instabil gegenüber der Bildung von kleinen monoatomar hohen (1,35 Å) Inseln der Breite von 2,6 Å wäre (durchgezogene Linie in Abb. 13). Inseln, die sich aus mehreren Lagen zusammensetzen, sind in Abb. 13 ebenfalls eingetragen. Die Inselbreite, bei der ein energetisches Minimum erreicht wird, liegt mit zunehmender Inselhöhe bei größeren Breiten. Z.B. dreiatomare hohe Inseln haben eine Gleichgewichtsbreite von 113 Å.

Wenn die Oberflächenverspannung nur in der obersten Atomlage lokalisiert ist, dann müßte man erwarten, daß sich Strukturen mit 2,6 Å Breite bilden. Das ist für fcc(110)-Oberflächen kein realistisches Modell, da hier nächste Nachbarbindungen auch in der zweiten Lage gebrochen werden (Kap. 3.1.1). Vom Standpunkt der elektronischen Abschirmung ist ebenfalls zu erwarten, daß die durch die Oberfläche induzierte Störung über mehr als eine Atomlage in den Kristall hinein abfällt, da der Lagenabstand klein und die Packungsdichte in den einzelnen Lagen gering ist. Als allgemeinste Form der Rekonstruktion von

(110)-Oberflächen wird man also das Auftreten einer periodischen Welligkeit der Oberfläche, zusammen mit der Bildung regelmäßiger ausgedehnter Inseln in der Höhe mehrerer Atomlagen erwarten. Die Inseln erlauben die Relaxation derjenigen Restvorspannung, die durch Welligkeit nicht abgebaut werden kann.

Ergänzungen zum Kontinuumsmodell Beide Modell, die in diesem Kapitel besprochen wurden, zeigen, daß die Oberfläche instabil gegenüber Welligkeit, bzw. Inselbildung ist, falls die Oberfläche elastisch verspannt ist. Es stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen eine Oberfläche tatsächlich rekonstruiert.

Um für einen realen Kristall ein Kriterium für die Stabilität einer Oberfläche gegen Rekonstruktion abzuleiten, sind Überlegungen nötig, die über das Kontinuumsmodell hinausgehen. Needs und Mansfield haben zum Erstellen eines solchen Kriteriums folgende drei Beiträge zur freien Oberflächenenergie identifiziert [*Needs und Mansfield (1989)*].

- Die Änderung der Bindungslängen, um die Oberflächenverspannung zu relaxieren, führt zu einem Energiegewinn.
- Die Modifikation der Dichte der Atome in der Oberfläche auf Grund von Rekonstruktion resultiert aus einem Hin- und Abtransport von Atomen aus dem Volumenkristall an die Oberfläche. Die auftretende Änderung der Anzahl der Bindungen führt zu einer Änderung der freien Oberflächenenergie.
- Die Rekonstruktion kann die Bindung zwischen Substrat und Volumematerial modifizieren. Veränderte Bindungen modifizieren die freie Oberflächenenergie.

Eine Bilanz der drei Beiträge führt zu einem empirischen Kriterium, das die Tendenz von (100)- und (111)-Metallflächen zur Rekonstruktion oder Nicht-Rekonstruktion qualitativ richtig wiedergibt [*Cammarata (1992)*]. Für die in der vorliegenden Arbeit behandelten (110)-Flächen finden sich solche Berechnungen in der Literatur nicht.

Im folgenden Kapitel wird die saubere Pt(110)-Oberfläche bezüglich ihrer Morphologie, d.h. bezüglich Rekonstruktion und Inselbildung untersucht.

4 Die saubere Pt(110)-Oberfläche

Durch eine Vielzahl von Experimenten konnte in den letzten Jahren die Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche als (1×2) -mr-Rekonstruktion identifiziert werden. Dazu wurden strukturempfindliche Methoden wie Heliumstreuung [Lahee et al. (1983)], LEED-Intensitätsanalysen [Fery et al. (1988)], Ionenstreuung bei mittleren Energien [Fenter und Gustafsson (1988)], Röntgenbeugung bei streifendem Einfall [Robinson (1983)] und RTM-Messungen [Gritsch et al. (1991)] verwendet. Charakteristisch für die mr-Rekonstruktion sind die dicht gepackten Reihen, die in $[\bar{1}10]$ -Richtung laufen. Sie besitzen einen relativ großen Abstand von $7,84 \text{ \AA}$ in $[001]$ -Richtung, im Gegensatz zu $2,77 \text{ \AA}$ Distanz zwischen den Atomen entlang der Reihen. Wie bei den meisten Metallen relaxieren die obersten Atomlagen senkrecht zur Oberfläche durch Verkürzen der Bindungsabstände. Auf der Pt(110)-Oberfläche verringert sich der Abstand der obersten Lage zur darunterliegenden Schicht um ca. 20% von $1,4 \text{ \AA}$ auf $1,1 \text{ \AA}$ (Abb. 7). In Folge davon tritt eine horizontale Versetzung der zweiten Lage und ein „buckling“ der dritten Lage auf. Die Pfeile in Abb. 7 deuten die Verschiebungen der Atome aus der Volumengleichgewichtslage an [Fery et al. (1988)].

Die sehr unterschiedlichen Abstände zwischen den dicht gepackten Reihen und den Atomen innerhalb der Reihen hat zur Folge, daß in den vorliegenden RTM-Bildern die Reihen gut aufgelöst werden können, während die Atome in den Reihen nicht zu unterscheiden sind. Abb. 14 zeigt ein RTM-Bild der Pt(110)-Oberfläche in einem Ausschnitt von $192 \times 192 \text{ \AA}^2$. Der Abstand der Reihen in $[001]$ -Richtung beträgt $8,09 \pm 0,22 \text{ \AA}$ und stimmt mit dem im Volumen-

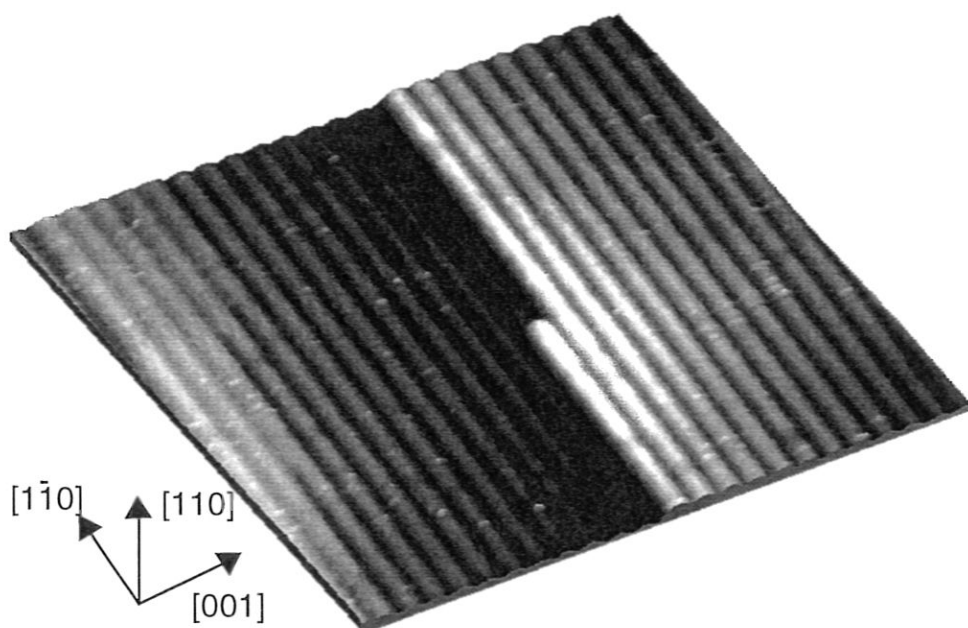


Abbildung 14: Die saubere Pt(110)-Oberfläche im RTM-Bild: $192 \times 192 \text{ \AA}^2$ ($U_t = 884 \text{ mV}$; $I_t = 0,20 \text{ nA}$).

kristall bestimmten Wert von $7,84 \text{ \AA}$ gut überein [Ashcroft und Mermin (1976)]. Eine monoatomare Stufe entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit Kink ist in der Mitte von Abb. 14 zu erkennen. Die Höhe der monoatomaren Stufe betrug in den RTM-Messungen $1,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$.

4.1 Ergebnisse

Die Struktur der Pt(110)-Oberfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit systematisch über mehrere Größenordnungen untersucht. Ausgehend von einer atomaren Skala wurden immer größere Bereiche bis hin zu makroskopischen Ausschnitten von einigen μm^2 aufgenommen. Abb. 15 zeigt fünf Bilder, die Ergebnisse der Messungen in verschiedenen Größenbereichen repräsentieren. Die Präparation der (1×2) -mr-Rekonstruktion erfolgte, wie in Kap. 2.1.2 beschrieben. Die Präparationsbedingungen wurden bezüglich Zerstäubungsenergie der Argonionen (500 – 1000 eV), Ausheiltemperatur (800 – 1000 K) und Ausheilzeit (0 – 20 min bei 1000 K) variiert, um die optimale mr-Rekonstruktion zu erzielen. Die mesoskopischen (ca. 1000 Å Ausdehnung) und makroskopischen (ca. 10 μm Ausdehnung) Strukturen der Oberfläche zeigten sich dabei erstaunlich stabil gegenüber den Änderungen der oben erwähnten Parameter.

Auf der (110)-Oberfläche der fcc-Kristalle sind zwei Kristallachsen besonders ausgezeichnet: die $[1\bar{1}0]$ -Richtung und die $[001]$ -Richtung. Alle Stufen auf diesen Oberflächen setzen sich aus Elementen entlang der beiden Achsen zusammen. Charakteristisch für die Morphologie der Oberfläche ist die Anisotropie der erkennbaren Strukturen auf mikroskopischer und mesoskopischer Größenskala. Entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist die Ausdehnung der Strukturen um ein Vielfaches größer als in $[001]$ -Richtung. Auf mesoskopischer Skala sind langgezogene Inseln in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, wie sie in Abb. 15c zu sehen sind, dominierend. Die Länge der Inseln beträgt zwischen 5000 Å und 10000 Å und ist nicht scharf definiert. In $[001]$ -Richtung hingegen sind die Inseln periodisch angeordnet. Die Periodenlänge beträgt 1483 ± 70 Å. In einem größeren Ausschnitt von $7,5 \times 7,5 \mu\text{m}^2$ (Abb. 15d) bilden die Inseln ein regelmäßiges Streifenrelief. Lokal fluktuiert der Abstand der Inseln etwas, aber über jeweils ca. 10 Inseln gemittelt läßt sich der angegebene Abstand von 1483 Å gut reproduzieren.

Unabhängig von dieser Anisotropie bezüglich der beiden Achsen bestimmen unregelmäßig angeordnete Hügel und Mulden die Oberflächenstruktur auf einer Größenskala von 5 μm bis 10 μm (makroskopische Struktur). Die Welligkeit verursacht einen mittleren Höhenunterschied von ca. 50 Å. Dies entspricht einer Fehlorientierung der Oberfläche bzgl. der idealen (110)-Oberfläche von $0,06 \pm 0,03^\circ$. Das mesoskopische Inselrelief setzt sich in den Hügeln und Mulden fort. Lediglich aus Gründen der Darstellung wurde die Grauskala in Abb. 15d so gewählt, daß in den Mulden die Inselstruktur zu verschwinden scheint. Inseln, die am Abhang eines Hügels entlanglaufen, sind talseitig höher (mehrere atomare Stufen) als bergseitig (Abb. 16). In $[1\bar{1}0]$ -Richtung entspricht die Länge der Inseln dem charakteristischen Abstand der makroskopischen Hügelstruktur. Wie in $[001]$ -Richtung wird durch die Höhe des Inselrandes der Höhenunterschied der makroskopischen Hügelstruktur ausgeglichen.

Die Form der Inseln ist aus Abb. 15c und Abb. 16 zu ersehen. Die oberste Terrasse der Inseln hat eine maximale Breite von 267 ± 29 Å und ist mehrere 1000 Å lang. Den Inselrand bilden monoatomare Stufen (Abb. 15e), die durch kleine Terrassen von einigen 10 Å bis 100 Å Breite voneinander getrennt sind. Auf keinem der aufgenommenen Bilder konnte eine mehratomare Stufe gefunden werden. Die Anzahl der Stufen, die die Inselränder bilden, ist auf Grund

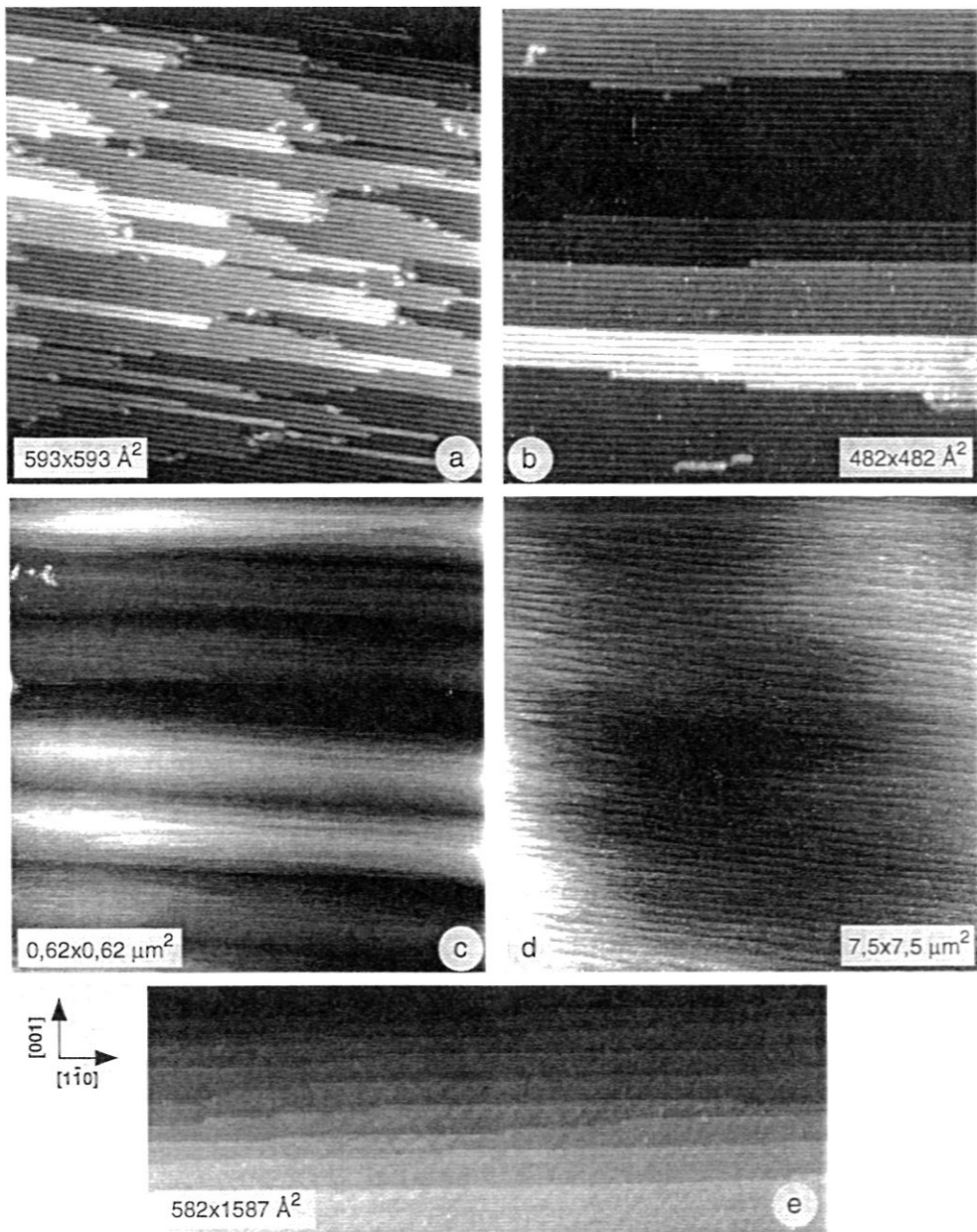


Abbildung 15: RTM-Bilder der sauberen Pt(110)-Oberfläche:
 a: Struktur der $[001]$ -Stufen ($U_t = -500$ mV; $I_t = -0,18$ nA);
 b: Struktur der $[1\bar{1}0]$ -Stufen ($U_t = 884$ mV; $I_t = 0,20$ nA);
 c: Form der Inseln ($U_t = 888$ mV; $I_t = 0,28$ nA);
 d: Periodizität der Inseln ($U_t = 372$ mV; $I_t = 0,22$ nA);
 e: Inselrand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ($U_t = 1487$ mV; $I_t = 0,20$ nA).

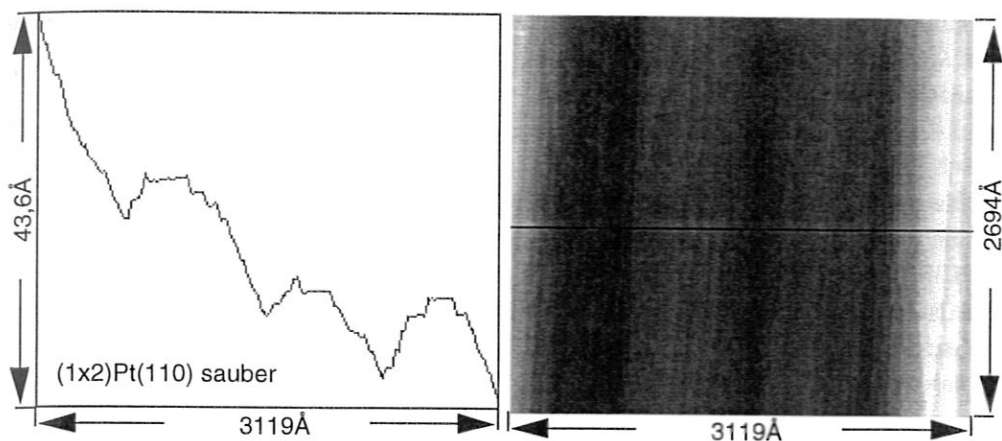


Abbildung 16: *Linienprofil in [001]-Richtung der mesoskopischen Inseln auf Pt(110) aus dem RTM-Bild links. Die schwarze Linie gibt den Ort im RTM-Bild an, an dem das Linienprofil aufgenommen wurde.*

Strukturen der Pt(110)-(1×2)-Oberfläche	Dimensionen
Abstand der atomaren Reihen in [001]-Richtung	$8,09 \pm 0,22 \text{ \AA}$
Periodizität der langen Inseln in [001]-Richtung	$1483 \pm 70 \text{ \AA}$
Höhe der Inseln	$7 \pm 5 \text{ ML}$
Breite der obersten Terrasse	$267 \pm 29 \text{ \AA}$
Abstand der monoatomaren $[1\bar{1}0]$ -Stufen	$10 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$
Anstiegswinkel der Inselböschung (Φ)	$3,3 \pm 1,3^\circ$
Länge der obersten Terrasse	$5000 \text{ \AA} - 10000 \text{ \AA}$

Tabelle 4: *Dimensionen von Strukturen der (1×2)-mr-rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche*

der makroskopischen Welligkeit lokal sehr verschieden. Ein solcher Inselrand setzt sich im Mittel aus 7 ± 5 monoatomaren Stufen zusammen, wenn man die makroskopische Welligkeit berücksichtigt (Kap. 4.2.2). Der Winkel ϕ , den der Rand der Insel mit der Ebene der Oberfläche einschließt (Abb. 12), beträgt im Mittel $3,3 \pm 1,3^\circ$.

Besonders deutlich tritt die Anisotropie der (110)-Oberfläche im Stufenverlauf zu Tage. Die Stufen entlang der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung laufen über einen Bereich von 100 \AA bis einige 100 \AA frei von Kinken, wie man in Abb. 15b sehen kann. Diese sehr langen, geraden Stufen stehen im Gegensatz zu den ausgefransten, zickzackförmigen Stufen entlang der $[001]$ -Richtung (Abb. 15a). Die Stufen sind von sehr vielen Kinken unterbrochen und ein oder zwei monoatomare Abstände lang.

Die bisher aufgeführten Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die mikroskopischen Strukturen und die Anisotropie der Stufen wurden auf Au(110) und Pt(110) von Gritsch et al. [Gritsch et al. (1991)] und Gimzewski et al. [Gimzewski et al. (1992)] mit Rastertunnelmikroskopie bereits beobachtet. Auf Grund von Streudaten thermischer Heliumatome geben Krzyzowski et al. eine maximale Terrassenbreite von 130 \AA an [Krzyzowski et al. (1994)].

4.2 Diskussion

4.2.1 Die mikroskopische Struktur

Um die auftretenden Strukturen erklären zu können, müssen die Eigenschaften der (1×2) -mr-Rekonstruktion der fcc(110)-Oberflächen genauer betrachtet werden. Auf einer unrekonstruierten (110)-Unterlage kann die mr-Rekonstruktion auf zwei verschiedene Weisen angeordnet werden. Die beiden Domänen unterscheiden sich um einen Gitterabstand a in $[001]$ -Richtung und können Domänengrenzen entlang der $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtung bilden (Abb. 17). Die experimentell gefundenen Domänengrenzen, wie z.B. in Abb. 19 zu sehen, sind solche entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Abb. 17a). Eine $[001]$ -Domänengrenze (Abb. 17b) konnte auf den RTM-Bildern nicht beobachtet werden. Gimzewski et al. beobachteten bei Untersuchungen des zeitlichen Verhaltens der Au(110)-Oberfläche diesen Typ von Domänengrenzen. Die Domänenwände waren zeitlich instabil und zeigten eine hohe Mobilität.

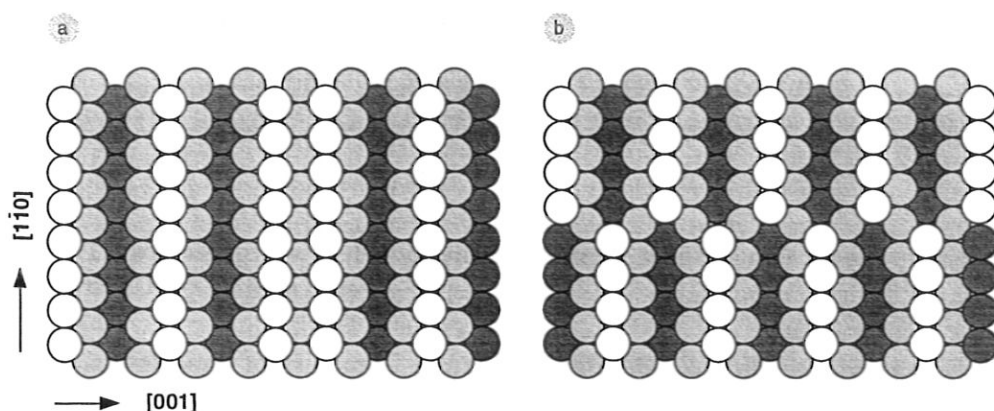


Abbildung 17: Kugelmodell der Domänengrenzen auf (1×2) -mr-rekonstruierten (110)-Oberfläche. a: Domänengrenze entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, b: Domänengrenze entlang der $[001]$ -Richtung

In Abb. 18 sind sechs verschiedene Möglichkeiten dargestellt, eine Phasenlagenänderung

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{\Delta a}{2a} \quad (29)$$

zweier benachbarter Rekonstruktions-Domänen zu erreichen. Die Abb. 18a, b, e und f zeigen vier Varianten, die Phase um einen Faktor $\Delta\varphi = \pi$ zu verschieben. Die beiden Domänen liegen auf derselben Terrasse, und die Domänengrenzen werden durch (1×1) -Fehlstellen, wie im Fall von Abb. 18a und e, oder durch (1×3) -Fehlstellen (Abb. 18b und f) gebildet. Diese Typen von Fehlstellen lassen sich in den RTM-Bildern wiederfinden. In Abb. 19 ist das RTM-Bild der Struktur der $[001]$ -Stufen (Abb. 15a) vergrößert abgebildet. Die Linienprofile sind entlang der schwarz markierten Stellen aufgenommen. Das Profil I entspricht dem Fehlstellentyp e aus Abb. 18. Der Abstand eines Atoms der Adreihe zu den Reihen der tieferliegenden Lage beträgt auf beiden Seiten ca. 10 \AA . Der zu erwartende Wert beträgt $9,8 \text{ \AA}$. Das Linienprofil II kann entweder dem Fehl-

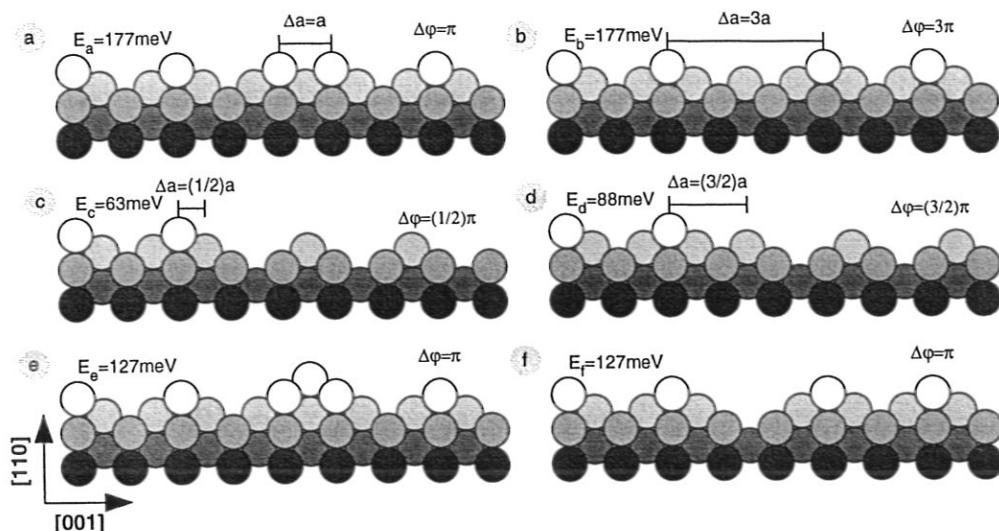


Abbildung 18: Strukturmodelle verschiedener Stufen und Fehlstellen auf der $fcc(110)$ -Oberflächen

Bild a: (1×1) -Fehlstelle; Bild b: (1×3) -Fehlstelle; Bild c: Stufe aus (111) -Facette; Bild d: Stufe aus (331) -Facette; Bild e und f: 4-lagige (111) -Mikrofacetten.

stellentyp b oder f zugeordnet werden. Da die endlich große Spitze des RTM die Tiefenaufösung in schmalen Gräben begrenzt, ist eine eindeutige Unterscheidung nicht möglich.

Eine zweite Möglichkeit, die Phasenlage von Domänen zu verschieben, stellt die Ausbildung einer monoatomaren Stufe dar. Die Phasendifferenz der beiden mr-Rekonstruktions-Domänen wird durch eine Stufe aus einer (111) -Facette (Abb. 18c) auf $\Delta\varphi = \frac{1}{2}\pi$ und durch eine Stufe aus einer (331) -Facette auf $\Delta\varphi = \frac{3}{2}\pi$ (Abb. 18d) festgelegt. Die RTM-Bilder der realen Oberfläche ließen keine (331) -Facetten erkennen. Sämtliche Stufen waren aus (111) -Facetten aufgebaut. Ein Beispiel zeigt das Linienprofil III in Abb. 19. Auf beiden Seiten der Stufen ergeben sich die charakteristischen Maße für Stufen aus (111) -Facetten.

