

# MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

**Lokalisierung von Elektronen auf Metalloberflächen**

**Localisation of Electrons on Metal Surfaces**

**Peter Roos**

**IPP 9/108**

**August 1995**

*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.*

August 1995

### Zusammenfassung

Die Lokalisierung von Elektronen in Oberflächenzuständen auf Metallen wurde mittels winkelaufgelöster Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie (ARUPS) und winkelaufgelöster Inverser Photoemissionsspektroskopie (ARIPE) untersucht.

Der Übergang von 3-dimensionalen zu 2-dimensionalen Elektronensystemen wurde anhand von Quantenschichtzuständen in Natriumfilmen auf Cu(110) untersucht. Bei 26 Monolagen Schichtdicke zeichnet sich in den Spektren im wesentlichen die Zustandsdichte von Na-Metall ab. Unterhalb von etwa 10 Monolagen findet man diskrete Quantenschichtzustände. Im vorliegenden Fall wurden solche Zustände erstmals bei großem Parallelwellenvektor studiert, nämlich in der  $\bar{Y}$ -Bandlücke des Cu-Substrats. Das Verhalten der Zustände als Funktion der Schichtdicke läßt Rückschlüsse auf den Wachstumsmodus zu. Beim System Na/Cu(110) tritt oberhalb von 2 Monolagen Wachstum in Form ausgedehnter Inseln auf.

Der Übergang von 2-dimensionalen auf 1-dimensionale elektronische Zustände wurde am System O/Cu(110) studiert. Auf der (2x1)-rekonstruierten Oberfläche bilden sich Cu-O-Ketten, die grundsätzlich die Existenz 1-dimensionaler elektronischer Zustände ermöglichen sollten. An dieser wohlgeordneten Oberfläche wurde eine große Anisotropie der Dispersion, aber keine echte 1-dimensionale Lokalisierung von intrinsischen Oberflächenzuständen gefunden. Dies legt die Interpretation nahe, daß 1-dimensionale Lokalisierung auf Metalloberflächen möglicherweise nur durch Fehlordnung (Anderson-Lokalisierung) realisierbar ist.

An Pt(111) wurde erstmals die Existenz eines Oberflächenzustands nachgewiesen, der aufgrund der Symmetrie-Erniedrigung durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung an Volumen-zustände ankoppeln kann. Es handelt sich damit um einen Grenzfall zwischen einem 3-dimensionalen bzw. 2-dimensionalen Zustand. Aus dem Vergleich mit Ni(111) einerseits und Pd(111) andererseits kann auf einen beträchtlichen Einfluß von Oberflächenzuständen auf das Physisorptionspotential an Metallen geschlossen werden. Dieser Einfluß wird durch einen Vergleich der sauberen mit der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche hinsichtlich der Physisorption von Xenon bestätigt. Die Relevanz der Ergebnisse für das Verständnis katalytischer Reaktionen an Metalloberflächen wird skizziert.

\* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Mai 1995 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

August 1995

Abstract

The localisation of electrons in surface states on metals was investigated with angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy (ARUPS) and angle-resolved inverse photoemission spectroscopy (ARIPES).

The transition from 3-dimensional to 2-dimensional electronic systems was studied by quantum well states in sodium films on Cu(110). At a layer thickness of 26 monolayers the spectra indicate essentially the density of states of Na metal. Below about 10 monolayers discrete quantum well states are found. In the present case such states with a large parallel wave vector, namely in the  $\bar{\Gamma}$  band gap of the Cu substrate, were investigated for the first time. The behaviour of the states as a function of layer thickness yields particulars of the growth mode. In the Na/Cu(110) system growth occurs above 2 monolayers in the form of extensive islands.

The transition from 2-dimensional to 1-dimensional electronic states was studied in the O/Cu(110) system. On the (2x1) reconstructed surface there form Cu-O chains, which should in principle allow the existence of 1-dimensional electronic states. A large anisotropy of dispersion but no true 1-dimensional localisation of intrinsic surface states was found on this well-ordered surface. This suggests the interpretation that 1-dimensional localisation on metal surfaces can possibly only be realised by disorder (Anderson localisation).

The existence of a surface state which can couple to bulk states as a result of the symmetry reduction due to the spin orbit interaction was detected on Pt(111) for the first time. This is thus a borderline case between a 3-dimensional and a 2-dimensional state. Comparison with Ni(111) on the one hand and Pd(111) on the other hand indicates a considerable influence of surface states on the physisorption potential of metals. This influence is confirmed by comparing the clean with the oxygen-covered Pt(111) surface with respect to the physisorption of xenon. The relevance of the results for understanding catalytic reactions on metal surfaces is sketched.