Für die Domänengrenzen auf einer (1×2) -mr-rekonstruierten $Au(110)$ -Oberfläche haben Bernasconi und Tosatti Bildungsenergien mit Hilfe des „glue-Modells“ berechnet [Bernasconi und Tosatti (1993)]. Die Energiewerte unterscheiden sich je nach verwendetem Modell-Hamiltonoperator. Das Verhältnis der Bildungsenergien zueinander geben jedoch alle verwendeten Modelle für Gold ähnlich wieder. Als Beispiel sind in Abb. 18 Werte aus Rechnungen nach Nijs [Nijs (1990)] angegeben. Für die weitere qualitative Besprechung der Oberflächenmorphologie von $Pt(110)$ werden die Verhältnisse der Bildungsenergien für die einzelnen Domänengrenzen von $Au(110)$ auf $Pt(110)$ übertragen. Auf Grund der sehr ähnlichen Morphologie der (110) -Flächen von Platin und Gold [Gimzewski et al. (1992)] und der Nachbarschaft im Periodensystem ist ein solches Vorgehen gerechtfertigt. Es ist allerdings zu erwarten, daß die Bildungsenergien auf der Platinoberfläche wegen der nicht ganz gefüllten 5d-Schale im Vergleich zu Gold deutlich größer sind.

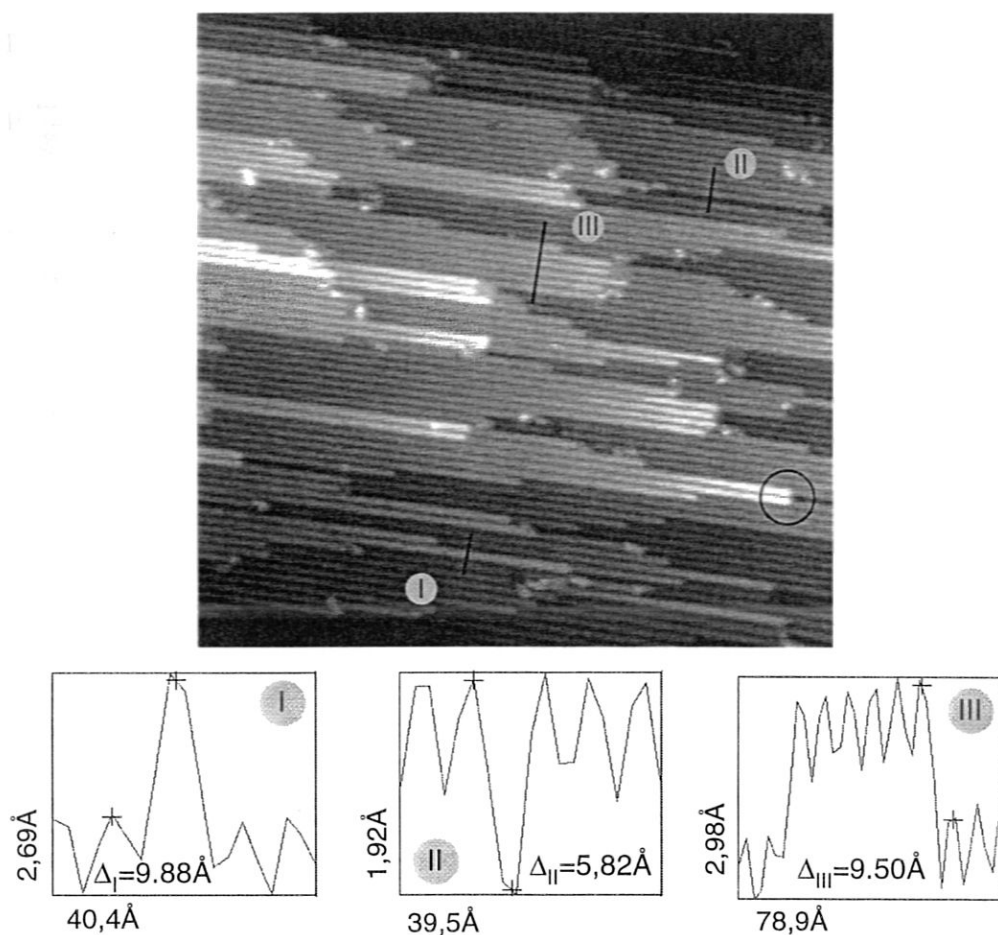


Abbildung 19: RTM-Bild der sauberen Pt(110)-Oberfläche: ($593 \times 593 \text{ \AA}^2$). Entlang der schwarzen Linien wurden Linienprofile gelegt, der Kreis ist im Text erklärt. Δ ist der Abstand zwischen zwei mit Kreuzen markierten Stellen entlang des Linienprofils. ($U_t = -500 \text{ mV}$; $I_t = -0,18 \text{ nA}$).

Entscheidend für die Entstehung der beobachteten Oberflächenstruktur auf der mr-rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche sind die Energieverhältnisse zur Bildung von Domänengrenzen und Stufen. Die Energie, die für die Bildung einer (111)-Facette aufgebracht werden muß, ist wesentlich geringer als diejenige, die für eine (331)-Facette nötig ist ($E_c < E_d$). Gleichzeitig ist es günstiger, Domänengrenzen durch Stufen statt durch Fehlstellen zu bilden ($E_{c/d} < E_{a/b}$). D.h., die Oberfläche versucht vorzugsweise Stufen aus (111)-Facetten aufzubauen und Fehlstellen auf Terrassen zu vermeiden.

Unter diesen Voraussetzungen wird auf der sauberen Pt(110)-Oberfläche die in Abb. 15 dargestellte Inselstruktur erzeugt. Abb. 20 zeigt die möglichen Konfigurationen zum Aufbau gestufter Oberflächen. Erzeugt man auf einer phasensprungfreien Unterlage eine Insel, die beidseits durch energetisch günstige (111)-Facetten abgeschlossen wird, so muß diese Terrasse eine Domänengrenze (entweder (1×1)- oder (1×3)-Fehlstelle) aufweisen (Abb. 20a, b). Verläuft weder in der Unterlage noch auf der Insel eine Domänengrenze, so muß die Insel

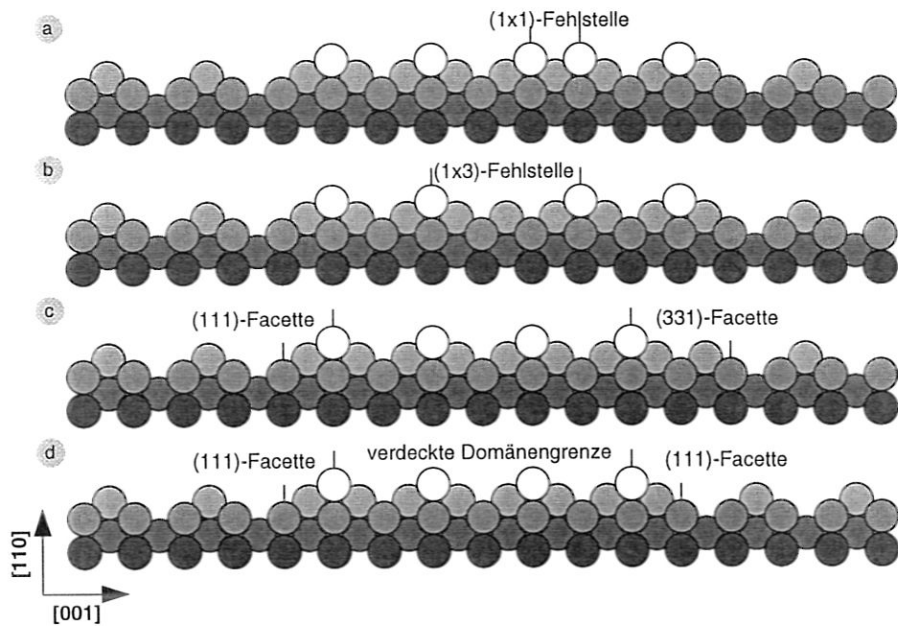


Abbildung 20: Terrassenbildung auf der (1×2) -mr-Rekonstruktion von $fcc(110)$ -Oberfläche

durch eine (111) - und eine (331) -Facette abgeschlossen werden (Abb. 20c).

Eine Insel ohne Phasensprung, die auf beiden Seiten aus (111) -Facetten abgeschlossen wird, ist nur dann möglich, wenn die darunterliegende Terrasse einen Phasensprung enthält. Diese Domänengrenze tritt aber nur in den freiliegenden Bereichen der Terrasse in Erscheinung, da in dem von der Insel bedeckten Bereich eine (1×1) -Anordnung vorliegt (Abb. 20d). Die Energiewerte aus Abb. 18 zeigen, daß der Fall d aus Abb. 20 die energetisch günstigste

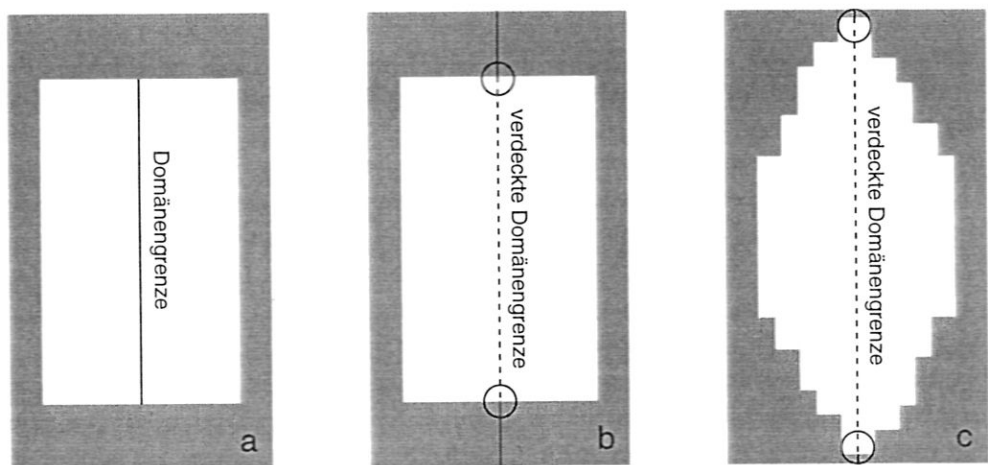


Abbildung 21: Schnitt parallel zur (110) -Ebene: Domänengrenzen der (1×2) -mr-Rekonstruktion der $fcc(110)$ -Oberfläche. Weiß: oberste Terrasse; grau: eine monoatomare Lage tiefere Terrasse. Erläuterung der Kreise siehe Text.

Lösung ist.

Abb. 21 verdeutlicht die Struktur schematisch noch einmal in einem Schnitt parallel zur (110)-Ebene. Abb. 21b zeigt die Lösung mit dem verdeckten Phasensprung. Auf den langen Inseln kann die Bildung langgezogener (1×3)-Fehlstellen vermieden werden. Dafür müssen solche Fehlstellen auf der tieferliegenden Terrasse in Kauf genommen werden. Die Längen dieser Fehlstellen werden zusätzlich noch verringert, indem die Insel ihre Form ändert und sich in eine Art Dreieck umformt, dessen Spitze mit der (1×3)-Fehlstelle der tieferliegenden Terrasse zusammenfällt. Entsprechende Stellen sind in Abb. 19 und Abb. 21b und c mit Kreisen gekennzeichnet.

Einen interessanten Hinweis auf die Begünstigung der (111)-Terrassen gegenüber den (1×3)-Fehlstellen fanden Gimzewski et al. auf der Au(110)-Oberfläche [Gimzewski et al. (1992)]. Sie beobachteten die zeitliche Entwicklung der oben beschriebenen Strukturen und stellten fest, daß mit zunehmender Zeitdauer die (1×3)-Fehlstellen mit einer oder zwei dicht gepackten Reihen überwachsen werden.

Unterstützt wird die Bildung der besprochenen Struktur durch die geringe Neigung der Oberfläche, ausgedehnte Stufen in [001]-Richtung zu formen. Diese Stufen sind aus (100)-Facetten aufgebaut und besitzen daher eine ungleich höhere Bildungsenergie als die [1 $\bar{1}$ 0]-Stufen (Tab. 1). Aus Abb. 18 gewinnt man den Eindruck, daß die dicht gepackten Reihen zufällig abubrechen scheinen. Dies führt zu einer hohen Anzahl von Kinken. Es gibt offensichtlich eine geringe Wechselwirkung zwischen den benachbarten Reihen.

Insgesamt läßt sich also die Stufenform entlang der [001]-Richtung gut verstehen. Die Inselränder entlang der [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung verhalten sich völlig verschieden. In Abb. 15e ist die gleichmäßige Form der Stufen und ihrer Abstände zu erkennen. Ein solches Verhalten und das Vermeiden von Mehrfachstufen läßt auf eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Stufen schließen.

Der Ursprung für eine Wechselwirkung liegt in der Oberflächenverspannung [Blakely und Schwöbel (1971), Marchenko und Parshin (1980)] bzw. der elektrischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung [Voronkov (1968), Redfield und Zangwill (1992)]. Durch die Tendenz der sp-Elektronen, das Stufenprofil auszugleichen [Smoluchowski (1941)], entsteht ein Dipol, dessen positive Ladung an der Stufenkante und dessen negative Ladung am Beginn der tiefergelegenen Terrasse zu finden ist. Die Wechselwirkung der Dipolfelder führt, je nach Art der Stufen, zu einer attraktiven oder repulsiven Wechselwirkung [Redfield und Zangwill (1992)] (Kap. 6.3.1). Dem überlagert wirkt die elastische Wechselwirkung zwischen den Stufen, die durch die Oberflächenverspannung erzeugt wird. An einer Stufe fehlen weitere nächste Nachbarn in eine definierte Richtung, so daß die Atome an der Stufe in der Ebene der Oberfläche ebenfalls relaxieren können. Das dabei entstehende Verzerrungsfeld verringert die freie Energie des Systems. Eine zweite gleichgerichtete Stufe wirkt dem Verzerrungsfeld der ersten entgegen und verringert den Energiegewinn. Dadurch entsteht eine repulsive Wechselwirkung zwischen gleichgerichteten Stufen [Williams (1994)].

Zur Abschätzung der Größenordnung der Kräfte zwischen den Stufen kann die repulsive Wechselwirkung durch Oberflächenverspannung mit Hilfe der Theorie der Elastizitätslehre berechnet werden. Sie sollte für diesen Fall bis auf ato-

mare Skala gültig sein [Poon et al. (1990), Wolf und Jaszczak (1992)]. Für die Wechselwirkung zwischen zwei Stufen gilt:

$$U(x) = Ad^{-2} \quad (30)$$

$$A = \frac{2(1 - \nu^2)}{\pi E} \sigma^2 h^2 \quad (31)$$

E ist der Young'sche Modul, ν die Poisson'sche Zahl, σ die Oberflächenverspannung, d der Abstand zweier benachbarter Stufen, und h die Höhe der Stufen. Für die Elastizitätskonstanten des Volumenmaterials von Platin aus Tab. 3 und eine Oberflächenverspannung von $\sigma = 180 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (vgl. 4.2.2) ergibt sich für die Konstante A ein Wert von $29 \text{ meV}\text{\AA}$. Bei einem Stufenabstand von 10 \AA errechnet sich daraus eine abstoßende Wechselwirkung von $0,29 \text{ meV}/\text{\AA}$. Vergleichswerte auf (110)-Oberflächen sind in der Literatur nicht bekannt. Auf der Pt(111)-Oberfläche erhält man für die Konstante A einen gerechneten Wert von $260 \text{ meV}\text{\AA}$ und für Au(111) $130 \text{ meV}\text{\AA}$ [Williams (1994)].

Nach den oben diskutierten Überlegungen ist die Struktur von Pt(110) auf atomarer Ebene eine Folge der (1×2) -mr-Rekonstruktion. Erst durch die Rekonstruktion ist es möglich, stabile (111)-Facetten anstelle von (331)-Facetten zu bilden und erst durch die Rekonstruktion werden verschiedene Phasenbeziehungen der Domänen eingeführt. Die unterschiedlichen Phasenlagen sind schließlich für die Form der Stufen in [001]-Richtung verantwortlich. Aus diesem Grunde ist eine solche Struktur für die beiden spontan rekonstruierten (110)-Oberflächen von Gold und Platin charakteristisch.

4.2.2 Das mesoskopische Relief

Nicht geklärt wurde in der bisherigen Diskussion das Auftreten der mesoskopischen Welligkeit und deren gut ausgebildete Periodizität, die durch die anisotrop ausgebildeten Inseln geformt wird. Um den Einfluß der Präparation und äußerer Kräfte auf das Relief auszuschließen, wurden einerseits die Präparationsbedingungen, wie zu Anfang des Kapitels erwähnt, variiert und andererseits die Probe um 90° gedreht auf den Probenhalter montiert. Letzteres schließt äußere Kräfte wie Verspannungen des Kristalls durch die Montage als Ursache für das Relief aus. Ein Mechanismus, der die Instabilität einer Oberfläche gegenüber Inselbildung beschreiben kann, ist die Oberflächenverspannung. In Kap. 3.2.3 ist mittels einfacher Energiebetrachtungen die Inselbildung auf einer sauberen Oberfläche erklärt worden. Die Gl. 28 soll in diesem Abschnitt zur Berechnung der Oberflächenverspannung auf Grund der Inselbreite verwendet werden. Durch Differentiation der Gl. 28 nach der Inselbreite s und der Bestimmung der Nullstelle, bzw. des Maximums des Energiegewinns,

$$\frac{dE/V}{ds} = -2 \left(\gamma_e \frac{1}{\sin \phi} - \gamma_s \cot \phi \right) \frac{1}{s^2} + 2\sigma^2 \frac{1 - \nu}{2\pi\mu h} \left(\frac{1}{s^2} \ln \frac{s}{Qh} - \frac{1}{s^2} \right) = 0 \quad (32)$$

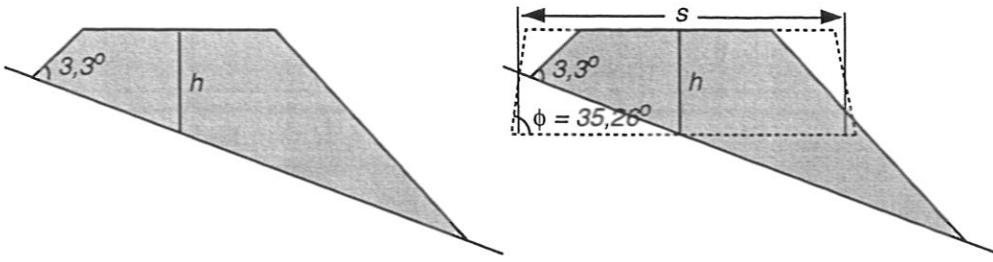


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Inselform und Vergleich mit der Inselform, die für die Berechnung der Oberflächenverspannung verwendet wurde.

erhält man eine Formel, die die Oberflächenverspannung in Abhängigkeit der Inselbreite angibt.

$$\sigma(s) = \sqrt{\frac{h \left(\gamma_e \frac{1}{\sin \phi} - \gamma_s \cot \phi \right)}{\frac{1-\nu}{2\pi\mu} \left(\ln \frac{s}{Qh} - 1 \right)}} \quad (33)$$

Zur numerischen Auswertung dieser Gleichung wurden die Elastizitätskonstanten des Volumens aus Tab. 2 und die Oberflächenenergien aus Tab. 1 verwendet. Da die Inseln wegen der makroskopischen Hügelstruktur auf einem lokal unterschiedlichen Untergrund sitzen, ist ihre Form dem lokalen Relief entsprechend asymmetrisch (Abb. 22). Zur Auswertung gemäß Gl. 33 wird daher eine standardisierte Inselform angenommen, die aus der tatsächlichen durch folgende Vorschrift abgeleitet wird. Als Höhe h wird die Inselhöhe in der Mitte der obersten Terrasse eingesetzt. Die mit $3,3^\circ$ geneigten Inselböschungen werden durch (111)-Facetten (Neigung: $35,26^\circ$) ersetzt. Das ist gleichbedeutend mit einer Vernachlässigung der Stufenwechselwirkung an den Flanken der Insel. Die Inselbreite s wird so festgelegt, daß sich die gemessene Periodizität von 1483 \AA ergibt. Somit erhält man eine mittlere Höhe h von sieben monoatomaren Stufen und eine Inselbreite von 1477 \AA . Die angegebenen Näherungen für die Inselform sind verhältnismäßig unkritisch, wie aus Gl. 33 hervorgeht. Die einschneidendste Näherung ist die Vernachlässigung der Stufen-Stufen-Wechselwirkung. Diese Vernachlässigung ist aber in der Theorie von Tersoff und Tromp, aus der Gl. 33 abgeleitet wurde, ohnehin nicht enthalten.

In Abb. 23a ist die Oberflächenverspannung in Abhängigkeit der Breite der Inseln aufgetragen. Der Parameter, der die beiden Kurven unterscheidet, ist die Stufenbildungsenergie. Die durchgezogene Linie zeigt die Relation für die Bildung von (111)-Facetten. D.h., es handelt sich um die Oberflächenverspannung in [001]-Richtung, während die gestrichelte Linie die Oberflächenverspannung in die $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Stufenbildung aus (100)-Facetten) wiedergibt.

Verwendet man die gemessenen Inselbreiten und -längen, so lassen sich Werte für die Oberflächenverspannung ermitteln. In die [001]-Richtung erhält man aus der mittleren Breite s von 1475 \AA eine Oberflächenverspannung von 180 meV/\AA^2 . Für die $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit einer Insellänge von ca. 7500 \AA ergibt sich ein Wert von 468 meV/\AA^2 . Dieser Wert für die Oberflächenverspannung in

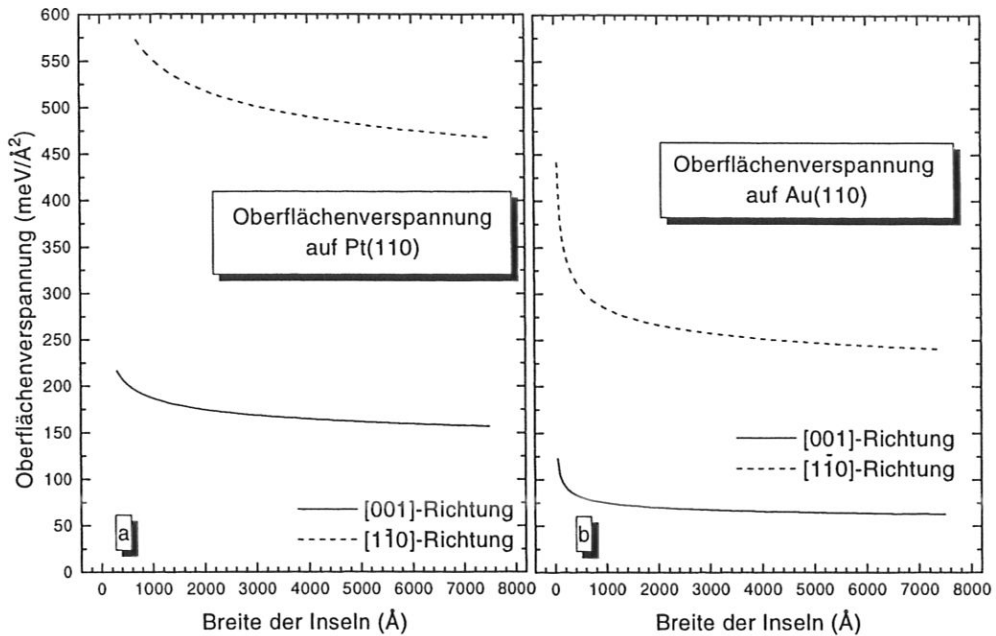


Abbildung 23: Oberflächenverspannung auf Au(110) und Pt(110)

[001]-Richtung muß als eine obere Grenze betrachtet werden. Wie in Kap. 3.2.3 bereits formuliert, begrenzen im Fall hoher Stufenbildungsenergien die Kinetik oder die Fehlorientierung des Kristalls die Inselgröße. Da die Länge der Inseln mit der charakteristischen Ausdehnung der makroskopischen Welligkeit zusammenfällt, ist anzunehmen, daß diese den begrenzenden Faktor für die Inselgröße in [110]-Richtung darstellt.

Im folgenden sollen die hier berechneten Werte mit den Ergebnissen von theoretischen Rechnungen verglichen werden. Die Rechnungen beziehen sich auf Oberflächenverspannungen der unrekonstruierten Oberfläche. Da die mr-Rekonstruktion die Oberflächenverspannung etwas vermindern sollte, stellen die gerechneten Werte obere Schranken für die Oberflächenverspannung auf der rekonstruierten Oberfläche dar.

Mit Hilfe von „first principles“-Rechnungen ermittelte Feibelman eine starke Anisotropie der Oberflächenverspannung auf Pt(110) [Feibelman (1995)]. Er erhält für die [110]-Richtung eine Oberflächenverspannung von $\sigma_{[1\bar{1}0]} = 317 \text{ meV/\AA}^2$ und für die [001]-Richtung $\sigma_{[001]} = 113 \text{ meV/\AA}^2$. Der größere Wert der Oberflächenverspannung in [110]-Richtung liegt nach Feibelman in der geometrischen Struktur der (110)-Oberfläche begründet. Die Oberflächenatome können sich senkrecht zur Oberfläche ihrer Gleichgewichtslage gut annähern und damit die Oberflächenverspannung relaxieren. In der Ebene der Oberfläche ist dies nicht möglich, da die Wechselwirkung mit dem Volumengitter eine Relaxation unterbindet. D.h., Atome in der obersten Lage üben eine stärkere Kraft auf Oberflächenatome aus als Atome in den tieferen Lagen. Betrachtet

	$\sigma_{[1\bar{1}0]}$ (meV/Å ²)	$\sigma_{[001]}$ (meV/Å ²)
ab initio-Rechnungen [Feibelman (1995)]	317	113
EAM-Methode [Dregia et al. (1987)]	–	91
Pt(110) sauber	468	180

Tabelle 5: Oberflächenverspannung auf der unrekonstruierten Pt(110)-Oberfläche nach Feibelman [Feibelman (1995)] und Dregia et al. [Dregia et al. (1987)] im Vergleich mit den in dieser Arbeit gemessenen Daten an der rekonstruierten sauberen Pt(110)-Oberfläche.

man nun ein Oberflächenatom in der dicht gepackten Reihe, so besitzt es in der Ebene der Oberfläche zwar nächste Nachbarn in der $[1\bar{1}0]$ -, nicht jedoch in $[001]$ -Richtung. In $[001]$ -Richtung bewirken nur nächste Nachbarn in der zweiten und dritten Ebene eine Oberflächenverspannung. Unter der Annahmen, daß nächste Nachbarwechselwirkung die Bindungsenergien dominieren (Kap. 3.1.1) ergibt sich aus den obigen Überlegungen in $[1\bar{1}0]$ - eine größere Oberflächenverspannung als in $[001]$ -Richtung.

Der Vergleich der Werte aus Rechnungen von Feibelman und von Dregia mit den in dieser Arbeit aus dem mesoskopischen Relief abgeleiteten Oberflächenverspannungen zeigt, daß die Werte verhältnismäßig gut übereinstimmen. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist insbesondere zu berücksichtigen, daß in die vorliegende Abschätzung der Oberflächenverspannung gerechnete Werte für die Stufenbildungsenergien eingehen. Diese sind mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Die qualitative Übereinstimmung der gemessenen Oberflächenverspannung mit den theoretischen Werten legt den Schluß nahe, daß die Inselbildung tatsächlich auf die Verspannung der Oberfläche zurückzuführen ist.

In Abb. 23b ist ergänzend die Abhängigkeit der Oberflächenverspannung auf Au(110) aufgetragen. Die Werte von Gold wurden wie für Platin aus Tab. 1 und Tab. 2 entnommen. Zusätzlich wurde eine Inselhöhe von 10 Å bei beiden Metallen verwendet. Man kann erkennen, daß auf der Au(110)-Oberfläche eine wesentlich kleinere Oberflächenverspannung nötig wäre, um gleiche Strukturen zu erzeugen, da die Stufenbildungsenergien auf Gold kleiner sind als auf Platin. Dies spiegelt die Tatsache wieder, daß Gold eine gefüllte d-Schale und damit geringere Bindungsenergien besitzt.

In diesem Kapitel wurde der Zusammenhang zwischen der Oberflächenverspannung und dem mesoskopischen Inselrelief untersucht, das in den RTM-Bildern der sauberen Oberfläche beobachtet wurde. Falls die Energien zur Stufenbildung bekannt sind, kann die Oberflächenverspannung aus der Welligkeit

der Oberfläche gewonnen werden. Weiterhin wurde in Analogie zur Au(110)-Oberfläche die Form der Inselränder auf Grund von energetischen Überlegungen erklärt. Im folgenden Kapitel wird die Adsorption eines Halogens (Brom) auf Pt(110) untersucht. Da hierbei die Geometrie der obersten Lage und damit auch die Oberflächenverspannung modifiziert wird, sollte sich auch die mesoskopische Morphologie der Platinoberfläche verändern. Das Studium dieser Morphologie unter Bromeinfluß wird also einen unabhängigen Test der hier dargelegten Theorie liefern.

5 Halogenadsorption auf Metallen

5.1 Die Eigenschaften von Brom

Brom ist das einzige flüssige nichtmetallische Element. Mit einer Ordnungszahl von 35 und einem atomaren Gewicht von 79,904 gehört es der 7. Hauptgruppe des Periodensystems an. Es besitzt zwei natürliche Isotope mit Masse 79 (50,69%) und 81 (49,31%) [Holleman und Wiberg (1985)]. Zur Messung der atomaren bzw. molekularen Bromdesorption wurden die Massen 79 und 159 verwendet. Die Bindungsenergie eines Br_2 -Moleküls beträgt 1,97 eV. In einem einfachen Molekülorbitalmodell stellt sich Br_2 wie in Abb. 24 schematisch gezeichnet dar. Das zweiatomare Brommolekül besitzt acht Elektronen in bindenden Orbitalen (σ_g^2 , π_u^4 , σ_g^2) und sechs in antibindenden Orbitalen (σ_u^{*2} , π_g^{*4}).

Brom liegt sowohl in seiner gasförmigen, flüssigen und festen Phase als Br_2 -Molekül vor [Bailar et al. (1972)]. Im gasförmigen und festen Zustand beträgt der Br-Br-Abstand 2,27 Å. Der feste Zustand wird bei Temperaturen unterhalb von 266,0 K erreicht und Brom bildet dabei einen Kristall mit orthorhombischer Struktur. Die drei Halogene Chlor, Brom und Jod sind in ihren Eigenschaften sehr ähnlich. Im folgenden sollen die Eigenschaften dieser Halogene bei der Adsorption auf Metalloberflächen und speziell auf den fcc(110)-Oberflächen beschrieben werden.

5.2 Adsorption von Chlor, Brom und Jod auf Metallen

Bei Annäherung eines Halogenmoleküls an eine Metalloberfläche kommt es bei Raumtemperatur in den meisten Fällen zu dissoziativer Chemisorption und Ausbildung einer chemisorbierten Schicht. Die Geometrie der zweidimen-

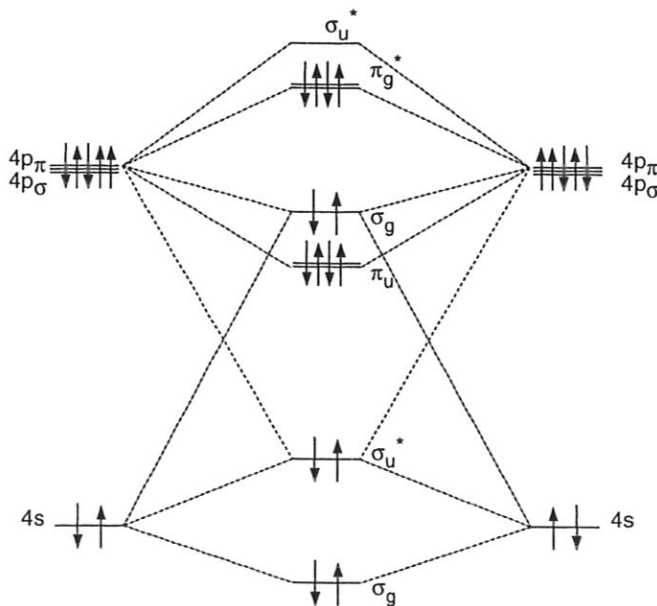


Abbildung 24: Schematisches Energiediagramm der Molekülorbitale von Br_2 .

sionalen Schichten zeichnet sich häufig durch eine kontinuierliche Änderung der LEED-Strukturen mit zunehmender Halogenbedeckung bei Bedeckungen im Submonolagenbereich aus (vgl. z.B. Cl/Ni(111) [Erley und Wagner (1977)], I/Ag(100), (110), (111) [Bardi und Rovida (1983)]). Ein solches Verhalten erklärt Dowben [Dowben (1987)] durch eine stark abstoßende Wechselwirkung zwischen den einzelnen Adsorbatatomen und eine geringe Diffusionsbarriere für die geordnete Halogenschicht auf der Substratoberfläche. Mit zunehmender Bedeckung wird das Adsorbat-Gittergas komprimiert und bildet geordnete, gegenüber dem Substrat rotierte, Überstrukturen [Novaco und McTague (1977)].

Die stark abstoßende Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen kann durch die Elektronegativität der Halogenatome verstanden werden, d.h., ihre Tendenz, die p-Schale aufzufüllen. Im chemisorbierten Zustand kommt es zu einem Elektronenübertrag auf die Adsorbatatome. Die negativ geladenen Halogene besitzen ionischen Charakter [Pettersson und Bagus (1986)] und stoßen sich auf Grund der Coulombkräfte ab [Somerton et al. (1984), Taylor et al. (1985)]. Zum genaueren Verständnis der Bindungsverhältnisse zwischen den Adsorbatatomen und dem Substrat wurden Untersuchungen mit winkelaufgelöster Photoemission durchgeführt. Das p_z -Orbital der Halogene weist eine größere Bindungsenergie auf als die p_x - oder p_y -Orbitale (vgl. Cl/Cu(100) [Westphal und Goldmann (1983)], Br/Pd(111) [Lloyd und Netzer (1983)]). Es wird daher angenommen, daß das p_z -Halogenorbital mit Substratorbitalen hybridisiert, um die Chemisorptionsbindung zu bilden, während die p_x - und p_y -Orbitale Bindungen mit benachbarten Halogenatomen ausbilden können. Ein umgekehrtes Verhalten wurde für die Systeme Br/Cu(100) [Richardson und Sass (1981)], Br/Ni(100) [Dowben et al. (1985)], Br/Ag(110) [Zimmer et al. (1986), Krüger und Benndorf (1986)] und Cl/Ag(100) [Weeks und Rowe (1979)] gefunden. Die p_x - und p_y -Halogenorbitale zeigen in diesen Fällen größere Bindungsenergien als die p_z -Orbitale.

Noch nicht im Detail verstanden ist der Mechanismus, der viele Halogenschichten mit nur geringer Aktivierungsenergie auf dem Substratmetall gleiten läßt. Dowben [Dowben (1987)] gibt eine stärkere Ausbildung der Bindungen in der Ebene der Oberfläche mit zunehmender Bedeckung als Grund für eine Schwächung der Halogen-Substrat-Bindung an. Die Hybridisierung der p_x - und p_y -Halogenorbitale mit denen benachbarter Adatome führt zu einer Schwächung der Bindung zum Metall.

Im folgenden Teil sollen einige konkrete Beispiele der Halogenadsorption auf den fcc(110)-Flächen besprochen werden. Erley [Erley (1982)] hat die Adsorption von Chlor auf den (110)-Oberflächen von Nickel, Palladium und Platin untersucht. Durch das Einlassen von Cl_2 -Gas in die Kammer wurde Chlor bei Raumtemperatur adsorbiert und bei Temperaturen von maximal 570 K getempert.

Charakteristisch für alle drei Adsorbat-Metall-Systeme sind scharf ausgeprägte LEED-Strukturen, die bei Bedeckungen in der Nähe von $\Theta = 0,5$ ML auftreten. Cl/Ni(110) zeigt eine $c(2 \times 2)$ - und Cl/Pt(110) eine $p(2 \times 1)$ -Struktur. Für Cl/Pd(110) treten komprimierte $c(2 \times 2)$ -Strukturen auf. Wesentliche Unterschiede werden in den TPD-Spektren beobachtet. Von der Nickeloberfläche konnten weder atomares, noch molekulares Chlor, noch NiCl detektiert werden.

Man vermutet eine Desorption in Form von NiCl_2 . Im Gegensatz dazu konnte bei der Chlordesorption von $\text{Pd}(110)$ und $\text{Pt}(110)$ je ein Maximum von atomarem Chlor bei 1022 K und 938 K gefunden werden. Cl_2 konnten nicht detektiert werden.

Im Fall der $\text{Pt}(110)$ -Oberfläche muß die (1×2) -mr-Rekonstruktion, die spontan auf der sauberen Oberfläche auftritt (Kap. 3.2.1), berücksichtigt werden. Bereits bei Raumtemperatur (300 K) und geringen Bedeckungen sind LEED-Strukturen beobachtet worden, die mit einem rekonstruierten Substrat nicht vereinbar sind. Diese Aufhebung der Rekonstruktion ist aus der Änderung der Austrittsarbeit ebenfalls ersichtlich. Der lineare Anstieg der Austrittsarbeit mit der Bedeckung erfährt bei Platin eine Modifikation, deren Auftreten mit einer Rückrekonstruktion erklärt wird.

Der Einfluß der Chemisorption von Brom auf die Änderungen der geometrischen und elektronischen Struktur von $\text{Ag}(110)$ wurden von Benndorf und Krüger und Zimmer et al. [*Benndorf und Krüger (1985)*, *Krüger and Benndorf (1986)*, *Zimmer et al. (1986)*] detailliert untersucht. Dosierte wurde Brom analog zu der in dieser Arbeit verwendeten Methode mittels einer festkörperelektrolytischen Zelle. In einem Temperaturbereich von 130–600 K chemisorbiert das Br_2 dissoziativ und bildet bei $\Theta = 0,5$ ML eine $p(2 \times 1)$ -Struktur. Bei zunehmender Bedeckung kommt es zu einer Korrosionsschicht aus AgBr , die eine $c(4 \times 2)$ -Struktur bei $\Theta = 0,75$ ML bildet. Mit Hilfe der Photoemissionsdaten konnten für die $c(4 \times 2)$ -Struktur Mischzustände aus den Ag 4d- und den Br 4p-Orbitalen nachgewiesen werden. Noch höhere Bedeckungen bewirkten die Adsorption von molekularem Brom, das in den Photoemissionsspektren nachgewiesen werden konnte.

Für $\text{Br}/\text{Ag}(110)$ konnten sämtliche Daten konsistent durch ein einfaches geometrisches Modell einer chemisorbierten Bromschicht bis $\Theta = 0,5$ ML, einer Korrosionsschicht bei $\Theta = 0,75$ ML und molekularer Bromschicht für höhere Bedeckungen erklärt werden. Wesentlich schwieriger ist die Interpretation für die Adsorption auf $\text{Pt}(110)$ (wie oben beschrieben) und $\text{Au}(110)$, da diese beiden Oberfläche im sauberen Zustand spontan rekonstruieren. Bei der Adsorption von Halogenen kommt es zu LEED-Strukturen, die nicht mehr mit der (1×2) -mr-Rekonstruktion in Einklang zu bringen sind. Deshalb ist zum Verständnis dieser beiden Oberflächen und deren Verhalten bei Adsorption die genaue Kenntnis der Strukturänderungen mit wachsender Bedeckung nötig. In den folgenden Kapiteln wird eine solche Untersuchung mit Hilfe des RTM am System $\text{Br}/\text{Pt}(110)$ durchgeführt.

6 Br/Pt(110)

6.1 Präparation und Bedeckungseichung

Die Adsorption von Brom auf der sauberen Pt(110)-Oberfläche erfolgte durch Bedampfen des Einkristalls mit Brom aus einer Festkörperelektrolytischen Zelle (Kap. 2.1.2). Die Proben­temperatur betrug bei diesem Vorgang 120 K. Zur Aufnahme der TPD-Spektren wurde der Kristall vor das Massenspektrometer gebracht und mit einer konstanten Heizrate von 3 K/s geheizt. Abb. 25 zeigt charakteristische TPD-Spektren von atomarem Brom der Masse 79 und von molekularem Br₂ der Masse 159.

Die Strukturen dieser TPD-Spektren sind bereits ausführlich bei Sandl diskutiert [Sandl (1993)]. Ein erstes Maximum des Desorptionssignals erhält man sowohl für atomares als auch für molekulares Brom bei 150 K. Dieses Maximum wurde als Multilagenpeak interpretiert. Das atomare Signal ist hier der elektronenstoßinduzierten Fraktionierung von Br₂ im Massenspektrometer zuzuschreiben. Zwischen 320 K und 580 K wird die Bromdesorption von zwei Maxima im

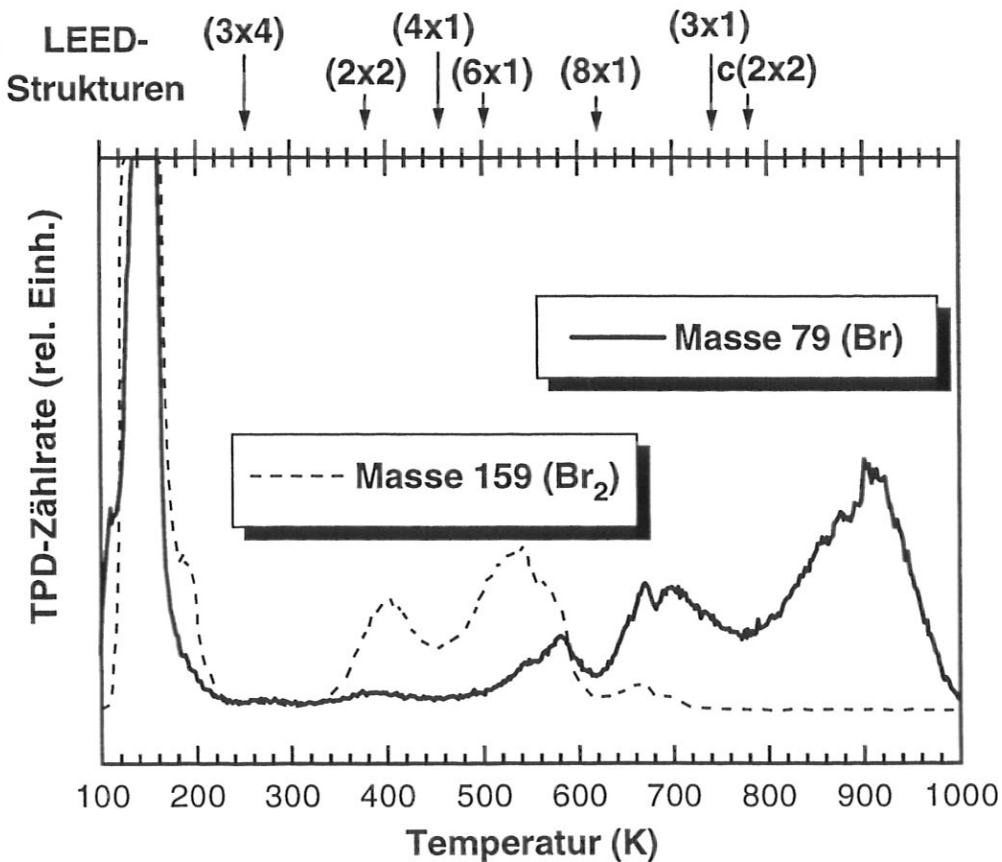


Abbildung 25: TPD-Spektren von Br/Pt(110) für die Massen 79 (Br) und 159 (Br₂). Im oberen Teil sind LEED-Strukturen eingetragen, die nach dem Heizen auf die eingezeichneten Präparationstemperaturen gefunden wurden. [Sandl (1993)].

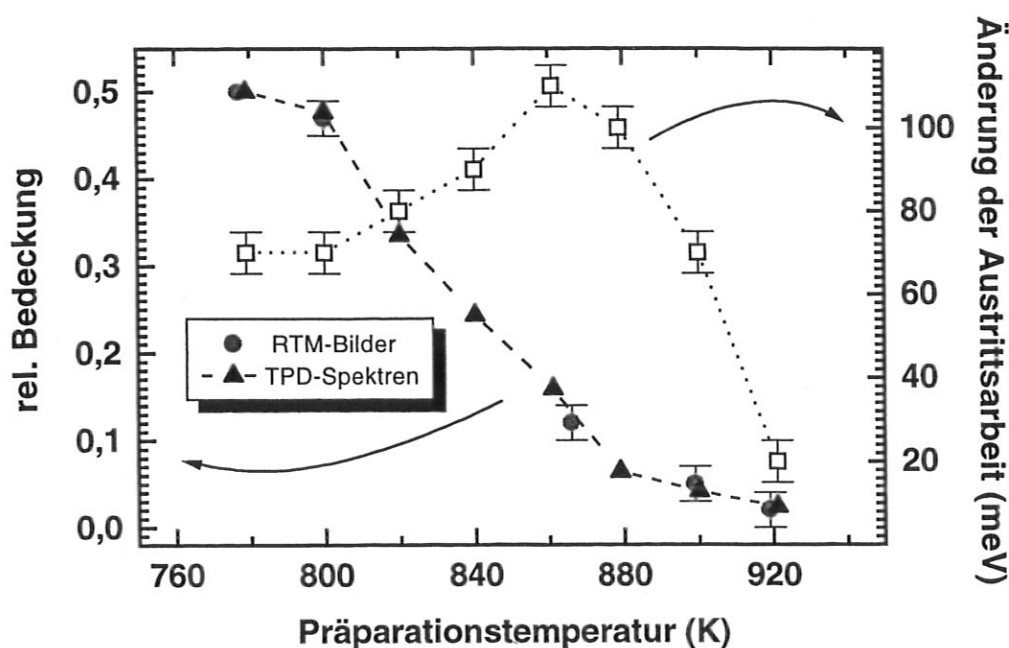


Abbildung 26: Relative Brombedeckung (Θ) aus TPD-Spektren und RTM-Bildern in Abhängigkeit der Präparationstemperatur $T_{Pr\ddot{a}p}$. Die Größe der Dreiecke entspricht dem Fehler bei der Auswertung der TPD-Spektren. Die offenen Quadrate geben die Änderung der Austrittsarbeit ($\Delta\Phi_a$) an.

Signal des Br_2 dominiert. Erst ab 600 K überwiegt das Signal von atomarem Brom, wie es auf Grund der Gleichgewichtskonstante K ($\frac{1}{2}\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}$) für einen Druck von 10^{-8} mbar im Massenspektrometer zu erwarten ist [Barin (1989)].

Die Bromdosierung erfolgte durch Aufdampfen einer Multilagenschicht und gezieltes Heizen der Probe auf eine definierte Endtemperatur ($T_{Pr\ddot{a}p}$). Anschließend wurde das System auf Raumtemperatur für die RTM-Untersuchungen und auf 120 K für die IPE-Messungen abgekühlt. Die Kalibrierung der Bedeckung bei niedriger Bromdosierung ($T_{Pr\ddot{a}p} > 780$ K) wurde durch die quantitative Auswertung der RTM-Bilder und der TPD-Spektren vorgenommen. Die brombedeckte Probe wurde ab 760 K sukzessive in 20 K-Schritten hochgeheizt und das Integral über das Bromdesorptionssignal aufgezeichnet. Als Eichpunkt dient die wohlausgeprägte $c(2 \times 2)$ -Überstruktur, die sich bei $T_{Pr\ddot{a}p} = 780$ K einstellt. Wie in Kap. 6.2.1 noch erläutert wird, befindet sich bei dieser Präparation eine halbe Monolage Brom in der obersten Schicht. Zur Festlegung der Bedeckung wird die Anzahl der Oberflächenatome auf die Anzahl von Atomen in einer Monolage der nichtrekonstruierten Pt(110)-Oberfläche normiert. Die relative Bedeckung Θ ergibt sich damit zu:

$$\Theta = \frac{\text{adsorbierte Bromatome}}{\text{Oberflächenatome der unrekonstruierten Pt(110)-Oberfläche}} \quad (34)$$

Die Meßpunkte aus Abb. 26, die mit dreieckigen Symbolen gekennzeichnet sind, geben die Ergebnisse der Eichmessungen aus den TPD-Spektren im

Bereich zwischen $\Theta = 0$ ML und $\Theta = 0,5$ ML wieder. Die runden Symbole im selben Diagramm zeigen das Ergebnis der quantitativen Auswertung der RTM-Bilder. In den einzelnen Bildern wurden die Anzahl der Bromatome durch Abzählen der Atome in einer Serie von Bildern ermittelt. Das Verfahren beschränkt sich auf Bilder mit geringer Bromkonzentration ($\Theta \leq 0,12$ ML) und auf Bilder mit fast vollständiger $c(2 \times 2)$ -Struktur. In letzteren konnte sowohl die Zahl der Brom- als auch die der Platinatome ermittelt werden. Im Übergangsbereich verhindern ungeordnete Strukturen die quantitative Auswertung (siehe Abb. 28). Die Auswertung der RTM-Bilder stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut mit den Ergebnissen aus den TPD-Spektren überein (Abb. 26). Durch die Kombination beider Methoden konnte die Bedeckungseichung bis $\Theta = 0,5$ ML vorgenommen werden, das entspricht $T_{Präp} = 780$ K. Für Bedeckungen $\Theta > 0,5$ ML wurden ausschließlich TPD-Spektren verwendet.

In den folgenden Teilkapiteln wird, in Abhängigkeit der Bedeckung, die Auswirkung der Adsorption von Brom auf die geometrische Struktur der Oberfläche untersucht. Die Morphologie der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur, die bei $\Theta = 0,5$ ML auftritt, wird im Anschluß daran auf verschiedenen Größenskalen im Detail betrachtet.

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Aufhebung der (1×2) -mr-Rekonstruktion

In der Arbeit von Sandl [Sandl (1993)] wurde das System Br/Pt(110) über einen großen Bedeckungsbereich Θ mittels TPD, LEED und Austrittsarbeitsmessungen untersucht. Dabei wurde eine $c(2 \times 2)$ -Struktur bei niedrigen Brombedeckungen gefunden. Eine solche Überstruktur ist mit der mr-rekonstruierten-(110)-Oberfläche als Unterlage nicht vereinbar. D.h., die Rekonstruktion wird durch die Adsorption von Brom aufgehoben. Um die dabei auftretenden Prozesse verstehen zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit, ausgehend von der sauberen Pt(110)-Oberfläche, die Brombedeckung schrittweise auf $\Theta = 0,5$ ML erhöht. Bei jedem Schritt wurde die Probe mit RTM, LEED und bezüglich Austrittsarbeitsänderung und Brombedeckung charakterisiert.

In den RTM-Bildern macht sich die Adsorption von Brom durch das Auftreten von lokalen Minima in den dicht gepackten Reihen bemerkbar. Deren Häufigkeit steigt mit zunehmender Brombedeckung. Das Abbilden der Bromatome als lokale Minima ist durch die Veränderung der lokalen Zustandsdichte am Fermi-niveau (Kap. 2.2.2) zu erklären. Die nicht gefüllte p-Schale des Bromatoms tritt mit den s-, p- und d-Zuständen des Metalls in Wechselwirkung. Dabei entstehen antibindende und bindende Zustände weit über und weit unter dem Fermi-niveau (Kap. 7.2.1). Die bindenden Zustände werden zum Teil mit Elektronen aus Zuständen gefüllt, die ursprünglich am Fermi-niveau lagen. Dies führt zu einer lokalen Absenkung der Zustandsdichte am Fermi-niveau und somit zu einer Verringerung des Tunnelstroms. Ein analoger Effekt wurde bei der Abbildung von adsorbiertem Sauerstoff auf Al(110) [Winterlin et al. (1988)], auf Ni(110) [Besenbacher et al. (1992)] und auf Ni(100) [Kopatzki und Behm (1991)] gefunden. Ein experimenteller Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme ist die gute Übereinstimmung der beiden Bedeckungseichungen aus Abb. 26. Die RTM-Meßpunkte, repräsentiert durch die runden Symbole, wurden durch Abzählen der lokalen Minima gewonnen. Im Rahmen der Fehlergren-

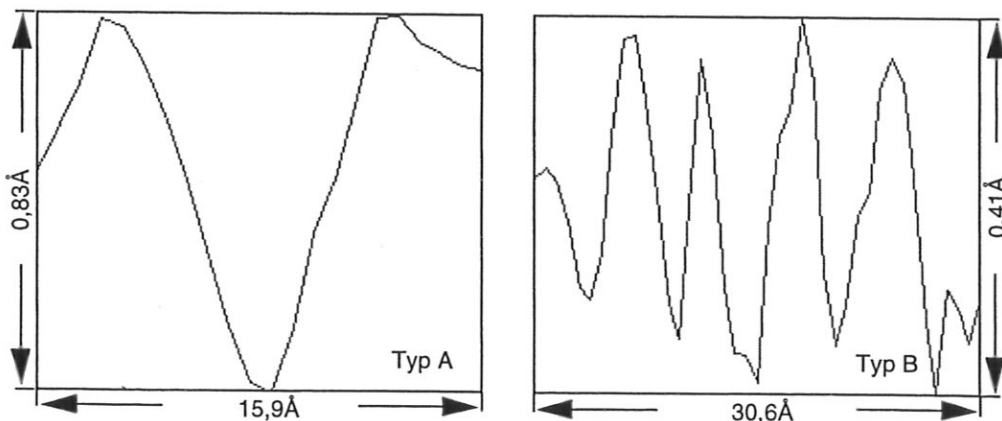


Abbildung 27: Linienprofile der Minima vom Typ A und Typ B; entnommen den durch Rechtecke eingerahmten Gebieten aus Abb. 28a. Tiefe des Minimums vom Typ A: $0,83 \text{ \AA}$; Typ B: ca. $0,29 \text{ \AA}$.

zen liegen sie auf einer Kurve mit den Eichpunkten aus der TPD-Auswertung (dreieckigen Symbole).

Abb. 28 zeigt sechs RTM-Bilder der Größe $159 \times 159 \text{ \AA}^2$ mit Brombedeckungen von $\Theta = 0,02 \text{ ML}$ bis $\Theta = 0,50 \text{ ML}$. In Abb. 28a laufen die dicht gepackten Reihen in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung von links nach rechts. Sie werden durch zwei Typen von lokalen Minima, im folgenden mit A und B bezeichnet, unterbrochen. Typ A weist einen Abstand von Platinatom zu Platinatom entlang der Reihen von $8,02 \pm 0,20 \text{ \AA}$ und eine Tiefe (Höhendifferenz zwischen Maximum und Minimum des Signals, Abb. 27) von $0,79 \pm 0,04 \text{ \AA}$ auf. Typ B weist hingegen eine Breite von $5,29 \pm 0,17 \text{ \AA}$ und eine Tiefe von $0,29 \pm 0,05 \text{ \AA}$ auf (Abb. 27). Dies entspricht dem drei- bzw. dem zweifachen Abstand aufeinanderfolgender Platinatome in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung. Während die Minima vom Typ A vereinzelt auftreten und mit zunehmender Bedeckung verschwinden, formen die B-Typ-Minima ein regelmäßiges Muster entlang der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung. Die Minima erscheinen regelmäßig in einem Abstand von zwei atomaren Abständen in einer Reihe (Typ B: Abb. 27, Abb. 28a). Die so strukturierten Reihen beginnen ab einer Bedeckung von $\Theta = 0,05 \text{ ML}$ vereinzelt die Gräben der (1×2) -mr-rekonstruierten Oberfläche aufzufüllen. In Abb. 28c entstehen bereits kleine Terrassen aus diesen Ketten (Kasten in Abb. 28c). Benachbarte Reihen ordnen sich dabei vorzugsweise so an, daß ein Minimum einer Kette neben dem Maximum der benachbarten Kette zu liegen kommt. Eine solche Terrasse kann durch eine $c(2 \times 2)$ -Struktur beschrieben werden. Ist die Oberfläche bei einer Bedeckung von $\Theta = 0,12 \text{ ML}$ noch stark ungeordnet und von einzelnen Ketten, die isoliert auf der Oberfläche vorkommen, bestimmt, wachsen die Terrassen mit einer $c(2 \times 2)$ -Struktur bei Bedeckungen von $\Theta = 0,24 \text{ ML}$ zu langen Inseln in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung zusammen (Abb. 28d). Dieser Prozeß setzt sich mit zunehmender Bedeckung fort. Bei $\Theta = 0,50 \text{ ML}$ bilden sich nahezu fehlstellenfreie Terrassen (Abb. 28f).