\* This report is identical to a thesis of the same title which was submitted to the Universität Bayreuth in May 1995.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b> .....	1
<b>2</b>	<b>Experiment</b> .....	4
2.1	Meßmethoden .....	4
2.1.1	Photoemissionsspektroskopie (PES) .....	4
2.1.2	Inverse Photoemissionsspektroskopie (IPE) .....	4
2.1.3	Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) .....	6
2.1.4	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) .....	6
2.2	Aufbau .....	6
<b>3</b>	<b>Systeme</b> .....	11
3.1	Na/Cu(110) .....	11
3.1.1	Modifizierung von Oberflächenzuständen .....	11
3.1.2	Quantenschichtzustände .....	13
3.1.3	Vom Oberflächenzustand zum Quantenschichtzustand .....	17
3.2	O/Cu(110) .....	26
3.2.1	Lokalisierung in ausgedehnten Strukturen .....	26
3.2.2	Verhalten der Oberflächenzustände bei Rekonstruktion der Oberfläche .....	29
3.3	O/Pt(111) .....	36
3.3.1	Einfluß von Oberflächenzuständen auf das Physisorptionspotential an Metallen .....	36
3.3.2	Oberflächenzustand .....	41
3.3.3	Ausblick: Promotierung katalytischer Reaktionen .....	48
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	50
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	53
<b>6</b>	<b>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis</b> .....	58



<b>7</b>	<b>Anhang</b> .....	60
	Abb. 7.1 Geometrie der (110)- und (111)-Oberfläche des kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters .....	60
	Abb. 7.2 Oberflächenzustände SX1 und SX2 in ARIPE-Spektren von Cu(110) und O/Cu(110)-(2x1) .....	61
	Abb. 7.3 Oberflächenzustände SY1 und SY2 in ARUPS- und ARIPE-Spektren von Cu(110) und O/Cu(110)-(2x1) ...	62
	Abb. 7.4 ARUPS- und ARIPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im $\overline{\Gamma X}$ -Azimut ..	63
	Abb. 7.5 ARUPS- und ARIPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im $\overline{XS}$ -Azimut ..	64
	Abb. 7.6 ARUPS-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im $\overline{\Gamma Y}$ -Azimut .....	65
	Abb. 7.7 ARUPS- und ARIPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im $\overline{YS}$ -Azimut ..	66
	Abb. 7.8 ARUPS-Spektren von Pt(111) im $\overline{\Gamma K}$ -Azimut .....	67
	Abb. 7.9 ARIPE-Spektren von Pt(111) und O/Pt(111) .....	68
	Abb. 7.10 ARUPS-Spektren von Pt(111) und O/Pt(111)-(2x2) .....	68
	bei Physisorption von Xe	
<b>8</b>	<b>Veröffentlichungen und Vorträge</b> .....	69

# 1. Einleitung und Motivation

In einem Festkörper wechselwirken die elektronischen Zustände der einzelnen Atome miteinander. Die dreidimensional periodische Anordnung der Atome im Volumen führt zu elektronischen Wellenfunktionen in Form sogenannter Blochwellen, die in ihrer Energie und ihrem Wellenvektor quantisiert sind. Die Energien als Funktion des Wellenvektors bezeichnet man als elektronische Volumenbandstruktur des Festkörpers.

An der Oberfläche des Festkörpers verliert diese Bandstruktur jedoch aufgrund der geänderten Symmetrie ihre Gültigkeit. Die zweidimensional periodische Oberfläche erlaubt Wellenfunktionen, die hinsichtlich ihrer Energie sowie ihrer Wellenvektorkomponente parallel zu Oberfläche quantisiert sind. Diese an der Oberfläche lokalisierten Zustände bezeichnet man als elektronische **Oberflächenzustände**, ihre Energie als Funktion dieses zweidimensionalen Wellenvektors als elektronische Oberflächenbandstruktur.