Die beobachtete Strukturen lassen sich in der Weise interpretieren, daß Platinatome in den dicht gepackten Reihen durch Bromatome ersetzt werden. Es bilden sich Pt-Br-Ketten. Die Platinatome, die lokal durch das Brom verdrängt worden sind, bilden mit weiteren Platinatomen Pt-Br-Ketten und füllen mit zunehmender Bedeckung die Gräben der (1×2) -mr-rekonstruierten Oberfläche auf. Es ist nur lokaler Massentransport nötig. Die einzige Alternative zu diesem Modell ist die Adsorption der Bromatome „on top“ eines Platinatoms. Diese Alternative erfordert aber einen nicht-lokalen Massentransport, um die Gräben der mr-Rekonstruktion aufzufüllen. Weiterhin spricht die hohe Stabilität einzelner Ketten, wie in Abb. 28c–e zu erkennen ist, für die Ausbildung einer starken Bindung in Richtung der Ketten. In Kap. 7 wird gezeigt, daß Pt-Br-Ketten diese Bedingung gut erfüllen. Schließlich spricht die geringe Austrittsenergieänderung gegen eine „on top“-Adsorption von Brom (Abb. 26). Im folgenden wird das Modell der Bildung von Pt-Br-Ketten zur Interpretation der Bilder verwendet.

Das Kugelmodell in Abb. 29 verdeutlicht die Bildung der Pt-Br-Ketten noch einmal. Bei geringer Bedeckung werden zunächst einzelne Platinatome in den dicht gepackten Reihen durch Bromatome substituiert. Die freiwerdenden Platinatome bilden mit zusätzlichen Bromatomen weitere Pt-Br-Ketten, die die Gräben auffüllen. Bei $\Theta = 0,50 \text{ ML}$ stellt sich eine wohlgeordnete, qua-

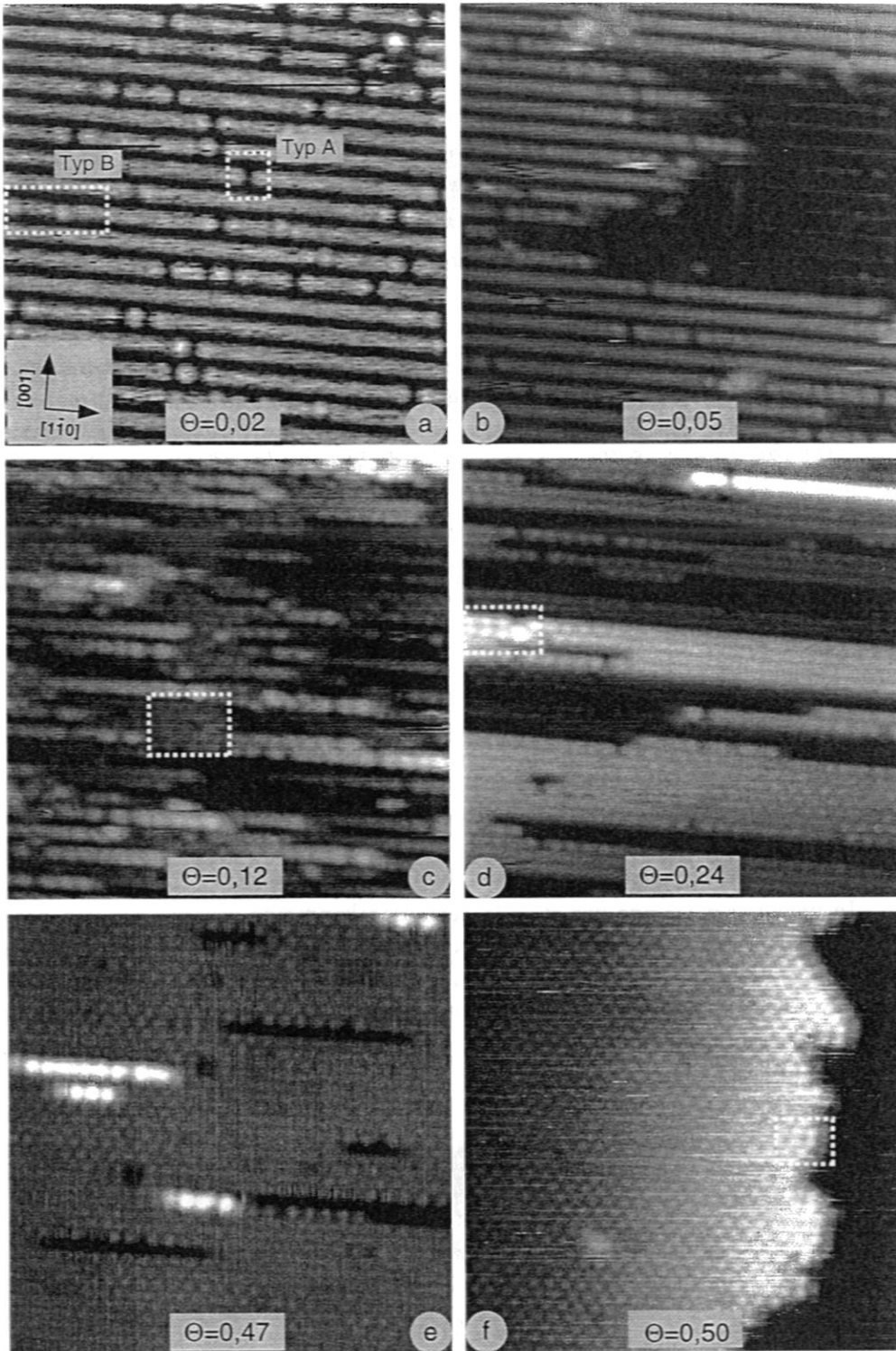


Abbildung 28: RTM-Bilder von Br/Pt(110) ($159 \times 159 \text{ \AA}^2$);
 Bild a: $U_t = 31 \text{ mV}$; $I_t = 0,11 \text{ nA}$; Bild b: $U_t = -372 \text{ mV}$; $I_t = -0,50 \text{ nA}$;
 Bild c: $U_t = 176 \text{ mV}$; $I_t = 0,19 \text{ nA}$; Bild d: $U_t = -44 \text{ mV}$; $I_t = -0,86 \text{ nA}$;
 Bild e: $U_t = 9 \text{ mV}$; $I_t = 0,25 \text{ nA}$; Bild f: $U_t = 54 \text{ mV}$; $I_t = 1,36 \text{ nA}$.

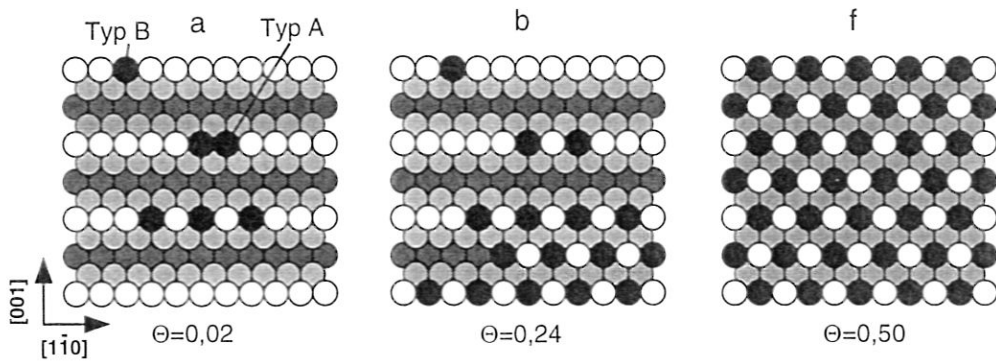


Abbildung 29: Kugelmodell der $Pt(110)$ -Oberfläche mit adsorbiertem Brom in Abhängigkeit der Bedeckung. Die schwarzen Kugeln symbolisieren Bromatome. Die Bezeichnung der Einzelschemata (a, b, f) bezieht sich auf die RTM-Bilder aus Abb. 28. Typ A: 2 Bromatome in die dicht gepackte Reihe eingebaut, Typ B: ein Bromatom eingebaut.

sihexagonale $c(2 \times 2)$ -Überstruktur durch die Pt-Br-Ketten ein. Die (1×2) -m-Rekonstruktion wird durch diesen Umordnungsprozeß aufgehoben und durch das beschriebene Übergitter ersetzt. Die Anzahl der Platinatome in der obersten Schicht bleibt bei dieser Umorganisation der Oberfläche erhalten.

Das Auftreten von einzelnen Ketten als relativ eigenständige Struktur zeigt sich besonders deutlich bei Bedeckungen knapp unterhalb von $\Theta = 0,50$ ML, z.B. bei $\Theta = 0,47$ ML. Man erhält ausgeprägte $c(2 \times 2)$ -Flächen, die vereinzelt von fehlenden Reihen unterbrochen sind. Gleichzeitig sitzen Pt-Br-Adreihen auf der $c(2 \times 2)$ -Struktur (Abb. 28e). Diese Fehlstellen und Adreihen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verschwinden erst bei $\Theta = 0,5$ ML.

In der obersten Lage der $c(2 \times 2)$ -Terrassen kann eine weitere Art von Fehlstellen auftreten. Einzelne Ketten können sich an Störstellen wie Stufen oder Fremdatomen lokal gegenüber der $c(2 \times 2)$ -Struktur um einen nächsten Nachbarabstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verschoben anordnen, so daß sich lokal eine $p(2 \times 1)$ -Struktur ausbildet. Die gekennzeichneten Gebiete in Abb. 28d und f zeigen Gebiete mit $p(2 \times 1)$ -Überstruktur.

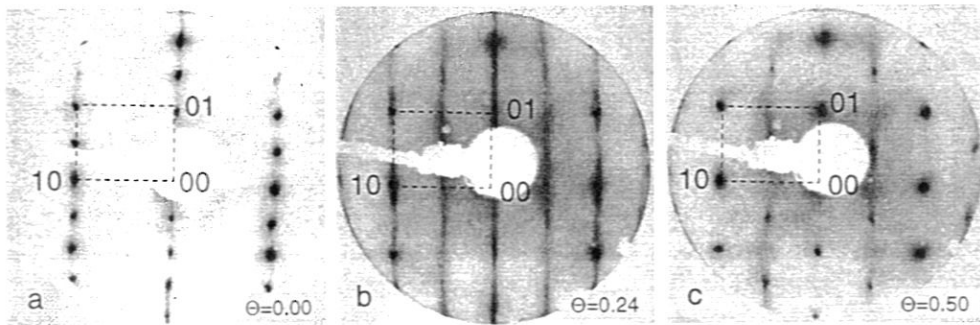


Abbildung 30: LEED-Strukturen für $Br/Pt(110)$ bei $U_{LEED} = 79,7$ V; Brombedeckungen: $\Theta = 0,00$ ML, $0,24$ ML, $0,50$ ML.

Der Umordnungsprozeß kann ebenfalls in den LEED-Bildern beobachtet werden. Abb. 30a gibt ein LEED-Bild der sauberen Pt(110)-Oberfläche wieder. Die halbzahligen Reflexe in (01)-Richtung, verursacht durch die (1×2)-mr-Rekonstruktion, sind gut ausgeprägt. Für $\Theta = 0,24$ ML sind die halbzahligen Reflexe bereits verschwunden. Die unregelmäßigen Terrassenabstände bewirken eine streifige Struktur entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung. Ansatzweise ist ein zentraler Reflex $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ im Zentrum der Einheitszelle zu erkennen, der charakteristisch für die $c(2\times 2)$ -Struktur ist. Dieser erscheint deutlich bei $\Theta = 0,50$ ML, wie aus den RTM-Bildern zu erwarten war.

Für den Bereich von $\Theta = 0,0$ ML bis $\Theta = 0,5$ ML ist die Austrittscharakteristik in Abhängigkeit der Präparationstemperatur dargestellt (Abb. 26). In Analogie zur Austrittscharakteristikänderung ($\Delta\Phi_a$) durch die Adsorption von Brom auf Au(100) [Bertel und Netzer (1980)] steigt bei geringen Bedeckungen die Austrittsarbeit an. Im Gegensatz dazu induziert Brom bei der Adsorption auf Pt(111) [Bertel et al. (1979)] eine Absenkung der Austrittsarbeit bei niedriger Bedeckung. Die in Abb. 26 gezeigte Austrittscharakteristikänderung durchläuft ein Maximum von $\Delta\Phi_a = 110$ meV für eine Bedeckung von $\Theta = 0,15$ ML. Das Maximum fällt mit einer maximalen Unordnung von einzelnen Pt-Br-Ketten auf der Oberfläche zusammen (Abb. 28c). Die Änderung zwischen der sauberen Oberfläche und der geordneten $c(2\times 2)$ -Überstruktur beträgt lediglich $\Delta\Phi_a = 72$ meV. Da die Pt-Br-Bindung einen ausgeprägten heteropolaren Charakter trägt (Kap. 7), läßt sich aus der geringen Austrittscharakteristikänderung auf nahezu vollständige Kollinearität der Ketten schließen. Das „on top“-Modell erscheint auf Grund der kleinen Austrittscharakteristikänderung als sehr unwahrscheinlich.

6.2.2 Überstrukturen für Brombedeckungen über 0,5 Monolagen

Eine weitere Erhöhung der Brombedeckung auf $\Theta = 0,53$ ML führt zum Auftreten von Reihen in [001]-Richtung, die neben Gebieten mit $c(2\times 2)$ -Struktur existieren (Abb. 31). Die Reihen liegen nicht auf der $c(2\times 2)$ -Struktur, sondern ersetzen sie. Der Abstand zwischen zwei Platinatomen beträgt $3,91 \pm 0,27$ Å (siehe Kasten in Abb. 31). Im LEED-Bild sind der zentrale Reflex der $c(2\times 2)$ - und die $\frac{1}{3}0$ und $\frac{2}{3}0$ Reflexe einer (3×1) -Überstruktur zu erkennen. Eine Bedeckung von $\Theta = 0,56$ ML zeigt im LEED-Bild eine gut ausgeprägte (3×1) -Struktur. In den RTM-Bildern ist jedoch keine regelmäßige Struktur zu sehen. Eine solche Diskrepanz zwischen LEED- und RTM-Ergebnissen wurde auch auf anderen Oberflächen gefunden [Niehus und Achete (1996)].

Bei Bedeckungen über 0,56 ML konnte während der Aufnahme der RTM-Bilder eine Veränderung der Struktur festgestellt werden. Die Veränderung war um so stärker, je geringer die Tunnelspannungen und je höher die Tunnelströme waren. Das Brom scheint in diesem Bedeckungsbereich sehr schwach an die Oberfläche gebunden zu sein, so daß die Tunnelspitze die Atome in ihrer Position verändern kann.

Die schrittweise Erhöhung der Brombedeckung führt zu einer Vielfalt von Überstrukturen, die mit LEED beobachtet worden sind. Die einzelnen Strukturen sind in der Arbeit von Sandl [Sandl (1993)] beschrieben und in Abb. 25

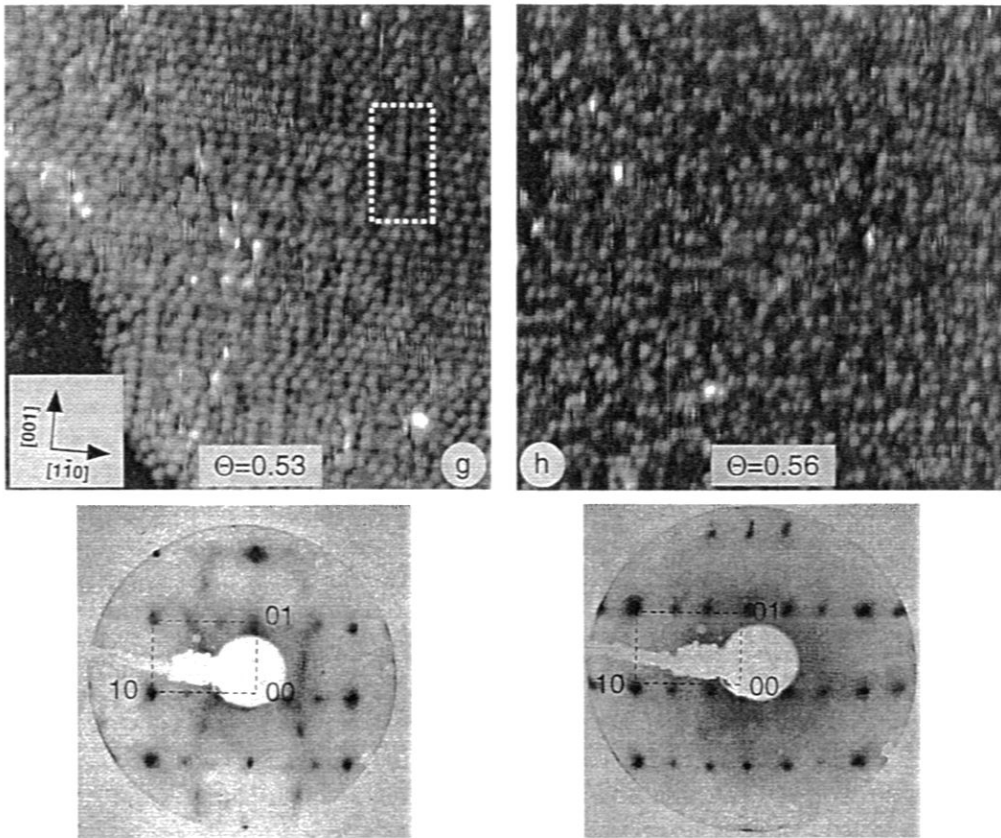


Abbildung 31: RTM-Bilder ($159 \times 159 \text{ \AA}^2$) mit dazugehörigen LEED-Aufnahmen bei Brombedeckungen von $\Theta = 0,53 \text{ ML}$ und $\Theta = 0,56 \text{ ML}$ Bild g: $U_t = 372 \text{ mV}$; $I_t = 0,28 \text{ nA}$; Bild h: $U_t = -47 \text{ mV}$; $I_t = -1,17 \text{ nA}$. LEED-Strukturen bei $U_{LEED} = 79,7 \text{ V}$ aufgenommen.

noch einmal angegeben.

6.2.3 Morphologie für eine Bedeckung von 0,5 Monolagen

Wie in Kap. 6.2.1 beschrieben, bildet sich bei einer Bedeckung der Pt(110)-Oberfläche mit einer halben Monolage Brom eine wohlgeordnete $c(2 \times 2)$ -Struktur. Abb. 32 zeigt einen $38,7 \times 38,7 \text{ \AA}^2$ großen Ausschnitt, in dem die einzelnen Platinatome gut aufgelöst sind. Auf der linken unteren Seite ist die Einheitszelle eingezeichnet. Der Einheitsvektor \vec{a}_1 in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verdoppelt seine Länge im Vergleich zur (1×2) -mr-Rekonstruktion auf der sauberen Pt(110)-Oberfläche. In $[001]$ -Richtung bleibt der Einheitsvektor \vec{a}_2 erhalten. Diese zentrierte (nicht primitive) Einheitszelle enthält vier Atome: 2 Bromatome bei $(\frac{1}{2}, 0)$ und $(0, \frac{1}{2})$ und 2 Platinatome bei $(0, 0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Es handelt sich nicht um eine reine hexagonale Struktur, da die Winkel $\angle(a_1, b) = 56,6^\circ$ ($54,8^\circ$) und $2\angle(a_2, b) = 66,7^\circ$ ($70,5^\circ$), ebenso wie die Atomabstände $a_1 = 5,29 \pm 0,17 \text{ \AA}$ ($5,54 \text{ \AA}$) und $b = 4,81 \pm 0,15 \text{ \AA}$ ($4,80 \text{ \AA}$) nicht identisch sind. Die Werte in Klammern geben die auf Grund der bekannten Substratstruktur zu erwartenden Längen und Winkel wieder. Die Einheitszelle vergrößert sich damit und

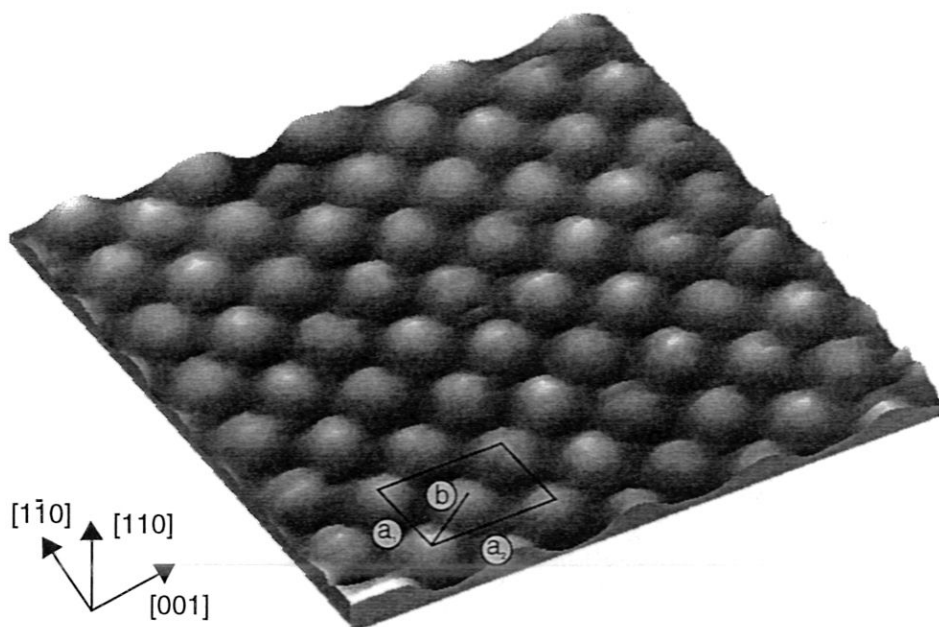


Abbildung 32: RTM-Bild der $c(2 \times 2)$ -Br/Pt(110)-Oberfläche mit atomarer Auflösung ($38,7 \times 38,7 \text{ \AA}^2$) ($U_t = 114 \text{ mV}$; $I_t = 0,29 \text{ nA}$). Eingezeichnet ist die Einheitszelle mit den Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 .

die Symmetrie ändert sich ebenfalls. Die Oberfläche besitzt keine $p2mm$ Symmetrie wie die saubere mr -rekonstruierte Oberfläche, sondern es handelt sich bei der brombedeckten Oberfläche um eine nicht-symmorphe Raumgruppe des Typs $c2mm$. Diese enthält eine zweifache Drehachse und zwei diese einschließende Spiegelebenen. Zusätzlich gibt es auf dieser Oberfläche zwei senkrecht zueinander stehende Gleitspiegelebenen. Von den beiden Spiegelebenen, ebenso wie von den Gleitspiegelebenen zeigen jeweils eine in $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtung. Im folgenden wird die Änderung der Oberflächenmorphologie durch die Chemisorption von Brom auf mikroskopischer, mesoskopischer und makroskopischer Größenskala beschrieben.

Die Struktur der Stufen auf mikroskopischer Größenskala unterscheidet sich von der sauberen rekonstruierten Oberfläche. In den Abb. 33a und b sind die Stufen in $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung dargestellt. In $[1\bar{1}0]$ -Richtung können sich keine Stufen mehr ausbilden, die über mehrere 100 \AA frei von Kinken sind. Nach einem mittleren Abstand von ca. 40 \AA unterbricht ein Kink den Stufenverlauf. Deutlicher ändert sich die Form der Stufen in $[001]$ -Richtung. Wie auf der sauberen Oberfläche, gibt es kaum Stufen, die auf mikroskopischer Skala entlang der $[001]$ -Richtung laufen. Statt dessen werden Stufenverläufe, die einen Winkel von $56,6^\circ$ ($\angle(a_1, b)$) und $123,2^\circ$ ($\angle(a_1, b) + 2\angle(b, a_2)$) zur $[001]$ -Richtung einschließen, bevorzugt gebildet (Abb. 33a, Abb. 35). Verläuft die Stufe in $[001]$ -Richtung, so ist dies mit einer Fehlstelle auf der Terrasse in der Nähe der Stufe verbunden. Eine solche Fehlstelle kann z.B. eine lokale $p(2 \times 1)$ -Struktur sein.

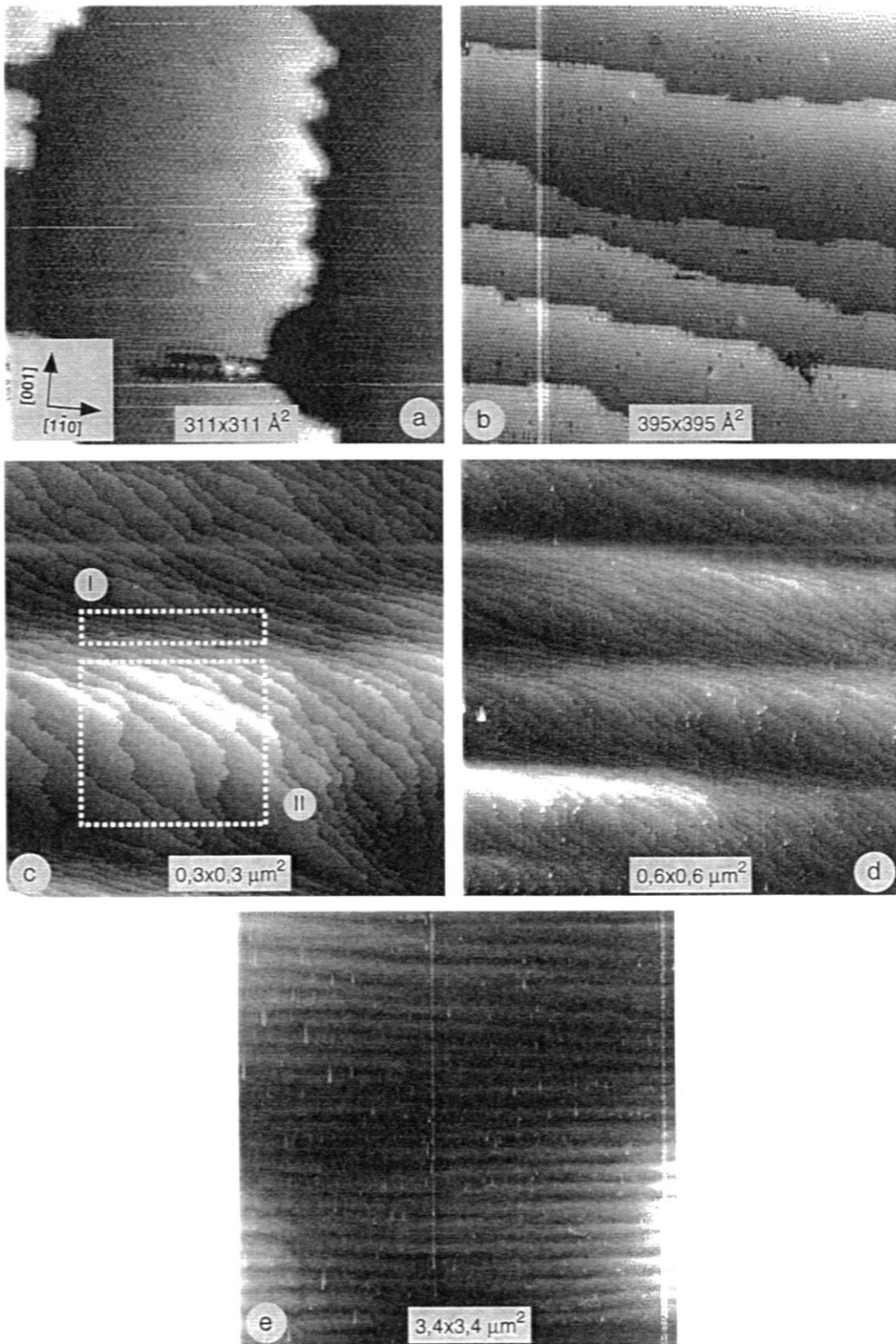


Abbildung 33: RTM-Bilder einer mit $\Theta = 0,5 \text{ ML}$ bedeckten $\text{Pt}(110)$ -Oberfläche:
 a: (001) -Stufen ($U_t = 54 \text{ mV}$; $I_t = 1,36 \text{ nA}$); b: $(1\bar{1}0)$ -Stufen ($U_t = 23 \text{ mV}$; $I_t = 0,59 \text{ nA}$); c: Stufenform ($U_t = -431 \text{ mV}$; $I_t = -0,69 \text{ nA}$);
 d: Form der Inseln ($U_t = -431 \text{ mV}$; $I_t = -0,69 \text{ nA}$); e: Periodizität der Inseln ($U_t = 161 \text{ mV}$; $I_t = 0,29 \text{ nA}$).

Strukturen der Br/Pt(110)-c(2×2)-Oberfläche	Charakteristische Größen
Abstand der Platinatome in $[1\bar{1}0]$ -Richtung (a_1)	$5,29 \pm 0,17 \text{ \AA}$
Abstand der Platinatome zwischen den Reihen (b)	$4,81 \pm 0,15 \text{ \AA}$
Tiefe der Bromminima	$0,29 \pm 0,05$
mesoskopische Periode	$1486 \pm 28 \text{ \AA}$
$\angle(a_1, b)$	$56,6^\circ$
$2\angle(a_2, b)$	$66,7^\circ$
minimale Breite der Terrassen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung	$100 \text{ \AA} - 500 \text{ \AA}$
minimale Breite der Terrassen in $[001]$ -Richtung	$10 \text{ \AA} - 50 \text{ \AA}$

Tabelle 6: Dimensionen auf der Br/Pt(110)-c(2×2)-Oberfläche

Auf Grund der vollkommen veränderten Zusammensetzung der obersten Schicht, die eine Modifikation der Stufenformen bewirkt, ändert sich das mesoskopische Relief auf dieser Oberfläche ebenfalls grundlegend. Zur Vereinfachung der Beschreibung der Oberflächenstruktur wird folgende Konvention eingeführt: Die Abmessungen in $[001]$ -Richtung werden mit „Breite“ und Abmessungen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit „Länge“ bezeichnet. Die langgestreckten Inseln der sauberen Pt(110)-Oberfläche, die sieben monoatomare Lagen hoch waren, verschwinden vollkommen. Es entsteht eine mesoskopische Struktur, die durch eine regelmäßige Variation der Stufendichte hervorgerufen wird. Die Stufen, die entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen, treten mit einer Periode von $1486 \pm 28 \text{ \AA}$ in $[001]$ -Richtung (Abb. 33d) gehäuft auf. Jeweils etwa zehn Stufen, getrennt durch Terrassen der Breite von 10 \AA bis 50 \AA , wechseln sich ab mit Terrassen einer Breite bis zu 1000 \AA . D.h., sobald die Stufenrichtung von der $[1\bar{1}0]$ -Richtung abweicht, vergrößern sich die Stufenabstände und breite Terrassen entstehen. Die Anhäufung der Stufen geschieht nur in $[001]$ -Richtung, während in $[1\bar{1}0]$ -Richtung kein solches Phänomen zu beobachten ist. Die Terrassen haben in $[1\bar{1}0]$ -Richtung nahezu gleiche minimale Längen von einigen 100 \AA .

Das Auftreten der Stufen wird durch die makroskopische Hügelstruktur be-

wirkt, die sich gegenüber der sauberen Oberfläche nicht verändert hat. Die Hügel mit einer Ausdehnung von $5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ und einer Höhe von 50 \AA ($0,06^\circ$ Abweichung von der idealen (110)-Oberfläche) erzwingen um den höchsten Punkt der Hügel konzentrisch verlaufende Stufen. Die Wechselwirkung zwischen den Stufen bewirkt eine Modulation des Stufenverlaufs, die das mesoskopische Relief entstehen läßt. In Abb. 33d befindet sich der höchste Punkt in der linken unteren Ecke. Die Stufen führen von der linken unteren in die rechte obere Ecke des Bildes kontinuierlich abwärts. Deutlich wird der Stufenverlauf noch einmal in Abb. 33c. Während die Stufen im Kasten I des Bildes fast ausschließlich in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen, dominieren im Kasten II der Abb. 33c Stufen in $[001]$ -Richtung. Man beachte, daß die in Abb. 33c und d dargestellte Struktur keine Hügelstruktur ist. Auf Grund des Abzugs eines linearen Untergrundes in allen Bildern erscheinen Gebiete mit hohen Stufendichten in diesem Fall als dunkle Stellen. Zur Verdeutlichung sei auf Abb. 34 verwiesen, in der eine andere Darstellungsart derselben Struktur gewählt ist. Die Ergebnisse sind noch einmal in Tab. 6 zusammengefaßt.

6.3 Diskussion

Die Änderung der Geometrie der obersten Lage der Pt(110)-Oberfläche durch die Chemisorption einer halben Monolage Brom führt, wie zu erwarten war, zu einer fundamentalen Veränderung der Morphologie der Oberfläche. Die Inselstruktur, die das mesoskopische Relief auf der sauberen Pt(110)-Oberfläche erzeugt, verschwindet vollständig und wird durch ein Relief gleichgerichteter Stufen unterschiedlicher Dichte ersetzt. Die Stufendichtefluktuations bildet eine Periode in [001]-Richtung aus, die mit 1486 \AA die gleiche Periodenlänge besitzt wie das Inselrelief auf der sauberen Oberfläche. Mit dem Verschwinden der (1×2) -mr-Rekonstruktion verschwindet ebenfalls die ausgeprägte Anisotropie der Stufen entlang der $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtung. Die Stufen entlang der $[001]$ -Richtung sind viel weniger stark ausgefranst. Unverändert bleibt die makroskopische Welligkeit in der Größe von $5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$, die wohl aus der Vorbehandlung des Kristalls herrührt. Im folgenden soll ein qualitatives Modell zur Erklärung des Stufenverlaufs und des daraus resultierenden mesoskopischen Reliefs gegeben werden.

6.3.1 Das mesoskopische Relief

In Abb. 34 ist noch einmal der Stufenverlauf in einem RTM-Bild der Größe von $1583 \times 1583 \text{ \AA}^2$ dargestellt. Eine Anzahl von etwa zehn Stufen, die in $[1\bar{1}0]$ -Richtung laufen, treten in einem Abstand von 10 \AA bis 50 \AA auf, berühren sich aber nur in seltenen Fällen (Abb. 34 und Abb. 33c). Sobald die Stufenrich-

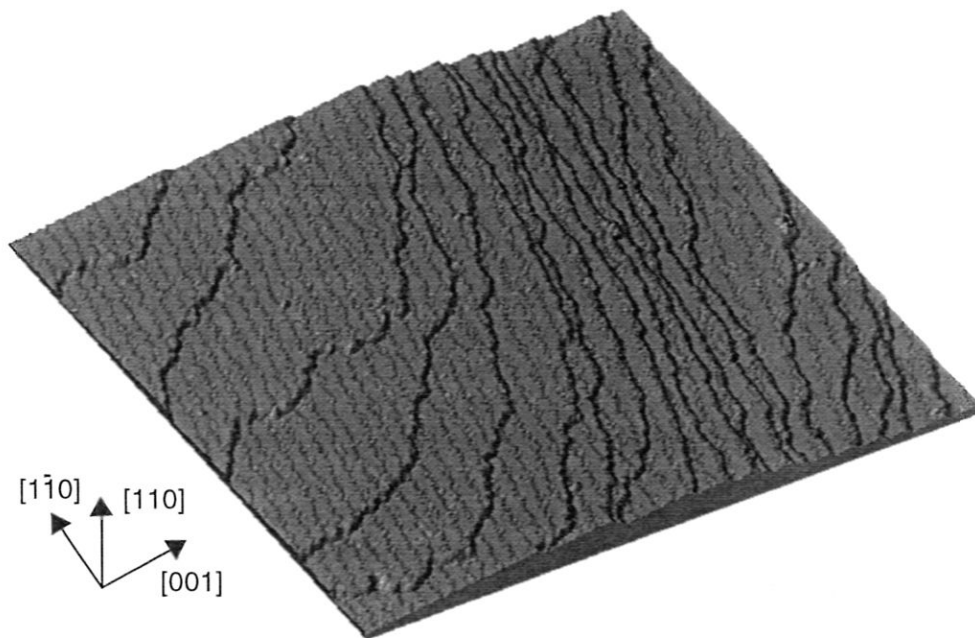


Abbildung 34: Stufenverlauf auf Br/Pt(110) bei einer Bedeckung von $\Theta = 0,5$: $1583 \times 1583 \text{ \AA}^2$ ($U_t = -431 \text{ mV}$; $I_t = -0,69 \text{ nA}$). Die Darstellung entspricht einer Beleuchtung des Reliefs von links oben.

tung von der $[1\bar{1}0]$ -Richtung abweicht, weiten sich die Terrassen zwischen den benachbarten Stufen auf und es entstehen Terrassen mit einer Breite von mehreren 100 Å. Die wechselnde Breite der Terrassen in Abhängigkeit der Stufenrichtung, die die Terrassen begrenzen, läßt auf eine Wechselwirkung zwischen den Stufen schließen, die von der Stufenrichtung abhängt. Läuft die Stufe in $[001]$ -Richtung, entstehen große Terrassen in einem gleichmäßigen Abstand. Eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Stufen kann ein solches Verhalten erklären. Sobald der Stufenverlauf in die $[1\bar{1}0]$ -Richtung schwenkt, verändert sich die Stufen-Stufen-Wechselwirkung. Die gesamte freie Energie des Systems kann durch die Bildung breiter Terrassen und einer Anhäufung von Stufen in wiederkehrenden Abständen minimiert werden.

Neben der Wechselwirkung durch das Verzerrungsfeld der Stufen kann eine elektrostatische Kraft, z.B. in Form von Dipolwechselwirkung zwischen den Stufen, auftreten. Nach Redfield und Zangwill können Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Stufen eine Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Richtung der Stufen und damit der Dipole erklären [Redfield und Zangwill (1992)]. Auf Grund des „terrace-step-kink-Modells“ nach Kossel [Kossel (1927)] berechnen Jayaprakash et al. [Jayaprakash et al. (1984)] die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Stufen. Sie spalten dabei das Dipolmoment pro Länge der Einheitszelle entlang einer Stufe auf in

$$\vec{p} = \vec{p}_{\parallel} + \vec{p}_{\perp}. \quad (35)$$

\vec{p}_{\parallel} ist das Dipolmoment in der Ebene der Oberfläche senkrecht zur Stufe und \vec{p}_{\perp} das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche. Ihre Rechnungen ergeben eine Wechselwirkung, die proportional zu d^{-2} (d : Abstand zwischen zwei benachbarten Stufen) ist, woraus sich die Wechselwirkungsenergie errechnet zu

$$E = \frac{2\pi^3}{3} \frac{p_{\perp}^2 - p_{\parallel}^2}{h^3} \frac{s^3}{A}. \quad (36)$$

A ist die Fläche der Einheitszelle, s die Stufendichte ($s = 0$ bedeutet keine Stufen, $s = 1$ eine Stufe auf jeder atomaren Reihe), h die Höhe der Stufe.

In dem hier vorliegenden Fall einer Pt-Br-Schicht sind die Ladungen ungleich verteilt. Die Bindung von Platin und Brom in den Ketten ist heteropolar ($\text{Br}^{\delta-} - \text{Pt}^{\delta+}$) (Kap. 7.2.1). Aus den Stufenverläufen in Abb. 28f und Abb. 33a, die auf mikroskopischer Skala kaum direkt in $[001]$ -Richtung, sondern meist unter Winkeln von $56,6^\circ$ ($54,8^\circ$) und $123,2^\circ$ ($125,3^\circ$) zur $[001]$ -Richtung verlaufen, läßt sich erkennen, daß die Terrassen bei Vorliegen dieses Stufentyps mit der gleichen Atomsorte abschließen. In Abb. 35 ist eine Terrasse schematisch im Kugelmodell dargestellt. Durch den Abschluß einer Stufe mit derselben Atomsorte wird an den $[001]$ -Stufen Ladung akkumuliert. Dieser Stufentyp ist offensichtlich mit einem großen vertikalen Dipolmoment assoziiert. Dominiert der vertikale Anteil des Dipolmoments, wird die Wechselwirkungsenergie aus Gl. 36 positiv und damit zusätzlich zur elastisch bedingten Abstoßung eine weitere abstoßende Wechselwirkung zwischen den Stufen hervorgerufen.

Für den Fall der $[1\bar{1}0]$ -Stufen ergibt sich ein komplexeres Bild. Wie Abb. 35 zeigt, sind diese Stufen aus abwechselnd Brom- und Platinatomen zusammengesetzt. Auf Grund der heteropolaren Pt-Br-Bindung liegen die Dipolmomente

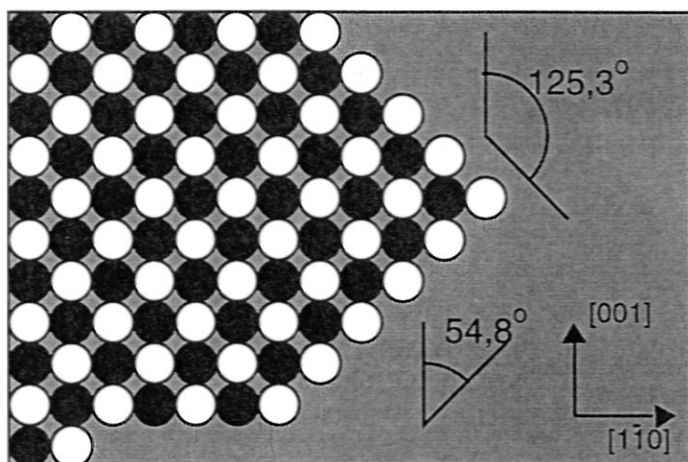


Abbildung 35: Kugelmodell für Stufen auf Br/Pt(110).

vorwiegend in der Ebene der Oberfläche. Dieser Stufentyp bildet nun ein mesoskopisches Relief aus, das nicht durch Bereiche gleichmäßiger Stufendichte erzeugt wird. Vielmehr zerfallen diese Bereiche in Gebiete mit geringer Stufendichte, bzw. Terrassen, und periodisch aufeinanderfolgende Bereiche mit hoher Stufendichte. Diese Erscheinung – auch „step bunching“ genannt – ist aus der Theorie der Oberflächen bekannt. Es handelt sich dabei um eine Art Phasenseparation, die eintritt, wenn die Oberflächenenergie des Bereichs mit gleichmäßiger Stufendichte höher ist als die Summe der Oberflächenenergien von stufenreichen und stufenarmen Teilbereichen [Williams (1994)]. Das Phänomen tritt meist bei Adsorbatsystemen als adsorbatinduzierte Facettierung auf. In diesem Fall kommt es zu einer unterschiedlichen Konzentration des Adsorbats in stufenreichen (Facetten-) und stufenarmen (Terrassen-) Bereichen. Da im vorliegenden Fall die Bromkonzentration auf der gesamten Oberfläche gleich ist (auch in den stark gestuften Bereichen liegt die $c(2 \times 2)$ -Struktur vor), scheidet dieses Modell zur Erklärung periodischer Stufendichtemodulation aus.

Eine Stufenbündelung kann aber auch eintreten, wenn eine langreichweitige, attraktive Wechselwirkung zwischen den Stufen vorliegt [Frohn et al. (1991)]. Eine attraktive Stufen-Stufen-Wechselwirkung kann im wesentlichen zwei Ursachen haben. Die mit den Stufen verbundenen elektrostatischen Dipolmomente verursachen eine elektrostatische Anziehung, falls sie gleichgerichtete Komponenten parallel zur Oberfläche aufweisen (Gl. 28). Eine Stufen-Stufen-Anziehung kann aber auch durch die vom Stufenpotential ausgelösten Friedel-Oszillationen im Leitungselektronengas zustande kommen [Redfield und Zangwill (1992)]. An Cu(110) wird von Frohn et al. [Frohn et al. (1991)] eine attraktive Wechselwirkung beobachtet, die zu einer Häufung der Stufenabstände bei etwa vier bis fünf Atomabständen Distanz führt. Im vorliegenden Fall beträgt der Abstand zwischen den Pt-Br-Ketten $3,92 \text{ \AA}$, die Terrassenbreite in den stufenreichen Bezirken liegt bei 10 \AA bis 50 \AA (Tab. 6). Es liegen also durchaus vergleichbare Verhältnisse vor. Somit ließe sich die periodische mesoskopische Struktur der Br/Pt(110)- $c(2 \times 2)$ -Oberfläche durch Stufenhäufung auf Grund

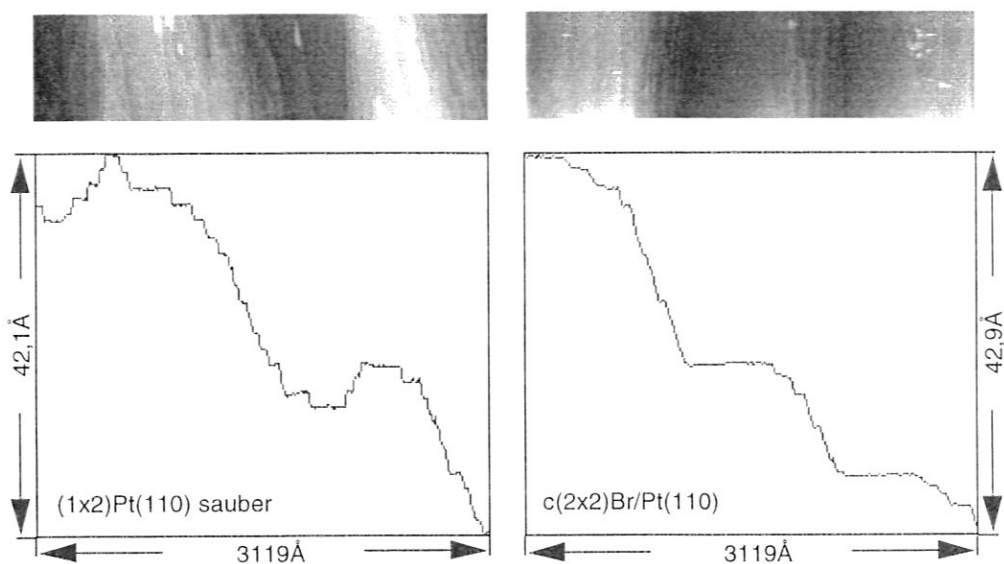


Abbildung 36: *Linienprofile der mesoskopischen Strukturen auf der sauberen (1x2)-Pt(110)- und der Br/Pt(110)-c(2x2)-Oberfläche. Die Linienprofile sind aus den RTM-Bildern überhalb den Linienprofilen der [001]-Richtung entnommen (vgl. auch Abb. 15c und Abb. 33b). Pt(110): ($U_t = 888 \text{ mV}$; $I_t = 0,28 \text{ nA}$); Br/Pt(110): ($U_t = 1250 \text{ mV}$; $I_t = 0,42 \text{ nA}$).*

attraktiver Stufen-Stufen-Wechselwirkung erklären.

Durch die Adsorption von Brom konnte gezeigt werden, daß die mesoskopische Struktur der langgezogenen Inseln auf der sauberen Pt(110)-Oberfläche durch die Eigenschaften der obersten Lage bestimmt wird. Die Änderung der Zusammensetzung und Geometrie der obersten Lage hat auch die Oberflächenmorphologie grundlegend verändert und die Inselstruktur beseitigt. Der Vergleich der beiden Strukturen ist noch einmal in Abb. 36 dargestellt. Auf der sauberen Oberfläche sind die Inseln im Relief deutlich zu sehen, während auf der Br/Pt(110)-c(2x2) nur abwärts gerichtete Stufen zu erkennen sind, die von breiten Terrassen unterbrochen werden. Der Höhenunterschied, von links nach rechts, der durch die mesoskopische Struktur ausgeglichen werden muß, ist in beiden Beispielen der gleiche.

Auffallend ist, daß die Periodizität der mesoskopischen Strukturen auf der reinen und brombedeckten ($\Theta = 0,5 \text{ ML}$) Pt(110)-Oberfläche beinahe identisch ist, obwohl im ersten Fall Inselbildung zur Relaxation der Oberflächenverspannung, im zweiten Fall anziehende Stufenwechselwirkung zur Erklärung herangezogen wurden. Durch Tempern der Probe bei einer höheren Temperatur von 1130 K konnte eine verkürzte Periodenlänge von $1008 \pm 53 \text{ \AA}$ präpariert werden. Die Probe wies einen etwas erhöhten Grad an Verunreinigungen auf, deren Konzentration auf der Oberfläche unter der Nachweisgrenze der Auger-Elektronenspektroskopie lag. Ein leicht erhöhte CO-Desorption nach Sauerstoffpräparation im TPD-Spektrum gibt einen Hinweis darauf, daß Kohlenstoffatome aus dem Volumenmaterial durch die erhöhte Ausheiltemperatur an die Oberfläche segregiert sind. Eine geringe Menge an Kohlenstoff auf der Ober-

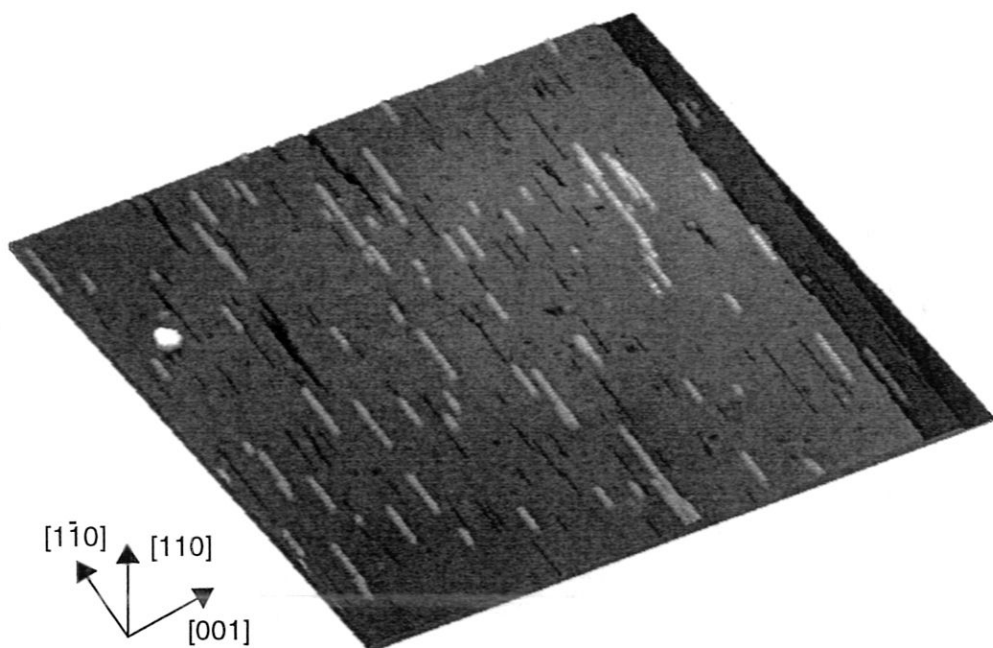


Abbildung 37: RTM-Bild von Br/Pt(110) bei einer Bedeckung von $\Theta = 0,47$ ML mit linearen Ketten aus Br-Pt: $776 \times 776 \text{ \AA}^2$ ($U_t = 9 \text{ mV}$; $I_t = 0,25 \text{ nA}$).

fläche ist somit in der Lage eine verkürzte Periode erzeugen. Demnach ist die Periodenlänge auf der sauberen Pt(110)-Oberfläche nicht kinetisch limitiert, da in diesem Fall die Periode mit steigender Temperatur anwachsen sollte, sondern entspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht. Auf der brombedeckten Oberfläche ändert sich zwar die Morphologie, doch reicht der Massentransport bei $T=780 \text{ K}$ ($T_{\text{präp}}$ der $c(2 \times 2)$ -Struktur) nicht aus, um die periodische Modulation im Relief zum Verschwinden zu bringen.

6.3.2 Lineare Ketten

Eine weitere Besonderheit bei der Adsorption von Brom mit einer Bedeckung von etwas weniger als einer halben Monolage ($\Theta = 0,47$ ML) ist das Auftreten von linearen Ketten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Abb. 37 zeigt eine RTM-Aufnahme der Größe $776 \times 776 \text{ \AA}^2$. Die Ketten haben eine minimale Länge von einem Pt-Br-Pt-Abstand und eine maximale Kettenlängen von ca. 130 \AA . Gleichzeitig mit dem Erscheinen der Ketten auf dem $c(2 \times 2)$ -Gitter treten Gräben in der $c(2 \times 2)$ -Struktur auf. In den meisten Fällen fehlen monoatomare Reihen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit einer Längenverteilung, die der der Adreihen vergleichbar ist. Die einzelnen Atome in den Adreihen können gut aufgelöst werden und zeigen zwei charakteristische Abstände. Der kürzere Abstand beträgt $d_1 = 5,56 \pm 0,18 \text{ \AA}$ (zweifacher Pt-Br-Abstand: $5,54 \text{ \AA}$), der längere $d_2 = 8,29 \pm 0,20 \text{ \AA}$ (dreifacher Pt-Br-Abstand: $8,31 \text{ \AA}$). In Abb. 38 sind zwei Reihen und das darunterliegende $c(2 \times 2)$ -Gitter in atomarer Auflösung dargestellt (zwei Grauskalen wurden so

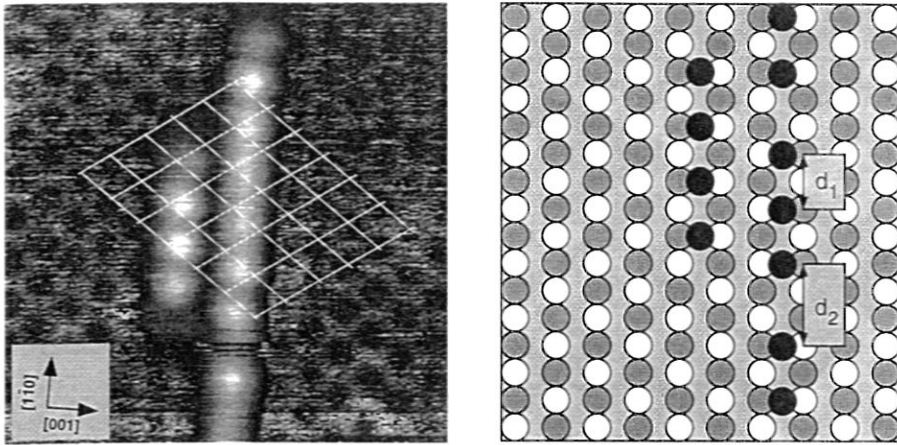


Abbildung 38: Position der Atome der linearen Ketten auf der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur im RTM-Bild: $58,3 \times 58,3 \text{ \AA}^2$ ($U_t = 9 \text{ mV}$; $I_t = 0,25 \text{ nA}$). Zwei verschiedene Grauskalen wurden in das Bild gelegt, so daß die Platinatome des $c(2 \times 2)$ -Grundgitters als dunkle Punkte erscheinen. Die Position der Platinatome der $c(2 \times 2)$ -Struktur sind durch das weiße Gitter markiert.

in das Bild gelegt, daß die Platinatome des Grundgitters als dunkle Flecken erscheinen.). Die Position der Platinatome in den Adreihen kann auf Grund des $c(2 \times 2)$ -Gitters bestimmt werden. In Abb. 38 ist neben dem RTM-Bild die Situation im Kugelmodell veranschaulicht. Die Platinatome der Pt-Br-Ketten sitzen in einem Brückenplatz im Zentrum zweier Dreiecke, deren Ecken von benachbarten Brom- bzw. Platinatomen gebildet werden. Der Abstand zwischen zwei Platinatomen in den Adreihen kann, wie oben bereits erwähnt, zwei Werte annehmen. Den zweifachen (d_1) und den dreifachen Pt-Br-Abstand (d_2). Die entsprechenden Brückenplätze sind energetisch ununterscheidbar. Das häufige Auftreten des dreifachen Pt-Br-Abstands d_2 deutet darauf hin, daß sich die Bindungsverhältnisse in den Pt-Br-Ketten auf der $c(2 \times 2)$ -Schicht von denen auf dem reinen Platinsubstrat unterscheiden. Der doppelte Abstand kann entweder als Fehlen von Bromatomen oder als Einbau zweier Bromatome nebeneinander interpretiert werden. Eine Entscheidung zwischen den beiden Fällen ist auf Grund der RTM-Bilder nicht möglich.