Die Kenntnis der Oberflächenbandstruktur ist von großer Bedeutung für alle physikalischen Vorgänge an Oberflächen, die von der lokalen elektronischen Zustandsdichte abhängen:

- > Die **chemische Bindung von Adsorbaten an Oberflächen** wird durch die Wechselwirkung der Elektronen des Adsorbats mit der elektronischen Struktur der Oberfläche bestimmt [Hoffmann (1988)].
- > Die **Rekonstruktion von Oberflächen**, d.h. die Umordnung der Atome in den obersten Lagen eines Festkörpers, ist ein weitverbreitetes und dennoch nicht umfassend verstandenes Phänomen. Bei diesem Effekt der Minimierung der freien Energie spielt offensichtlich der Zusammenhang zwischen geometrischer und elektronischer Struktur an der Oberfläche eine wichtige Rolle. Oftmals werden diese Rekonstruktionen erst durch die Anwesenheit eines Adsorbats hervorgerufen oder aufgehoben [Jacobsen (1988)].
- > Zum Verständnis **katalytischer Reaktionen an Oberflächen** ist die Kenntnis der Qualität von chemischen Bindungen an Oberflächen und den damit möglichen Reaktionswegen von entscheidender Bedeutung [Christmann (1991)].
- > Für eine detaillierte Interpretation der mittels **Rastertunnelmikroskopie (STM)** gewonnenen Bilder von Oberflächen mit atomarer Ortsauflösung muß die elektronische Struktur der Oberfläche berücksichtigt werden. So können Oberflächenzustände einen wichtigen Beitrag zum Kontrast im Tunnelstrom liefern [Hörmandinger (1993)] und unter der Oberfläche verborgene Grenzschichten über die resultierenden Quantenschichtzustände an der Oberfläche detektiert werden [Kubby (1992)]. Kürzlich wurden sogar stehenden Wellen beobachtet, die durch Reflexion eines Oberflächenzustandes an einatomaren Stufen hervorgerufen werden [Crommie (1993)].

- > **Optische Frequenzverdopplung (SHG) an Oberflächen** etabliert sich gegenwärtig als eine neue oberflächenanalytische Methode. Das gemessene SHG-Signal kann durch die Existenz geeigneter elektronischer Zustände an der Oberfläche resonanzartig überhöht werden [Urbach (1992)].
- > Ein Zugang zum mikroskopischen Verständnis des **Magnetismus an Oberflächen** und dünnen Schichten führt über die spinabhängige elektronische Struktur der Oberfläche [Donath (1993)]. In diesem Bild ist auch die adsorbatinduzierte Änderung des Oberflächenmagnetismus erklärbar [Passek (1993)].

*Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der elektronischen Oberflächenbandstruktur an Metalloberflächen und deren Änderung unter dem Einfluß von Adsorbaten. Dabei soll insbesondere der Aspekt der Lokalisierung von elektronischen Oberflächenzuständen behandelt werden. Diese Zustände sind auf reinen Oberflächen an der Oberfläche in zwei Dimensionen lokalisiert und erscheinen somit geeignet, das Verhalten von Elektronen in Systemen reduzierter Dimension zu untersuchen.*

Warum sind elektronische Systeme reduzierter Dimension interessant?

Sehr viele Festkörpereigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, optische Eigenschaften und Magnetismus werden von der elektronischen Struktur und den Wechselwirkungen des Systems bestimmt. Diese hängen wiederum entscheidend von der Dimension des Systems ab. Tendenziell gilt, daß eine Reduzierung der Dimension die Wechselwirkungsreichweite vergrößert. So wird beispielsweise eine extrem langreichweitige Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung durch eindimensionale Oberflächenzustände vorhergesagt [Lau (1978)]. Ein aktuelles Forschungsgebiet ist die magnetische Kopplung. Ob ein Material ferromagnetisch, antiferromagnetisch oder überhaupt magnetisch ist, hängt empfindlich von der elektronischen Wechselwirkung ab [Falicov (1990)]. Auch die magnetische Kopplung durch eine unmagnetische Zwischenschicht hindurch wird durch die elektronische Struktur dieser Zwischenschicht bestimmt [Ortega (1993)]. Ein weiterer Punkt ist die Abhängigkeit der elektronischen Struktur von den geometrischen Ausdehnungen des Systems (Quantum Size Effects). Diese Tatsache hat in der Halbleiterphysik bereits zur Anwendung in Form neuer elektronischer Bauelemente geführt. Besondere Aufmerksamkeit gewinnen in jüngster Zeit eindimensionale Systeme, weil dort analog zur Wechselwirkungsreichweite die Bedeutung von Elektron-Phonon-Wechselwirkung einerseits und Elektron-Elektron-Wechselwirkung andererseits maximal wird. Dies resultiert in besonderen Eigenschaften dieser Systeme, die sich qualitativ von denen in höherdimensionalen Systemen unterscheiden [Voit (1994)].