Das Entstehen der Adreihen kann durch eine um 3% zu geringe Brombedeckung, relativ zur halben Monolage, erklärt werden. Das Herauslösen einzelner Bromatome aus der perfekten $c(2 \times 2)$ -Struktur erzeugt Pt-Br-Ketten in der obersten Lage, an deren Enden Bromatome fehlen. Solche Ketten werden durch das Madelungfeld destabilisiert, so daß es für sie energetisch günstiger sein könnte, auf der $c(2 \times 2)$ -Struktur zu liegen. Gestützt wird diese Hypothese durch die Übereinstimmung mit der Bedeckungseichung aus Abb. 26. Das Abzählen der fehlenden Bromatome auf der Oberfläche führt zur gleichen Bedeckung wie die quantitative Auswertung der TPD-Spektren. Dabei wurde angenommen, daß die Adreihen an beiden Seiten durch Platinatome abgeschlossen werden.

6.3.3 Vergleich mit der Atmosphärenpräparation

Die Adsorption von Halogenen auf niederindizierten Platinoberflächen wird nicht nur unter UHV-Bedingungen, sondern auch an Atmosphäre und im Elektrolyten untersucht. Ermöglicht werden solche Untersuchungen durch die Eigenschaft der Halogenschichten, die sauberen Metalloberflächen zu passivieren und vor Verunreinigungen zu schützen. Besonders gut untersucht ist das System Jod auf Platin [DeSimone und Breen (1995)]. Für die Bromadsorption wird der Platineinkristall in einer Wasserstoffflamme bei einer Temperatur von 1500 K einige Minuten ausgeheilt, um anschließend 90 s bei einer Kristalltemperatur von 1300 K einem Gasgemisch aus Argon und Brom ausgesetzt zu werden. Da-

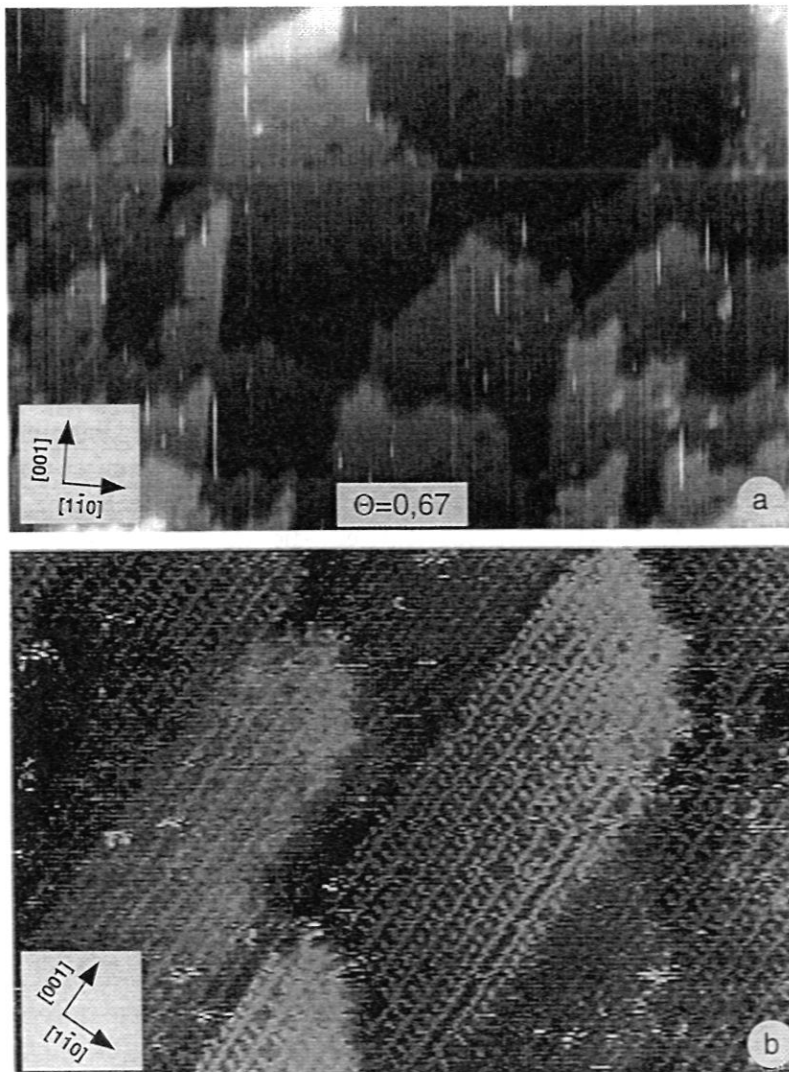


Abbildung 39: RTM-Aufnahmen von Br/Pt(110) im UHV (Bild a) und im Elektrolyten (Bild b) [Bittner et al. (1995)]. Die Bildgröße beträgt in beiden Bildern $559 \times 374 \text{ \AA}^2$. Bild a: $U_t = 625 \text{ mV}$; $I_t = 0,29 \text{ nA}$ Bild b: $U_t = -380 \text{ mV}$; $I_t = -0,27 \text{ nA}$

bei adsorbiert eine Schicht Brom, die beim weiteren Abkühlen die Verunreinigung der Probe durch die Adsorption anderer Atome und Moleküle verhindert. Der Kristall wird dann in eine elektrochemische Zelle montiert und kann dort mit dem RTM untersucht werden [Bittner et al. (1995)]. Ein Problem bei diesem Verfahren ist die Bedeckungseichung. Bittner hat die Bedeckung nach der oben beschriebenen Präparation zu $\Theta = 0,5$ ML bis $\Theta = 1,0$ ML abgeschätzt [Bittner (1996)].

Für die Präparation an Atmosphäre finden Bittner et al. auf der Pt(110)-Oberfläche ein mesoskopisches Relief in der Form von länglichen Terrassen, deren lange Seite in [001]-Richtung, also senkrecht zu den dicht gepackten Reihen verläuft (Abb. 39b) [Bittner et al. (1995)]. Auf den Terrassen finden sich Streifen in [001]-Richtung, die 20 Å auseinanderliegen. Dies entspricht nach Bittner et al. einer (7×1)-Struktur. Im Vergleich dazu ist in Abb. 39a ein RTM-Bild der gleichen Größe aus der UHV-Präparation abgebildet. Die Bedeckung beträgt $\Theta = 0,67$ ML bei einer Präparationstemperatur von $T_{Präp} = 677$ K. In diesem Bereich bilden sich längliche Terrassen aus, die vorwiegend in [001]-Richtung verlaufen. Die mesoskopische Struktur stimmt hier sehr gut mit den Bildern von Bittner et al. überein [Bittner et al. (1995)]. Die mikroskopische Struktur eines (7×1)-Gitters konnte nicht festgestellt werden. Wie in Abb. 25 eingetragen ist, zeigen die LEED-Bilder in diesem Bedeckungsbereich einen Übergang von einer (8×1)- zu einer (3×1)-Struktur.

Auf Grund der wenigen Daten aus Experimenten an Proben, die in Atmosphäre präpariert wurden, ist ein detaillierter Vergleich zwischen den beiden Verfahren nicht möglich. Allerdings zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung bei der oben beschriebenen Brombedeckung. Somit kann vermutet werden, daß vergleichbare Mechanismen bei der Adsorption von Brom in beiden Systemen zugrunde liegen und aus den Erkenntnissen, die am UHV-System gewonnen wurden, Rückschlüsse auf andere Präparationsmethoden erlaubt sind.

7 Elektronische Struktur der Br/Pt(110)-c(2×2)-Oberfläche

Mit Hilfe der RTM-Bilder, die in Kap. 6 erläutert wurden, konnte die Geometrie des Systems Br/Pt(110)-c(2×2) aufgeklärt werden. Das Entstehen von Pt-Br-Ketten, die die Grundlage der Überstruktur bei einer Brombedeckung von 0,5 ML bilden, gibt zu der Vermutung Anlaß, daß das System zum Teil eindimensionalen Charakter besitzt. Besonders deutlich wird dies bei einer Bedeckung von 0,47 ML. In Abb. 38 sind die eindimensionalen Ketten einer mittleren Länge von einigen 10 Å deutlich zu erkennen. Alle diese Adreihen verlaufen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Bindung entlang den Ketten scheint wesentlich ausgeprägter zu sein als senkrecht dazu. Die Richtungsabhängigkeit der Bindung sollte sich in der elektronischen Struktur widerspiegeln. Zustände, die entlang der Reihen miteinander in Wechselwirkung treten, sollten sich durch eine deutliche Dispersion auszeichnen, während die Zustände senkrecht dazu, die eine geringere Wechselwirkung zeigen, keine Dispersion aufweisen.

Ein Modellbeispiel für ein lineares System auf einer Metalloberfläche ist das System O/Cu(110). Mittels verschiedener struktureller Untersuchungsmethoden konnte die Rekonstruktion als eine (2×1)-mr-Struktur bestimmt werden [Besenbacher und Nørskov (1993)]. Die oberste Lage wird aus Cu-O-Ketten gebildet, die senkrecht zu den dicht gepackten Kupferreihen in [001]-Richtung verlaufen. Jede zweite Reihe fehlt. Entlang der Ketten ist die Bindung wesentlich stärker als senkrecht dazu. Die elektronische Struktur der Cu-O-Schicht wurde von Courths et al. durch eine freitragende lineare Kette ohne Wechselwirkung zum Substrat modelliert [Courths et al. (1987)]. Damit konnten einige charakteristische Züge der elektronischen Struktur von O/Cu(110) gut erklärt werden. Es wird sich zeigen, daß das vorliegende System mit seinen Br-Pt-Ketten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, gewisse Parallelen zum System O/Cu(110) aufweist. Zur Untersuchung der elektronischen Struktur wurden die unbesetzten Bänder des Systems Br/Pt(110) bei einer Brombedeckung von 0,5 ML mit IPE vermessen und mit der elektronischen Struktur der sauberen Pt(110)-Oberfläche verglichen. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit ab-initio Rechnungen einer freitragenden Pt-Br-Schicht und einer Pt-Br-Schicht auf einem Platinsubstrat verglichen.

7.1 Ergebnisse der IPE-Messungen

Die unbesetzte Bandstruktur im $\overline{\Gamma X}$ -Azimut wurde bereits von Sandl vermessen [Sandl (1993)]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ergänzende Messungen im $\overline{\Gamma Y}$ -Azimut durchgeführt. Die Ergebnisse sind in einem $E(\vec{k}_{\parallel})$ -Diagramm aufgetragen (Abb. 40). Die Spektren, die den Meßpunkten im $\overline{\Gamma Y}$ Azimut des Diagramms zugrunde liegen, sind in Anhang A1 abgebildet. Die schwarzen Punkte geben die Zustände wieder, die auf der brombedeckten Pt(110)-c(2×2)-Oberfläche gefunden wurden. Die hellgrauen, offenen Kreise zeigen die Ergebnisse der sauberen Pt(110)-Oberfläche [Rangelov und Sandl (1993)]. Weiß hinterlegt sind die Bandlücken in der projizierten Volumenbandstruktur [Sandl (1993)].

Wie in Abb. 40 zu sehen ist, gibt es eine Vielzahl von adsorbatinduzier-

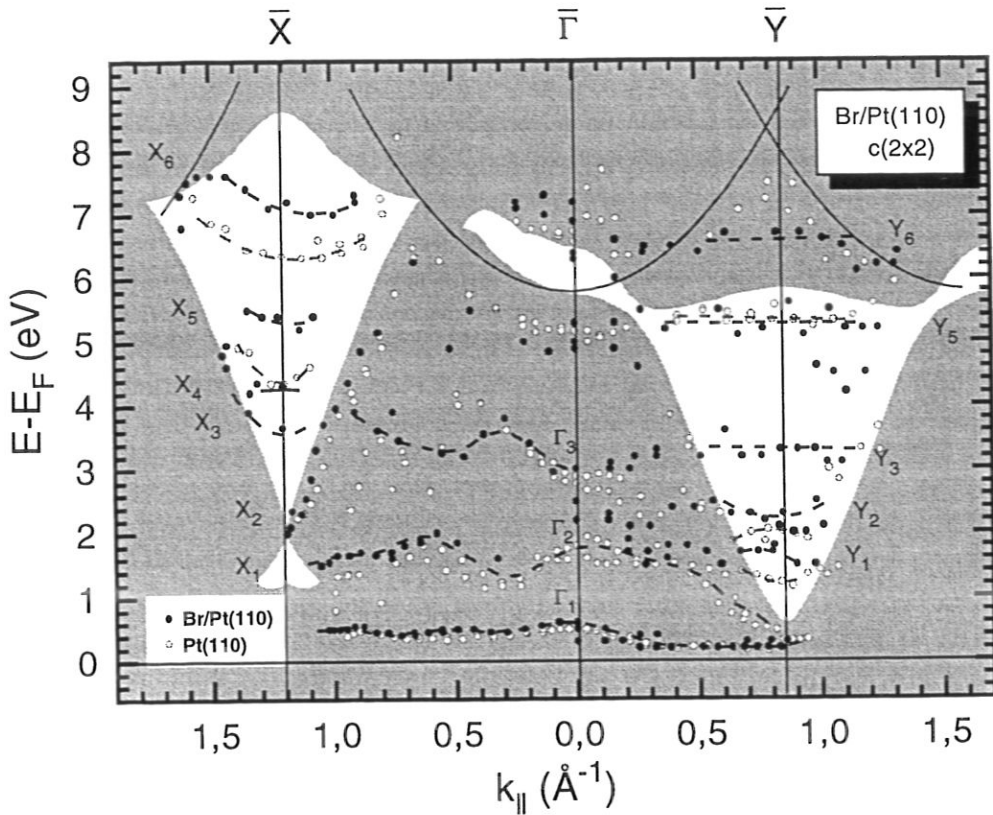


Abbildung 40: Unbesetzter Teil der projizierten Bandstruktur des Systems $\text{Br/Pt(110)-c(2\times 2)}$. Zum Vergleich sind die Daten der sauberen Pt(110) -Oberfläche eingetragen. Die Bereiche der projizierten Bandlücken sind in der Darstellung weiß dargestellt.

ten Zuständen. Schwarze gestrichelte Linien deuten den Verlauf von Bändern an. Die Zustände sind gemäß den Hochsymmetriepunkten, an denen sie auftreten, bezeichnet. In den Bandlücken finden sich Zustände um die Hochsymmetriepunkte \bar{X} und um \bar{Y} . Zudem lassen sich Strukturen erkennen, die auf der projizierten Bandstruktur von \bar{X} über $\bar{\Gamma}$ nach \bar{Y} verlaufen.

Die Bezeichnung der Hochsymmetriepunkte bezieht sich in allen Darstellungen auf die Oberflächenbrillouinzone der sauberen, unrekonstruierten Pt(110) -Oberfläche. Die Änderung der Basisvektoren und der Symmetrie der Oberfläche durch die Chemisorption von Brom erzeugt eine neue Brillouinzone. Der Vergleich der beiden Zonen im reziproken Raum ist in Abb. 42b dargestellt. Auf Grund der Veränderung der Brillouinzone durch die $c(2\times 2)$ -Überstruktur fällt der \bar{X} -Punkt mit dem \bar{Y} -Punkt zusammen. D.h., die Zustände am \bar{X} -Punkt müssen im Prinzip auch am \bar{Y} -Punkt auftreten und umgekehrt. Es sind jedoch für solche „Umklapp“-Prozesse zum Teil nur kleine Intensitäten in der IPE zu erwarten. Dennoch lassen sich für Zustände am \bar{Y} -Punkt entsprechende Zustände am \bar{X} -Punkt (X_2 , X_3 und X_5) finden.

Um die recht komplexen Strukturen besser verstehen zu können, werden im

folgenden ab initio-Rechnungen zu dieser Oberfläche vorgestellt und mit den Meßergebnissen verglichen.

7.2 Diskussion

7.2.1 Elektronische Zustände einer freitragenden Pt-Br-Schicht

In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für theoretische Chemie der Technischen Universität München (Prof. Dr. N. Rösch) wurden von Dr. U. Birkenheuer selbstkonsistente Rechnungen für eine freitragende Pt-Br-Schicht mit unterschiedlichen Konfigurationen durchgeführt. Als Verfahren wurde die FLAPW-Methode (Full Potential Linearized Plane Wave) unter Verwendung einer LDA-Näherung (Local Density Approximation) eingesetzt [Wimmer et al. (1981)]. Die der Rechnung zugrunde gelegte geometrische Anordnung bestand aus Pt-Br-Ketten, die entsprechend dem vorgegebenen fcc(110)-Grundgitter, mit dem Abstand a (Gitterkonstante) zum einen in einer $c(2 \times 2)$ -, zum anderen in einer $p(2 \times 1)$ -Anordnung nebeneinander gelegt wurden (Abb. 41). Die elektronische Struktur, die sich aus den Rechnungen ergibt, ist ebenfalls in Abb. 41 dargestellt. Die Größe der Kreise gibt den relativen Anteil von Bromorbitalen in der jeweiligen Wellenfunktion an.

Die $c(2 \times 2)$ -Pt-Br-Schicht zeigt tatsächlich ein sehr stark eindimensionales Verhalten. Entlang der dicht gepackten Reihen ($[1\bar{1}0]$ -Richtung, $\bar{\Gamma}\bar{X}$) treten Bänder mit starker Dispersion auf. Senkrecht zu den Reihen ($\bar{\Gamma}\bar{Y}$) dispergieren die Zustände sehr wenig, was auf eine geringe Wechselwirkung in $[001]$ -Richtung schließen läßt. Die Bezeichnungen der Hochsymmetriepunkte beziehen sich, wie in Kap. 7.1, auf die Brillouinzone der unrekonstruierten Pt(110)-Oberfläche. Im LCAO-Modell (Linear Combination of Atomic Orbitals) läßt sich die Wechselwirkung zwischen den Atomen veranschaulichen, wie in Abb. 42c schematisch dargestellt ist. Gestützt werden diese Überlegungen durch eine Populationsanalyse der numerischen Ergebnisse.

Die Wechselwirkung zwischen den Brom- und den Platinatomen wird im wesentlichen durch die Wechselwirkung zwischen den p-Orbitale des Broms und den d-Orbitalen des Platins bestimmt. Nahe dem Rand der Brillouinzone der $c(2 \times 2)$ -Struktur in Richtung $\bar{\Gamma}\bar{X}$ (etwa in der Mitte der $\bar{\Delta}$ -Linie: $\bar{\Delta}/2$, Abb. 41) ist zwischen folgenden Orbitalen eine bindende Wechselwirkung möglich: Das p_y -Bromorbital kann mit dem d_{xy} -Orbital der Platinatome (Fall 1 in Abb. 42) π -bindend in Wechselwirkung treten. Die entsprechenden Orbitale haben bei $\bar{\Delta}/2$ eine Energie von $-2,21$ eV (bindend) und $-0,36$ eV (antibindend). Eine ähnliche Bindung entsteht zwischen dem d_{xz} -Orbital des Platins und dem p_z -Bromorbital (Fall 2 in Abb. 42). Die entsprechenden Energien bei $\bar{\Delta}/2$ sind $-2,10$ eV und $-0,23$ eV.

Das energetisch am niedrigsten liegende Band mit einer ausgeprägten Dispersion ist der σ -Bindung zwischen dem p_x -Bromorbital und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Platins zuzuschreiben (Fall 3 in Abb. 42). Der Zustand verläuft in der Mitte der $\bar{\Delta}$ -Linie, bei einer Energie von $-4,28$ eV. Das stark dispergierende unbesetzte Band oberhalb der Fermienergie zeigt s- und $d_{x^2-y^2}$ -Charakter des Platins und p_x -Charakter des Broms. Sein Energiemaximum auf der $\bar{\Delta}$ -Linie

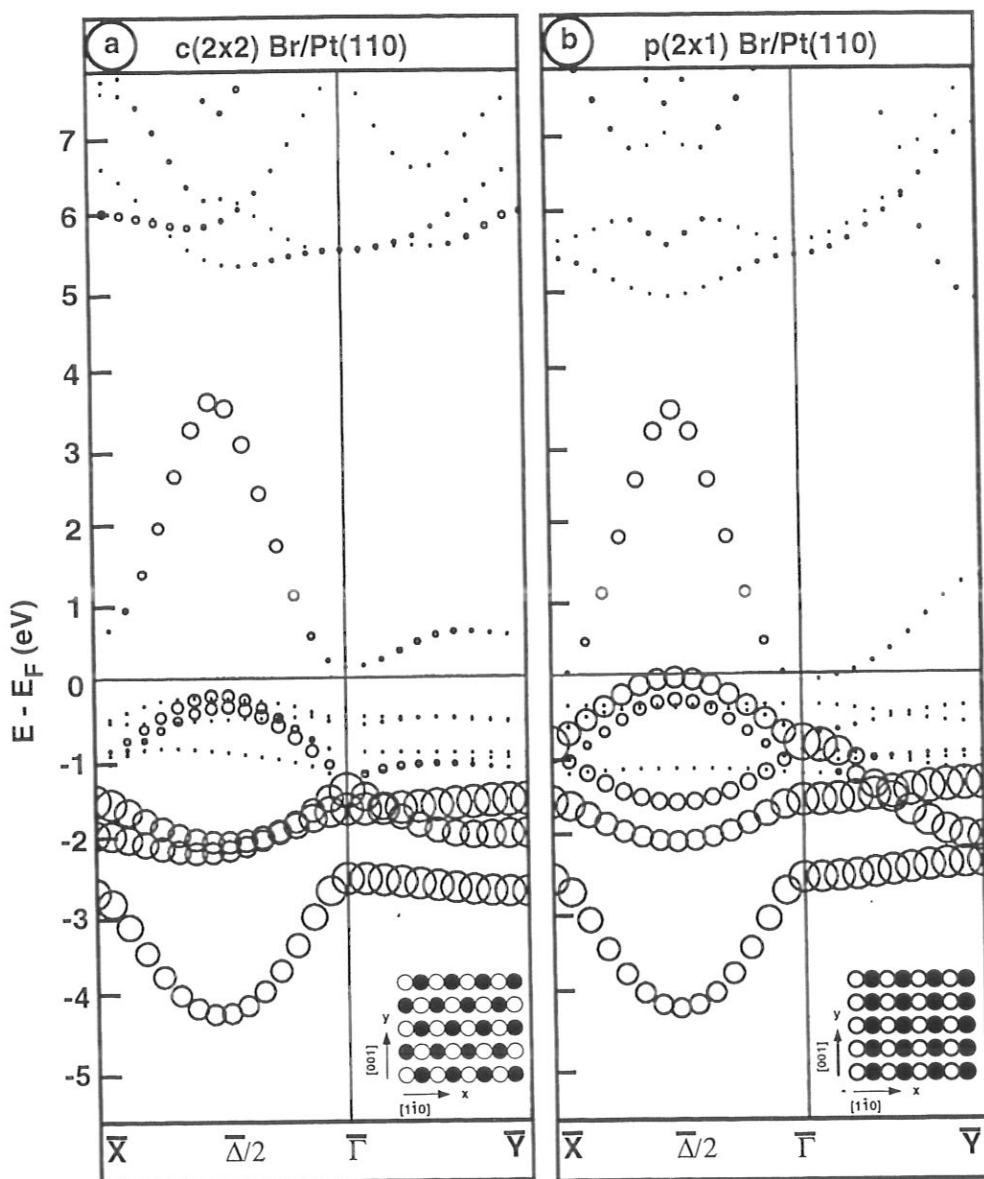
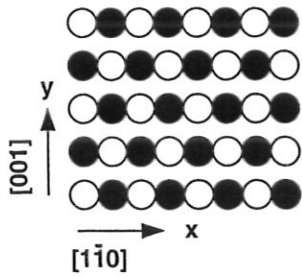


Abbildung 41: FLAPW-Rechnungen zur freitragenden Pt-Br-Monolage. Die Daten sind durch Kreise dargestellt. Die Größe der Kreise gibt den Bromanteil an. Bild a: $c(2 \times 2)$ -Struktur; Bild b: $p(2 \times 1)$ -Struktur

beträgt 3,55 eV. Es handelt sich hier um das antibindende σ -Band, das aber wegen der Anteile der Platin 6s-Zustände nicht symmetrisch zum bindenden σ -Band verläuft.

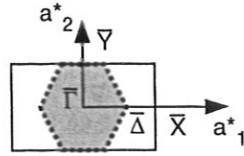
Im Vergleich zu den stark dispergierenden Bändern in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ ist die Dispersion in $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ sehr gering. Das einzige Band mit einer nennenswerten Dispersion hat Energien von $-1,43$ eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und $-2,21$ eV am \bar{Y} -Punkt. Die Dispersion wird durch die Wechselwirkung zwischen den Reihen hervorgerufen, die bei \bar{Y} ausschließlich durch die p_y -Orbitale des Broms zustande kommt. Dies ist

a Modell der $c(2 \times 2)$ -Br/Pt(110)



b Brillouinzonen: fcc(110)

grau: $c(2 \times 2)$ -Struktur
weiß: (1×1) -Struktur



c

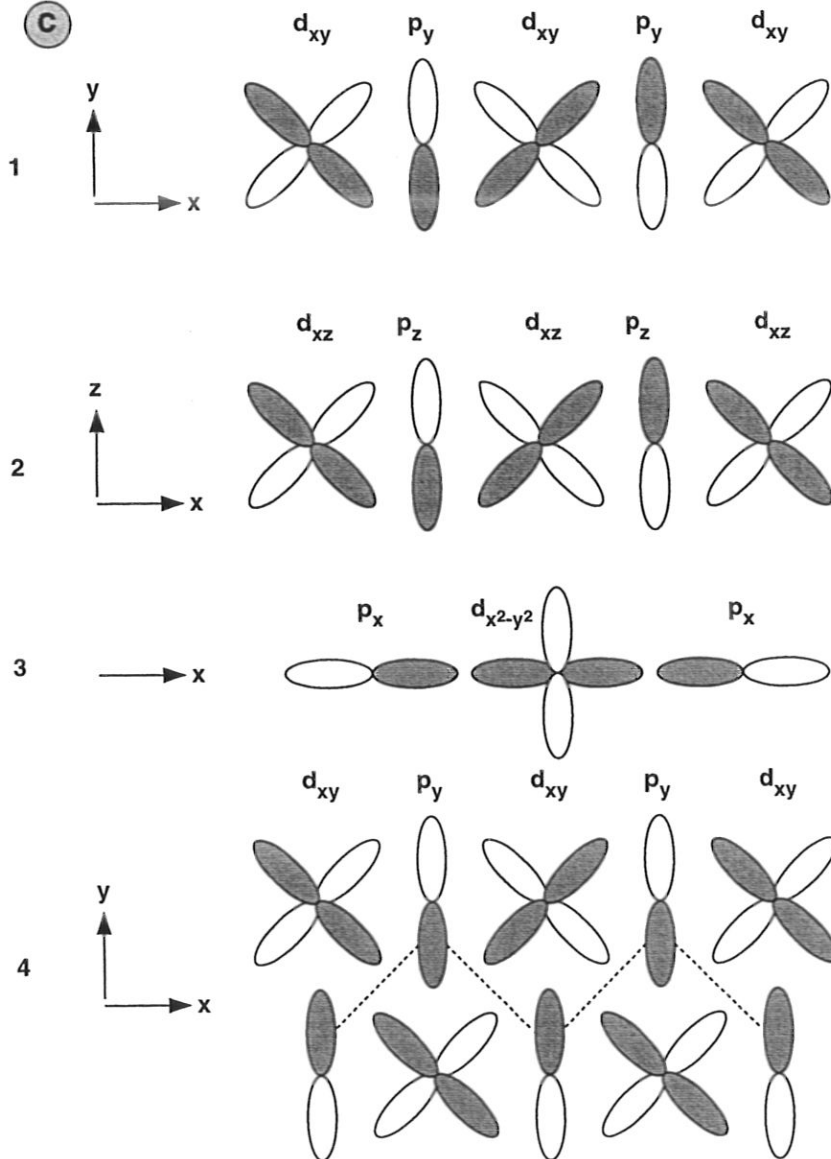


Abbildung 42: a: Kugelmodell der Br/Pt(110)- $c(2 \times 2)$ -Schicht, b: Brillouinzone fcc(110), c: Orbitalmodell zu Pt-Br-Schichten.

in Abb. 42 (Fall 4) dargestellt. Auf Grund der räumlichen Versetzung ist die Wechselwirkung relativ schwach. Dies ändert sich, wenn man statt der $c(2 \times 2)$ -Schicht eine $p(2 \times 1)$ -Struktur betrachtet (Abb. 41b). In dieser Konfiguration können die p_y -Orbitale der Bromatome eine σ -Bindung quer zu den Reihen ausbilden. Daraus ergibt sich eine erheblich stärkere Dispersion des Zustands auf der Linie von $\bar{\Gamma}$ nach \bar{Y} .

Der Energiegewinn im Vergleich zur $c(2 \times 2)$ -Struktur durch die stärkeren Bindungen quer zu den Reihen wird in der $p(2 \times 1)$ -Struktur durch eine energetische Aufwärtsverschiebung der Zustände, die durch die Bindung entlang der Ketten entstehen, überkompensiert. Die Bindungsverhältnisse sind sonst die gleichen wie in der $c(2 \times 2)$ -Schicht. Aus den Diagrammen ist zu entnehmen, daß die antibindenden Zustände bis fast an die Fermikante nach oben verschoben sind. Dies führt zu einer Gesamtenergiebilanz zwischen den beiden Systemen, die die $c(2 \times 2)$ -Schicht energetisch begünstigt. Aus den numerischen Ergebnissen erhält man eine Energiedifferenz zugunsten der $c(2 \times 2)$ -Struktur von 0,42 eV pro primitiver Einheitszelle. Einen wesentlichen Anteil am Energieunterschied steuert nach Birkenheuer [Birkenheuer (1996)] das Madelungpotential bei. Die Pt-Br-Bindung trägt jedoch stark ionischen Charakter. In der $p(2 \times 1)$ -Schicht kommen somit gleichnamig geladene Atome nebeneinander zu liegen, wodurch die Gesamtenergie des Systems ansteigt. Im Gegensatz dazu ist für die $c(2 \times 2)$ -Lage jedes positiv geladene Platinatom von vier negativ geladenen Bromatomen umgeben.

Abgesehen von Details ähnelt die Bandstruktur der Pt-Br-Ketten sehr stark derjenigen, die von Courths et al. in einem einfachen Modell den Cu-O-Ketten auf Cu(110) zugeordnet wurde. Die Wechselwirkung zwischen den Ketten ist trotz des geringeren Kettenabstands (3,92 Å gegenüber 5,11 Å für die Cu-O-Ketten) aus Symmetriegründen nicht wesentlich größer. Im Modell der freitragenden Pt-Br-Schicht kann man also den in der RTM-Studie beobachteten eindimensionalen Charakter der Pt-Br-Ketten gut verstehen. Der Vergleich der unbesetzten Bänder einer freitragenden Schicht mit den gemessenen IPE-Spektren zeigt aber, daß die Strukturen aus den IPE-Messungen nicht durch eine freitragende Schicht erklärbar sind. Die Wechselwirkung mit dem Substrat muß berücksichtigt werden.

7.2.2 Kopplung der freitragenden Pt-Br-Schicht an das Substrat

Um die Kopplung des Substrats an die Pt-Br-Schicht zu untersuchen, wurden auf die Ober- und Unterseite eines fünf Monolagen starken Platinsubstrats jeweils eine der oben beschriebenen $c(2 \times 2)$ -Schichten aus Platin und Brom gesetzt. Die Schichten wurden mit einem sieben Monolagen entsprechenden Abstand periodisch wiederholt, um die in der Rechnung erforderliche dreidimensionale Periodizität zu erzielen. Das Ergebnis der Rechnung ist in Abb. 43 zu sehen.

Die Kopplung an das Substrat führt zu einschneidenden Veränderungen in der Oberflächenbandstruktur. Der Zusammenhang mit den Zuständen einer zweidimensionalen, freitragenden Schicht ist hier nicht mehr offensichtlich. Der Einfluß des Substrats bewirkt im besetzten Teil der Bandstruktur für Zustände

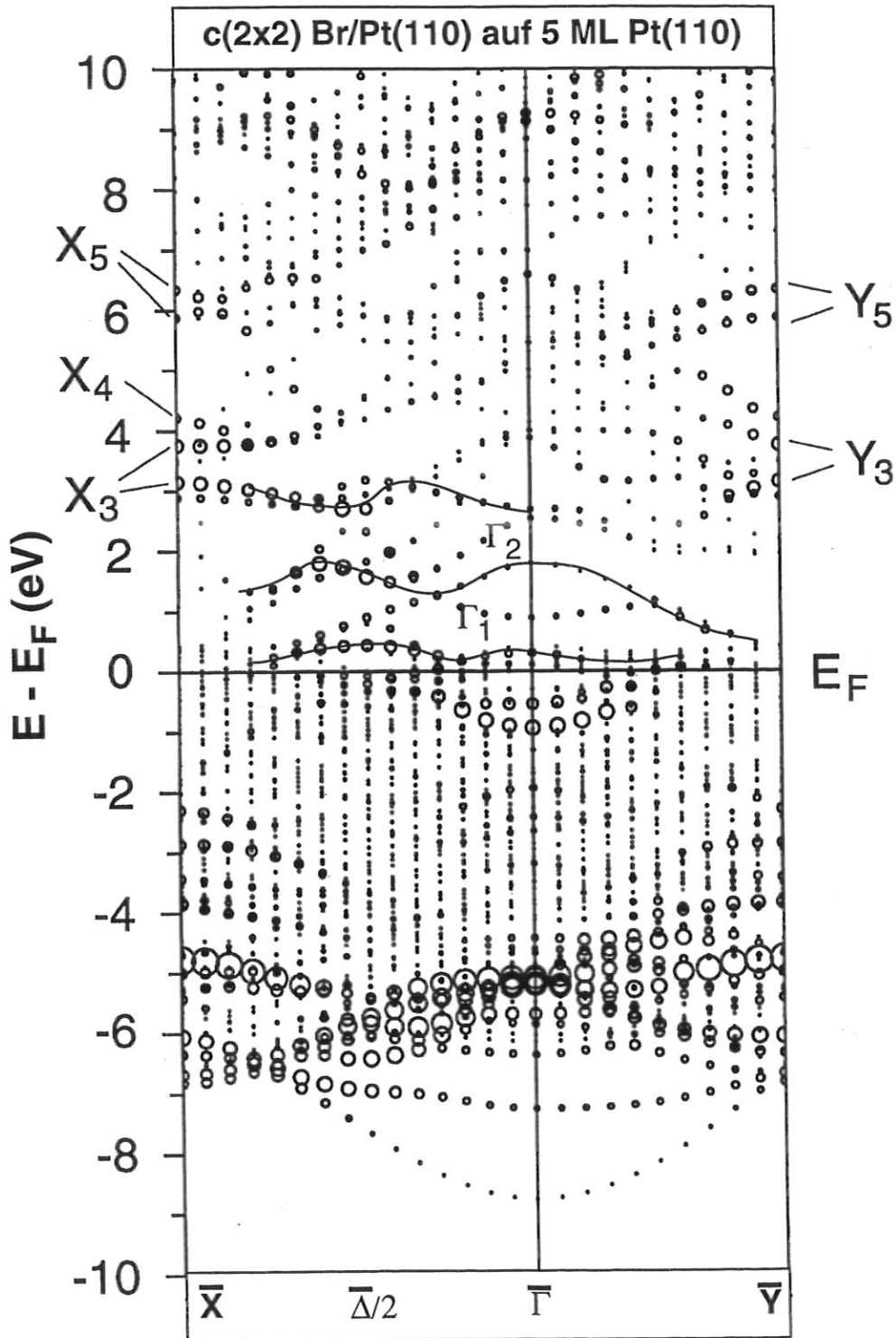


Abbildung 43: FLAPW-Rechnungen mit einer Pt-Br-Monolage auf einer fünf Monolagen dicken Pt(110)-Schicht. Die gerechneten Daten sind durch Kreise dargestellt. Die Größe der Kreise gibt den Bromanteil an. Durchgezogene Linien sind nachträglich eingezeichnete Hilfslinien.

mit Brombeimischung eine starke energetische Absenkung bis an die Unterkante der Platin d-Bindungen. In einem Energiebereich zwischen -5 eV und -7 eV treten sowohl im $\overline{\Gamma Y}$ -, als auch im $\overline{\Gamma X}$ -Azimut solche Zustände auf, die im Fall der freitragenden Schicht im Bereich zwischen dem Fermi-niveau und einer Energie von $-4,5$ eV erscheinen. Die Anisotropie der Dispersion zwischen $\overline{\Gamma Y}$ und $\overline{\Gamma X}$ hat abgenommen. D.h., es tritt eine substratvermittelte Wechselwirkung zwischen den Ketten auf.

Für den unbesetzten Teil der Bandstruktur können jetzt experimentelle und numerische Resultate verglichen werden. Die numerischen Untersuchungen wurden bis zu einer Energie von 10 eV über dem Fermi-niveau gerechnet und sind in Abb. 43 dargestellt. Bei der Wiedergabe der Bandverläufe, die mit Γ_1 , Γ_2 und Γ_3 bezeichnet sind, zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie. Genauere Analysen der Zustände lassen sich an den Hochsymmetriepunkten \overline{X} und \overline{Y} durchführen, da für diese Punkte Populationsanalysen aus den FLAPW-Rechnungen vorliegen. Auf Grund der Veränderung der Oberflächenbrillouinzone beim Übergang in die $c(2 \times 2)$ -Struktur sind der \overline{X} - und der \overline{Y} -Punkt identisch (Abb. 43b). Die Dispersion der Zustände um die beiden Hochsymmetriepunkte kann jedoch verschieden sein.

Der Zustand X_5 weist sowohl bzgl. Platin als auch bzgl. Brom p_x -Charakter auf und kann damit als ein Zustand interpretiert werden, der durch die Bromadsorption von der Unterkante der Bandlücke abgelöst und um ca. 3 eV angehoben wird. X_4 zeigt p_z -Beimischungen von Brom und p_z - sowie, $d_{x^2-y^2}$ -Beimischung von Platin. X_3 schließlich kann als Umklapp des Zustands Y_3 von \overline{Y} verstanden werden.

Die Zustände in der Bandlücke um \overline{Y} können in ähnlicher Weise interpretiert werden. Y_1 und Y_2 sind Zustände, die in die \overline{Y} -Bandlücke geklappt werden und fast reinen Platincharakter aufweisen. Y_3 hingegen kann, ähnlich wie X_4 , als von der Unterkante der Bandlücke abgespaltenen Zustand interpretiert werden [Bertel (1994)]. Er besitzt überwiegend p_y -Charakter mit Beiträgen sowohl von Platin als auch von Brom. Y_5 hat d_{yz} -Charakter, ebenfalls mit Anteilen beider Elemente.

Die Zustände X_3 , Y_3 , X_5 und Y_5 treten in der gerechneten Bandstruktur (Abb. 43) jeweils als Paare auf. Dies kommt durch die Wechselwirkung entsprechender Zustände auf der Vorder- und Rückseite der Schichten zustande, die dementsprechend in Schichtzustände mit gerader und ungerader Symmetrie aufgespalten werden. Der Zustand X_4 trägt p_z -Charakter von Brom und Platin. Er koppelt daher besonders stark an das Substrat. Das führt zu einer größeren Aufspaltung und zu weiterer Wechselwirkung mit anderen Bändern. In der Rechnung ist er infolgedessen über mehrere Bänder in einem Energiebereich von ca. 2.5 eV verteilt.

Abschließend kann man feststellen, daß der Energieunterschied zwischen der $c(2 \times 2)$ - und der $p(2 \times 1)$ -Anordnung durch die Anwesenheit des Substrats gegenüber der freitragenden Schicht um die Hälfte auf $0,25 \pm 0,065$ eV vermindert wird. Auf Grund des geringen Energieunterschieds zuungunsten des $p(2 \times 1)$ -Gitters ist das lokale Auftreten von $p(2 \times 1)$ -Defekten erklärbar, das in RTM-Bildern beobachtet wurde (Abb. 28).

Insgesamt findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen

IPE-Ergebnissen und der gerechneten Bandstruktur. Es ist daher eine detaillierte Analyse der elektronischen Zustände im System Br/Pt(110)-c(2×2) möglich. Diese Analyse ergibt, daß d-Zustände des Platins durch die Bindung mit p-Orbitalen von Brom aus der Gegend der Fermienergie bis an die Unterkante der Platin d-Bänder abgesenkt werden. Andererseits schiebt die antibindende Wechselwirkung einige Platinzustände weit über die Fermienergie (X_5 , Y_3). Dies entspricht der Vorstellung, daß die Übergangsmetall-Halogen-Bindung zu einer Verringerung der Zustandsdichte am Fermienergielevel führt und den Schwerpunkt der lokalen d-Zustandsdichte absenkt. In Anlehnung an das Reaktivitätsmodell von Nørskov [*Hammer und Nørskov (1995)*, *Hammer et al. (1996)*] erklärt dies die inhibierende Wirkung der Halogene in katalytischen Prozessen.

Die Rechnungen zeigen aber auch eine starke Kopplung der Pt-Br-Zustände an das Substrat. Dadurch geht, zumindest in den Ergebnissen der ab initio-Rechnungen, der eindimensionale Charakter der Ketten verloren. Warum sich aber bei Bedeckungen unterhalb von 0,5 ML dennoch stark eindimensionale Strukturen ausbilden (Abb. 28c, 37), ist aus den Ergebnissen nicht erklärbar.

8 Zusammenfassung

Die zentralen Anliegen der vorliegenden Arbeit waren die strukturelle und elektronische Charakterisierung der sauberen Pt(110)-Oberfläche und die Untersuchung der adsorbatinduzierten geometrischen und elektronischen Veränderungen der Pt(110)-Oberfläche durch die Chemisorption des Halogens Brom. Die Oberfläche wurde mit einem Rastertunnelmikroskop über einen großen Skalensbereich von atomarer Auflösung bis hin zu Dimensionen von $7,5 \mu\text{m}$ untersucht. Ergänzend wurden die Methoden der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), der temperaturprogrammierten Desorptions-Spektroskopie (TPD) und der Messungen der Austrittsarbeitsänderung eingesetzt. Zum Studium der elektronischen Struktur wurde die inverse Photoemission (IPE) verwendet. Die Ergebnisse der Arbeit werden im folgenden an Hand der in der Einleitung aufgeworfenen Fragestellungen noch einmal zusammenfassend behandelt.

Welche Strukturelemente bestimmen den Aufbau der Pt(110)-Oberfläche? In einem Bereich von $5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ treten unregelmäßige Hügelstrukturen auf, die einen Höhenunterschied von Höhengipfel bis zur Mulde von ca. 50 \AA aufweisen. Die Entstehung dieser Hügel kann der Vorbehandlung des Kristalls wie z.B. dem Polieren zugeschrieben werden. Die Hügelstruktur ist von einem Relief aus Inseln überlagert, die in $[1\bar{1}0]$ -Richtung $0,5 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$ lang und in $[001]$ -Richtung ca. 1500 \AA breit sind. Die Inselhöhe beträgt im Mittel sieben monoatomare Lagen (10 \AA). Die oberste Terrasse weist eine maximale Breite von $267 \pm 29 \text{ \AA}$ auf. Die Inseln sind in $[001]$ -Richtung sehr regelmäßig angeordnet und bedecken mit einer Periode von $1483 \pm 70 \text{ \AA}$ gleichmäßig die gesamte Kristalloberfläche. Die lokale Fehlorientierung, die durch die Hügel/Muldenstruktur erzeugt wird, gleichen die Inseln durch unterschiedliche Höhen der Inselränder aus. Talseitig setzt sich der Inselrand aus einer größeren Anzahl von Stufen zusammen als bergseitig.

Der deutliche Unterschied zwischen Länge und Breite der Inseln spiegelt sich auch in der Form der Stufen wider, die die Inselränder bilden. Stufen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung setzen sich aus energetisch günstigen (111)-Facetten zusammen. Sie können über mehrere 100 \AA frei von Kinken verlaufen und sind durch kleine Terrassen von 10 \AA bis 50 \AA Breite voneinander getrennt. Das Verzerrungsfeld und das elektrische Dipolfeld der einzelnen Stufen bewirken eine Abstoßung zwischen den Stufen, so daß sich keine Mehrfachstufen bilden können. In $[1\bar{1}0]$ -Richtung hingegen werden Stufen durch (100)-Facetten gebildet. Sie zeigen keinerlei Tendenz, lange Stufenverläufe auszubilden, sondern formen eine Art Zickzack-Struktur, die durch das Bestreben der Oberfläche getrieben wird, die Länge der Domänengrenzen auf einer Terrasse der rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche zu minimieren.

In welcher Form veranlaßt die Adsorption von Brom auf Pt(110) die Aufhebung der Rekonstruktion? Für einen Bedeckungsbereich von $0,0 \text{ ML}$ bis $0,5 \text{ ML}$ wird das adsorbierte Brom dissoziativ adsorbiert und die Bromatome werden in die oberste Lage der (1×2) -mr-rekonstruierten Oberfläche eingebaut. Bromatome ersetzen dabei Platinatome in den dicht gepackten

Reihen und bilden Pt-Br-Ketten aus. Die herausgelösten Platinatome verbinden sich mit weiteren Bromatomen wieder zu Pt-Br-Ketten, die die Gräben der rekonstruierten Oberfläche auffüllen. Dadurch wird die Rekonstruktion aufgehoben. Die oberste Lage besteht bei einer Brombedeckung von 0,5 ML vollständig aus Pt-Br-Ketten. Die nebeneinanderliegenden Ketten sind um einen Pt-Br-Abstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung gegeneinander verschoben. Diese Struktur läßt sich als ein $c(2 \times 2)$ -Übergitter beschreiben.

Welchen Einfluß hat die Veränderung der mikroskopischen Struktur auf Strukturen größerer Dimensionen? Die Aufhebung der Rekonstruktion und der Einbau von Bromatomen in die oberste Schicht führen zu einem Verschwinden der Inselstruktur, die für die saubere, rekonstruierte Oberfläche charakteristisch war. Das Inselrelief wird auf der brombedeckten Oberfläche (Brombedeckung: 0,5 ML) durch eine periodisch modulierte Stufendichte von entweder nur aufwärts oder nur abwärts laufenden Stufen ersetzt. Die Hügel/Mulden-Struktur auf einer Skala von ca. $5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ bleibt bestehen. Die Terrassen sind in $[1\bar{1}0]$ -Richtung in gleichmäßigen Abständen angeordnet, wogegen die Stufendichte in $[001]$ -Richtung mit einer Periode von $1486 \pm 28 \text{ \AA}$ variiert. Jeweils ca. zehn Stufen wechseln mit breiten Terrassen ab. Die Änderung der Oberfläche auf atomarer Ebene führt somit zu einer Änderung der Struktur auf mesoskopischer Skala.

Welche Mechanismen sind für die Strukturierung der Oberfläche verantwortlich? Auf der mr-rekonstruierten sauberen Pt(110)-Oberfläche wurde Inselbildung beobachtet. Als Ursache für diese Struktur wurde die Oberflächenverspannung der Metalloberfläche vorgeschlagen. Die Zugspannung auf Metalloberflächen kann durch Inselbildung relaxiert werden. Unter Verwendung der Kontinuumstheorie der Elastizitätslehre und von Stufenbildungsenergien aus EAM-Rechnungen konnte aus der gemessenen Periode des Inselreliefs die Oberflächenverspannung zu 180 meV/\AA^2 bestimmt werden. Dieser Wert ist konsistent mit berechneten Werten (EAM- und ab initio-Rechnungen) für die Oberflächenverspannung auf der Pt(110)-Oberfläche. Damit wurde gezeigt, daß aus der Vermessung der Morphologie einer Oberfläche bei Kenntnis der Stufenbildungsenergien die Oberflächenverspannung bestimmt werden kann.

Die Aufhebung der Rekonstruktion und der Einbau von Bromatomen in die oberste Lage verändert die Struktur der Oberfläche grundlegend. Bei einer Brombedeckung von 0,5 ML wird das Inselrelief durch ein Stufenrelief ersetzt. Gebiete mit erhöhter Stufendichte in $[001]$ -Richtung wechseln sich mit solchen geringer Stufendichte, d.h. breiten Terrassen, ab. Ein solches Relief kann durch eine attraktive elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Stufen bewirkt werden. Statt eine gleichmäßig gestufte Oberfläche zu bilden, ist es auf Grund der attraktiven Wechselwirkung für die Oberfläche energetisch günstiger, abwechselnd Gebiete mit hoher Stufendichte und Gebiete mit breiten Terrassen zu erzeugen. Je nach Richtung des Stufenverlaufs ändert sich die elektrostatische Wechselwirkung. In $[1\bar{1}0]$ -Richtung überwiegt eine elektrostatische Abstoßung der Stufen und es bildet sich ein gleichmäßiges Stufenrelief.

Die Übereinstimmung der mesoskopischen Periode von ca. 1500 Å auf der sauberen und der brombedeckten ($\Theta = 0,5$ ML) Pt(110)-Oberfläche ist in Anbetracht der unterschiedlichen Mechanismen, die zur mesoskopischen Strukturierung führen, zunächst verblüffend. Da jedoch durch Tempern der Probe bei höheren Temperaturen (1130 K) – vermutlich auf Grund von Kohlenstoffsegregation – eine geänderte Periode von 1008 ± 53 Å erzielt werden konnte, muß angenommen werden, daß die Übereinstimmung der Periode für Pt(110) und Br/Pt(110)-c(2×2) nicht auf einem physikalischen Effekt beruht, sondern lediglich eine Koinzidenz im Sinne einer zufälligen Entartung darstellt.

Treten eindimensionale Strukturmerkmale auf? Die Aufhebung der Rekonstruktion der Oberfläche bei der Chemisorption von Brom geschieht durch die Ausbildung einzelner Pt-Br-Ketten, die mit zunehmender Bedeckung Terrassen mit c(2×2)-Struktur bilden. Die einzelnen Ketten treten bis zu Bedeckungen von etwas weniger als einer halben Monolage als stabile, eigenständige Systeme auf. Die Eindimensionalität läßt sich jedoch in der unbesetzten elektronischen Struktur der Ketten auf dem Substrat nicht eindeutig wiederfinden. Ab initio-Rechnungen einer freitragenden Schicht aus Pt-Br-Ketten zeigen deutlich den eindimensionalen Charakter der Ketten. Eine Wechselwirkung senkrecht zu den Ketten verbietet sich zum großen Teil aus Symmetriegründen. Die Rechnungen der freitragenden Schicht, gekoppelt an ein Platinsubstrat, zeigen aber auch, daß die Kopplung an das Substrat den eindimensionalen Charakter der Ketten weitgehend aufhebt.

Was läßt sich aus der unbesetzten elektronischen Struktur über die Bindungsverhältnisse zwischen Brom und Platin lernen? Der Vergleich der Ergebnisse aus ab initio-Rechnungen und den Daten der IPE-Messungen ermöglicht die Identifizierung des Orbitalcharakters einzelner experimentell beobachteter Zustände. Die d-Zustände des Platins werden durch die Bindung mit p-Orbitalen von Brom aus der Gegend der Fermienergie bis an die Unterkante der d-Bänder des Platins abgesenkt. Gleichzeitig verschiebt die antibindende Wechselwirkung einige Platinzustände weit über das Fermi-niveau. Die damit verbundene Verringerung der Zustandsdichte am Fermi-niveau und die Absenkung der lokalen d-Zustandsdichte erklärt die in der heterogenen Katalyse beobachtete inhibierende Wechselwirkung der Halogene.

Lassen sich die Ergebnisse aus der Ultrahochvakuum-Präparation mit denen anderer Präparationen vergleichen? Ein Vergleich der Ergebnisse aus den Messungen im UHV-System mit an Atmosphäre präparierten Br/Pt(110)-Oberflächen zeigt, daß bei einer Bedeckung von $\Theta = 0,67$ ML im UHV und von $0,5 < \Theta < 1,0$ ML an Atmosphäre dieselbe charakteristische Terrassenstruktur gefunden werden kann. Die länglichen Terrassen verlaufen in [001]-Richtung, also senkrecht zu den dicht gepackten Reihen. Auf mikroskopischer Ebene konnte in beiden Fällen eine (n×1)-Überstruktur festgestellt werden. Die gute Übereinstimmung an einem Punkt der Brombedeckung zeigt, daß unter verschiedenen Bedingungen ermittelte Ergebnisse vergleichbar sind.

Resultate, die im idealisierten UHV-System gewonnen wurden, sind auf andere Bereiche übertragbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch die Untersuchung der sauberen und der brombedeckten ($\Theta = 0,5$ ML) Pt(110)-Oberfläche der Einfluß der obersten Lage auf die Morphologie der Oberfläche studiert. Veränderungen der Zusammensetzung der obersten Lage induzieren eine Änderung der Terrassen- und Stufenformen. Auf der sauberen Pt(110)-Oberfläche wurde gezeigt, daß die Oberfläche auf Grund der Oberflächenverspannung instabil gegenüber Inselbildung im mesoskopischen Bereich ist. Weiterhin wurde der Mechanismus der Chemisorption des Halogens Brom auf der Pt(110)-Oberfläche aufgeklärt. Die Bromatome werden in die oberste Lage eingebaut. Die Analyse der Bindungsverhältnisse auf der brombedeckten Oberfläche trägt zum Verständnis der inhibierenden Wirkung von Brom in der heterogenen Katalyse bei. Damit wurde ein Beitrag zu den in der Einleitung aufgeworfenen Fragen in Hinblick auf die Struktur sauberer Metalloberflächen, die Wirkung von Halogenen auf Metalloberflächen und den Einfluß von Halogenen auf Prozesse der heterogenen Katalyse geleistet.

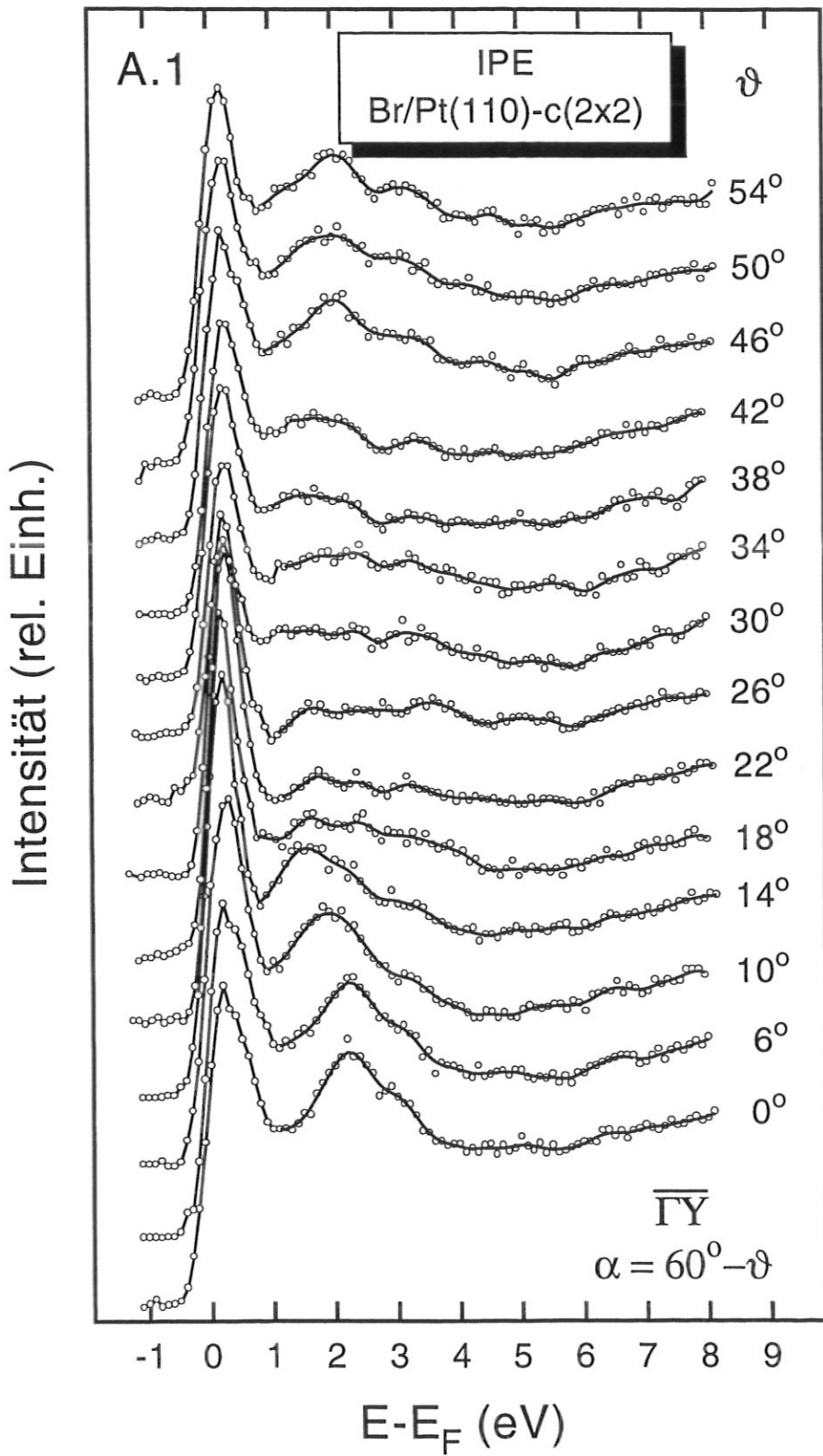
A Anhang

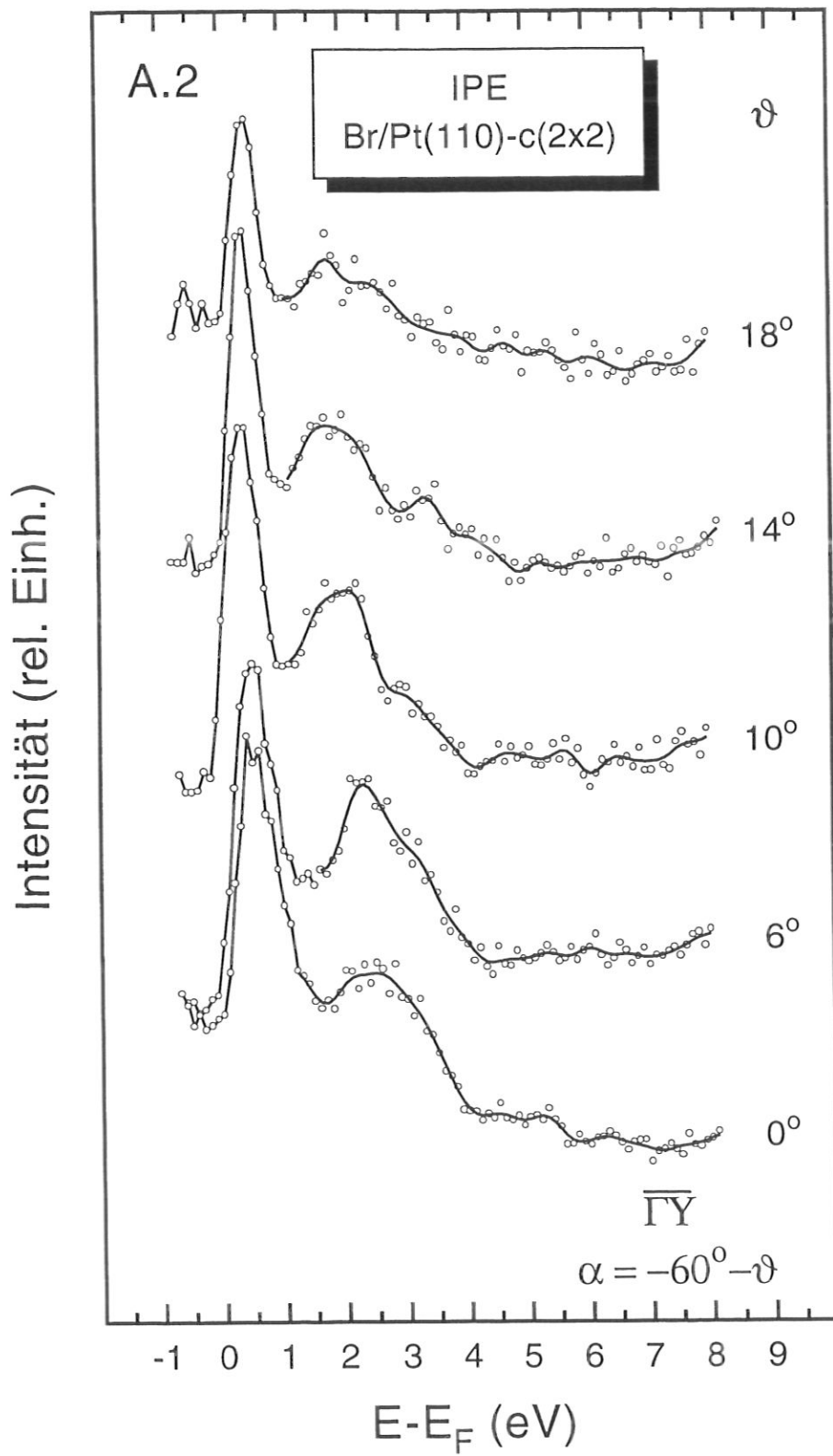
A.1 IPE-Spektren Br/Pt(110)-c(2×2)

Abbildung 44: IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)-c(2×2) im $\overline{\Gamma\bar{Y}}$ -Azimut für Einfallswinkel $\vartheta = 0^\circ$ bis 54° . Der Nachweiswinkel der Photonen α beträgt $60^\circ - \vartheta$.

Abbildung 45: IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)-c(2×2) im $\overline{\Gamma\bar{Y}}$ -Azimut für Einfallswinkel $\vartheta = 0^\circ$ bis 54° . Der Nachweiswinkel der Photonen α beträgt $-60^\circ - \vartheta$.

Anmerkung: Die verhältnismäßig schlechte Statistik ist auf die Sauerstoff-Präparation des Kristalls zurückzuführen, da diese die BaO-Kathode schädigt. Aus diesem Grund kann nur eine geringe Elektronenintensität im Anschluß an diese Präparation erhalten werden.





A.2 Bezeichnungen aus der Elastizitätstheorie

Dichte	ρ
Verschiebungsvektor	\vec{u}
Verzerrungstensor:	$u_{ij} = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$
Spannungstensor	σ_{ij}
Kompressionsmodul	$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$
Schubmodul	$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}$
Young'scher Modul	$E = \frac{9K\mu}{3K + \mu}$
Poisson'sche Zahl	$\nu = \frac{3K - 2\mu}{2(3K + \mu)}$
longitudinale Schallgeschwindigkeit	$c_l = \sqrt{\frac{E(1 - \nu)}{\rho(1 + \nu)(1 - 2\nu)}}$
transversale Schallgeschwindigkeit	$c_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \nu)}}$

aus dem Lehrbuch der theoretischen Physik VII, Landau/Lifschitz
[*Landau und Lifschitz (1991)*]

Literatur

- Alerhand, O., D. Vanderbilt, R. Meade, J. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **61**, 1973 (1988).
- Alouani, M., J. Wilkins, R. Albers, J. Wills, Phys. Rev. Lett. **71**, 1415 (1993).
- Andreussi, F., M. Gurtin, J. Appl. Phys. **48**, 3798 (1977).
- Ashcroft, N., N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- Bailar, J., H. Emeleus, R. Nyholm, A. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry* (Pergamon Press, Oxford, 1972).
- Bardeen, J., Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- Bardi, U., G. Rovida, Surf. Sci. **128**, 145 (1983).
- Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances* (Verlag Chemie, Weinheim, 1989).
- Barnes, C., M. Ding, M. Lindroos, R. Diehl, D. King, Surf. Sci. **162**, 59 (1985).
- Barth, J., H. Brune, G. Ertl, R. Behm, Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).
- Batra, I., S. Ciraci, G. Srivastava, Phys. Rev. B **34**, 8246 (1986).
- Benndorf, C., B. Krüger, Surf. Sci. **151**, 271 (1985).
- Bernasconi, M., E. Tosatti, Surf. Sci. Rep. **17**, 363 (1993).
- Bertel, E., Phys. Rev. B **50**, 4925 (1994).
- Bertel, E., *Experimental Innovations in Surface Science Research* (J.T. Yates, Pittsburgh, 1996).
- Bertel, E., K. Schwaha, F. Netzer, Surf. Sci. **83**, 439 (1979).
- Bertel, E., F. Netzer, Surf. Sci. **97**, 409 (1980).
- Besenbacher, F., 1996, priv. Mitteilung.
- Besenbacher, F., I. Stensgaard, L. Ruan, J. Nørskov, K. Jacobson, Surf. Sci. **272**, 334 (1992).
- Besenbacher, F., J. Nørskov, Progress in Surf. Sci. **44**, 5 (1993).
- Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982a).
- Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982b).
- Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **50**, 120 (1983).
- Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber, E. Stoll, Surf. Sci. **144**, 321 (1984).

- Birkenheuer, U., 1996, priv. Mitteilung.
- Bittner, A., 1996, priv. Mitteilung.
- Bittner, A., J. Wintterlin, B. Beran, G. Ertl, Surf. Sci. **335**, 291 (1995).
- Blakely, J., R. Schwöbel, Surf. Sci. **26**, 321 (1971).
- Bonzel, H., A. Bradshaw, G. Ertl, *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- Bowker, M., *The Chemical Physics of Solid Surfaces* (D.A. King and D.P. Woodruff, Amsterdam, 1993), Kap. 7, S. 225.
- Brown, R., Proc. Phys. Soc. **47**, 429 (1947).
- Cabeo, N., *Philosophia Magnetica*, Bd. ii of cap. 20 (Cabeo, Ferrara, 1629).
- Cammarata, R., Surf. Sci. **279**, 341 (1992).
- Cammarata, R., Progress in Surf. Sci. **46**, 1 (1994).
- Chen, C., Phys. Rev. Lett. **65**, 448 (1990).
- Courths, R., B. Cord, H. Wern, H. Saalfeld, S. Hüfner, Solid State Comm. **63**, 619 (1987).
- DeSimone, W., J. Breen, Langmuir **11**, 4428 (1995).
- Dodson, B., Phys. Rev. Lett. **60**, 2288 (1988).
- Donath, M., M. Glöbl, B. Senftinger, V. Dose, Solid State Commun. **60**, 237 (1986).
- Dose, V., Appl. Phys. **14**, 117 (1977).
- Dose, V., Appl. Phys. A **40**, 203 (1986).
- Dose, V., G. Reusing, Appl. Phys. **23**, 131 (1980).
- Dowben, P., Critical Reviews in Solid State and Mat. Sci. **13**, 191 (1987).
- Dowben, P., Y. Sakisaka, T. Rhodin, J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 1855 (1985).
- Dregia, S., C. Bauer, P. Wynblatt, J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 766 (1987).
- Dupré, M., *Théorie mécanique de la chaleur* (Dupré, Paris, 1869).
- Eiswirth, M., G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **60**, 153 (1988).
- Erdman, P., E. Zipf, Rev. Sci. Instrum. **53**, 225 (1982).
- Erley, W., Surf. Sci. **114**, 47 (1982).
- Erley, W., H. Wagner, Surf. Sci. **66**, 371 (1977).

- Ertl, G., J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (Verlag Chemie, Weinheim, 1985).
- Fauster, T., R. Schneider, H. Dürr, Phys. Rev. B **40**, 7981 (1989).
- Feibelman, P., Phys. Rev. B **51**, 17867 (1995).
- Fenter, P., T. Gustafsson, Phys. Rev. B **38**, 10197 (1988).
- Fery, P., W. Moritz, D. Wolf, Phys. Rev. B **38**, 7275 (1988).
- Flügge, S., *Handbuch der Physik VII/1* (Springer-Verlag, Berlin, 1955).
- Foiles, S., Surf. Sci. **191**, L779 (1987).
- Foiles, S., M. Baskes, M. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
- Frohn, J., M. Giesen, M. Poensgen, J. Wolf, H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **67**, 3543 (1991).
- Fusy, J., R. Ducros, Surf. Sci. **214**, 337 (1989).
- Garcia, N., C. Ocal, F. Flores, Phys. Rev. Lett. **50**, 2002 (1983).
- Gauß, C., *Werke* (Gauß, Berlin, 1830), Bd. 5, 31.
- Gibbs, J., *Collected Works* (Longmans and Green, London, 1876), Bd. 1, 315 and 317.
- Gimzewski, J., R. Berndt, R. Schlüter, Phys. Rev. B **45**, 6844 (1992).
- Gobeli, G., F. Allen, E. Kane, Phys. Rev. Lett. **12**, 94 (1964).
- Gritsch, T., Dissertation, Freie Universität Berlin, 1990.
- Gritsch, T., D. Coulman, R. Behm, G. Ertl, Surf. Sci. **257**, 297 (1991).
- Hammer, B., Y. Morikawa, J. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **76**, 2141 (1996).
- Hammer, B., J. Nørskov, Surf. Sci. **343**, 211 (1995).
- Harten, U., A. Lahee, P. Toennies, C. Wöll, Phys. Rev. Lett. **54**, 2619 (1985).
- Hayden, B., K. Prince, P. Davie, G. Paolucci, A. Bradshaw, Solid State Commun. **48**, 325 (1983).
- Heine, V., L. Marks, Surf. Sci. **165**, 65 (1986).
- Ho, K.-M., K. Bohnen, Phys. Rev. Lett. **59**, 1833 (1987).
- Holleman, A., E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1985).
- Imbihl, R., Prog. Surf. Sci. **44**, 185 (1993).
- Jayaprakash, C., C. Rottman, W. Saam, Phys. Rev. B **30**, 6549 (1984).

- Jones, D., J. Pelz, Y. Xie, P. Silverman, G. Gilmer, Phys. Rev. Lett. **75**, 1570 (1995).
- Joyner, R., *The Chemical Physics of Solid Surfaces* (D.A. King and D.P. Woodruff, Amsterdam, 1993), Kap. 7, S. 225.
- Kane, E., Phys. Rev. Lett. **12**, 97 (1964).
- Kiskinova, M., Surf. Sci. Rep. **8**, 359 (1988).
- Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenburg Verlag, München, 1973).
- Koch, R., M. Borbonus, O. Haase, K. Rieder, Phys. Rev. Lett. **67**, 3416 (1991).
- Kopatzki, E., R. Behm, Surf. Sci. **245**, 255 (1991).
- Kossel, W., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl. **135**, (1927).
- Krüger, B., C. Benndorf, Surf. Sci. **177**, 515 (1986).
- Krzyzowski, M., P. Zeppenfeld, C. Romainczyk, R. David, G. Comsa, K. E. Kuhnke, K. Kern, Phys. Rev. B **50**, 18505 (1994).
- Ladas, S., R. Imbihl, G. Ertl, Surf. Sci. **198**, 42 (1988).
- Lahee, A., W. Allison, R. Willis, K. Rieder, Surf. Sci. **126**, 654 (1983).
- Landau, L., E. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik VII* (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- Laplace, P., *Mécanique céleste* (Laplace, Paris, 1806), Bd. 10.
- Lloyd, D., F. Netzer, Surf. Sci. **131**, 139 (1983).
- Marchenko, V., A. Parshin, JETP Lett. **52**, 129 (1980).
- Memmel, N., Dissertation, Universität Bayreuth, 1990.
- Men, F., W. E. Packard, M. Webb, Bull. Am. Phys. Soc. **33**, 472 (1988).
- Miller, J., *Extended Linear Chain Compounds* (Plenum Press, New York, 1982), Kap. 8, S. 357.
- Millington, E., Annals of Science **5**, 253 (1945).
- Moritz, W., D. Wolf, Surf. Sci. **163**, L655 (1985).
- Needs, R., M. Godfrey, M. Mansfield, Surf. Sci. **242**, 215 (1991).
- Needs, R., M. Godfrey, Physica Scripta **T19**, 391 (1987).
- Needs, R., M. Mansfield, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 7555 (1989).
- Niehus, H., C. Achete, bei Surf. Sci. eingereicht (unveröffentlicht).

- Nijs, M., *Phase Transition in Surface Films* (Plenum Press, New York, 1990), 247.
- Nørskov, J., Rep. Prog. Phys. **53**, 1253 (1990).
- Norton, P., J. Davis, D. Creber, C. Sitter, T. Jackman, Surf. Sci. **108**, 205 (1981).
- Novaco, A., J. McTague, Phys. Rev. Lett. **38**, 1286 (1977).
- Petterson, L., P. Bagus, Phys. Rev. Lett. **56**, 500 (1986).
- Plummer, E., J. Appl. Phys. **53**, 2002 (1982).
- Poon, T., S. Yip, P. Ho, F. Abraham, Phys. Rev. Lett. **65**, 2161 (1990).
- Prandtl, L., Ann. Phys. Lpz. **1**, 59 (1947).
- Rangelov, G., P. Sandl, 1993, unveröffentlichte Daten.
- Redfield, A., A. Zangwill, Phys. Rev. B **46**, 4289 (1992).
- Richardson, D., J. Mahanty, J. Phys. C **10**, 3971 (1977).
- Richardson, N., J. Sass, Surf. Sci. **103**, 496 (1981).
- Robinson, I., Phys. Rev. Lett. **50**, 1145 (1983).
- Rohrer, G., in *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, Hrsg. D. A. Bonnell (VCH-Publishers, New York, 1993), Kap. 6, S. 155.
- Salomons, E., R. Griessen, D. de Groot, A. Magerl, Europhys. Lett. **5**, 449 (1988).
- Sandl, P., Dissertation, Universität Bayreuth, 1993.
- Sandl, P., E. Bertel, Surf. Sci. Lett. **302**, L325 (1994).
- Scheuer, M., Diplomarbeit, Technische Universität München, 1992.
- Segner, J., *Comment. Soc. Reg. Gött.* (Segner, Göttingen, 1751), Bd. 1, 301.
- Sengupta, S., *Lattice Theory of Elastic Constants* (Trans Tech Publications, Switzerland, 1988).
- Shaler, A., in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, Hrsg. R. Gomer C. Smith (University of Chicago, Chicago, 1953), Kap. 3, S. 120.
- Shuttleworth, R., Proc. Phys. Soc. **A63**, 444 (1950).
- Simmons, J., J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).
- Simmons, G., H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook* (MIT Press, Cambridge, 1971).

- Smoluchowski, B., Phys. Rev. **60**, 661 (1941).
- Solliard, C., M. Flueli, Surf. Sci. **156**, 487 (1985).
- Somerton, C., C. McConville, D.P. Woodruff, R. Jones, Surf. Sci. **136**, 23 (1984).
- Sommerfeld, A., H. Bethe, *Handbücher der Physik* (Julius Springer Verlag, Berlin, 1933), Kap. 24/2, S. 450.
- Spencer, N., P. Goddard, P. Davis, M. Kitson, R. Lambert, J. Vac. Sci. Technol. **A1**, 1554 (1983).
- Takeuchi, N., C. Chan, K. Ho, Phys. Rev. B **43**, 13899 (1991a).
- Takeuchi, N., C. Chan, K. Ho, Phys. Rev. B **43**, 14363 (1991b).
- Taylor, D., E. Williams, R. Park, N. Bartelt, T. Einstein, Phys. Rev. B **32**, 4653 (1985).
- Tersoff, J., in *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, Hrsg. D. A. Bonnell (VCH-Publishers, New York, 1993), Kap. 6, S. 155.
- Tersoff, J., D. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- Tersoff, J., R. Tromp, Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).
- Tosatti, E., F. Ercolessi, Mod. Phys. Lett. **B**, 413 (1991).
- Tossati, E., F. Ercolessi, Modern Physics Letters B **5**, 413 (1991).
- Varotsos, P., K. Alexopoulos, *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with Bulk Properties* (North Holland, New York, 1986).
- Voronkov, V., Sov. Phys.-Crystallogr. **12**, 728 (1968).
- Weeks, S., J. Rowe, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 470 (1979).
- Westphal, D., A. Goldmann, Surf. Sci. **131**, 113 (1983).
- Williams, E., Surf. Sci. **299/300**, 502 (1994).
- Wimmer, E., H. Krakauer, M. Weinert, A. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- Winterlin, J., H. Brune, H. Höfer, R. Behm, Applied Physics A **47**, 99 (1988).
- Wolf, D., J. Jaszczak, Surf. Sci. **277**, 301 (1992).
- Young, T., *Collected Works* (Young, London, 1805), Bd. 1, 418.
- Zangwill, A., *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- Zimmer, H.-G., A. Goldmann, R. Courths, H. Saalfeld, Surf. Sci. **173**, 465 (1986).

Abbildungsverzeichnis

1	Vakuumkammer und Probenhalter	5
2	TPD-Spektrum und RTM-Bild von O/Pt(110)	8
3	Schematische Darstellung der Bromzelle	9
4	Meßprinzip der IPE	11
5	Schematische Darstellung der Tunnelspektroskopie	12
6	Schematische Darstellung der Tunnelgeometrie	13
7	Strukturmodell der fcc(110)-Oberfläche	16
8	Bindungsverhältnisse in Gold	19
9	Schema zum Verzerrungstensor	24
10	Schema zur Oberflächenverspannung	24
11	Modell für Oberflächenverspannung	26
12	Inselbildung durch Oberflächenverspannung	30
13	Energiegewinn durch Inselbildung auf Pt(110)	31
14	Pt(110): RTM-Bild ($192 \times 192 \text{ \AA}^2$)	33
15	Pt(110): RTM-Bild verschiedener Größenskalen	36
16	Pt(110): Linienprofil des Inselreliefs	37
17	Domänengrenzen auf fcc(110)-Oberfläche	39
18	Oberflächenanregungen auf Pt(110)	40
19	Pt(110): RTM-Bild ($593 \times 593 \text{ \AA}^2$)	41
20	Terrassenbildung auf fcc(110)-(1×2)-Oberflächen	42
21	Verdeckte Domänengrenzen auf fcc(110)-(1×2)-Oberflächen	42
22	Schematische Darstellung der Inselform	45
23	Oberflächenverspannung von Au(110) und Pt(110)	46
24	MO-Modell für Br ₂	49
25	Br/Pt(110): TPD-Spektren	52
26	Bedeckungseichung von Br/Pt(110)	53
27	Linienprofile von Pt-Br-Ketten	55
28	RTM-Bilder: Br/Pt(110) von 0 ML bis 0,5 ML	57
29	Br/Pt(110): Kugelmodell	58
30	Br/Pt(110): LEED-Strukturen	58
31	Br/Pt(110): RTM/LEED für höhere Brombedeckungen	60
32	Br/Pt(110): c(2×2)-Struktur ($38,7 \times 38,7 \text{ \AA}^2$)	61
33	Br/Pt(110): RTM-Bild verschiedener Größenskalen	62
34	Stufenverlauf auf Br/Pt(110)	65
35	Kugelmodell für Stufen auf Br/Pt(110)	67
36	Linienprofile der mesoskopischen Strukturen	68
37	Lineare Ketten aus Br-Pt	69
38	Atomar aufgelöste Pt-Br-Ketten	70
39	Vergleich UHV- und Atmosphärenpräparation	71
40	Unbesetzte projizierte Bandstruktur von Br/Pt(110)-c(2×2)	74
41	Rechnungen zur freitragenden Pt-Br-Monolage	76
42	Orbitalmodell zu Pt-Br-Schichten	77
43	Rechnungen zur Br/Pt(110)	79
44	Br/Pt(110)-c(2×2), Winkelserie I	86
45	Br/Pt(110)-c(2×2), Winkelserie II	86

Tabellenverzeichnis

1	Oberflächenenergien von Metallen	17
2	Elastizitätskoeffizienten und elastische Konstanten für Metalle . .	21
3	Oberflächenenergie und gerechnet Oberflächenverspannung auf Gold und Platin	29
4	Dimensionen auf der Pt(110)-(1×2)-Oberfläche	37
5	Oberflächenverspannung auf Pt(110)	47
6	Dimensionen auf der Br/Pt(110)-c(2×2)-Oberfläche	63

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Abteilung Oberflächenphysik am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching bei München. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. V. Dose für die Möglichkeit, diese Arbeit in der „Grundlagengruppe“ anfertigen zu können und für die akademische Betreuung.

Meinem Betreuer Prof. Dr. E. Bertel, der mir bei allen Fragen und Problemen hilfreich zur Seite stand und stets Zeit für ausführliche Diskussionen und Erklärungen hatte.

Dr. P. Sandl für die freundschaftliche Zusammenarbeit beim Umbau der Apparatur und seine tatkräftige Mithilfe bei unseren „Powerexperimenten“. Er hatte am Kaffeeautomaten und im Biergarten immer ein aufmunterndes Wort in schweren Stunden parat.

Dr. Ch. Linsmeier für die freundschaftliche und lustige Zusammenarbeit innerhalb und außerhalb des Büros. Alle meine kleinen und großen Computerprobleme hat er mit nimmermüdem Elan gelöst.

Dr. R. Schwörer, Dr. G. Rangelov, Dr. N. Memmel und A. Steltenpohl danke ich für die vielen fachlichen und nicht fachlichen Diskussionen beim Mittagessen und Kaffeetrinken.

Allen Mitgliedern der Werkstattmannschaft in der Abteilung, die mir stets mit technischen Ratschlägen und tatkräftiger Mithilfe zur Seite gestanden sind. Besonders bedanken möchte ich mich bei J. Schäftner, der nicht müde wurde, meine vielen Versionen des Probenhalters zu bauen und auf Wunsch nachzuarbeiten.

J. Cramer, Dr. P. Roos und J. Lehmann für die gute Zusammenarbeit im Labor.

Allen übrigen Doktoranden und Mitarbeitern der Abteilung Oberflächenphysik für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Dr. U. Birkenheuer für die Durchführung der ab initio-Rechnungen.

Dr. E. Taglauer und allen Mitgliedern seiner Gruppe für die freundliche Aufnahme bei allen ihren Freizeitaktivitäten.

Der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir durch ihre jahrelange Unterstützung diese Arbeit erst ermöglicht haben.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Frau Sabine bedanken, die all die Entbehrungen während dieser Zeit klaglos auf sich genommen hat und mir zu jeder Zeit durch ihre Unterstützung viele Sorgen des Alltags abgenommen hat.