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Systeme sind die Cu(110)- sowie die Pt(111)-Oberfläche bei Adsorption von Natrium sowie Sauerstoff. Der besetzte Teil der Bandstruktur wurde mittels Ultraviolett-Photoemission (UPS), der unbesetzte Teil mittels Inverser Photoemission (IPE) untersucht.

In Kapitel 2 werden zunächst diese und weitere verwendete **Meßmethoden und der experimentelle Aufbau** vorgestellt.

In Kapitel 3 folgt die Beschreibung der **experimentellen Resultate** und deren Diskussion:

- > Am System **Na/Cu(110)** wird die Modifizierung von zweidimensional lokalisierten elektronischen Zuständen auf der Cu(110)-Oberfläche bei Adsorption von Natrium untersucht. Dabei stellt sich heraus, daß für Natriumbedeckungen von wenigen Monolagen neuartige, in der aufgewachsenen dünnen Natriumschicht lokalisierte Zustände zu beobachten sind. *Deren Verhalten bei Variation der Schichtdicke wird diskutiert und ein Zusammenhang zwischen diesem Verhalten und der Art des Wachstums dieser Schichten aufgezeigt.*
- > Am System **O/Cu(110)** wird die Möglichkeit einer eindimensionalen Lokalisierung von zunächst zweidimensional lokalisierten Zuständen der Cu(110)-Oberfläche untersucht. Durch eine sauerstoffinduzierte (2x1)-Rekonstruktion entstehen quasi-eindimensionale Cu-O-Ketten auf der Oberfläche. *Es wird der Frage nachgegangen, wie diese Rekonstruktion die Oberflächenzustände beeinflusst und ob eine eindimensionale Lokalisierung eintritt.*
- > Am System **O/Pt(111)** wird beispielhaft der Einfluß von Oberflächenzuständen auf das Physisorptionspotential an Metallen untersucht. Die Eigenschaften des Physisorptionspotentials spielen eine wichtige Rolle bei der Dynamik chemischer Reaktionen an Oberflächen und sind damit bedeutsam für die heterogene Katalyse an Metalloberflächen [Christmann (1991)]. *Es wird die Existenz eines bisher nicht bekannten Oberflächenzustands auf der Pt(111)-Oberfläche gezeigt und damit eine Lücke in der Systematik der fcc(111)-Flächen von Übergangsmetallen geschlossen. Der Einfluß dieses Oberflächenzustands auf die Physisorptionseigenschaften wird anhand eines Vergleichs der sauberen mit der sauerstoffbedeckten Oberfläche hinsichtlich der Physisorption von Xenon demonstriert.*

Kapitel 4 enthält eine **Zusammenfassung** der wesentlichen Resultate über die untersuchten Systeme.

## 2. Experiment

### 2.1 Meßmethoden

#### 2.1.1 Photoemissionsspektroskopie (PES)

Die **Photoemissionsspektroskopie (PES)** ist geeignet, die besetzten elektronischen Zustände eines Festkörpers zu untersuchen [Plummer (1982)]. Dazu wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und die ausgelösten Photoelektronen energiewahlend nachgewiesen. Die Energie  $E_i$  des Zustandes, den ein Elektron vor seiner Anregung besetzt hat, ergibt sich aus der Energieerhaltung als Energie des Photoelektrons  $E_f$  abzüglich der Photonenenergie  $h\nu$  (Abb. 2.1).

Bei der **Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie (UPS)** wird UV-Licht zur Anregung verwendet. Dies hat zwei wichtige Konsequenzen:

- > *Es können nur Valenzbänder untersucht werden*, da die Photonenenergie nicht zur Anregung aus tieferliegenden Niveaus (Rumpfniveaus) ausreicht.
- > *Die Methode ist oberflächensensitiv*, da die Photoelektronen mit einer Energie von einigen eV nur eine Austrittstiefe von wenigen Atomlagen besitzen [Ertl (1985)].

Bei der **winkelaufgelösten Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie (ARUPS)** werden die Photoelektronen winkelselektiv nachgewiesen. Dies liefert außer der Energie zusätzlich den Wellenvektor  $\vec{k}$  des Photoelektrons. An zweidimensional periodischen Festkörperoberflächen bleibt jedoch nur die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche  $k_{\parallel}$  bis auf einen reziproken Gittervektor erhalten, so daß man Information über diese Komponente des Wellenvektors im Anfangszustand gewinnt.

#### 2.1.2 Inverse Photoemissionsspektroskopie (IPE)

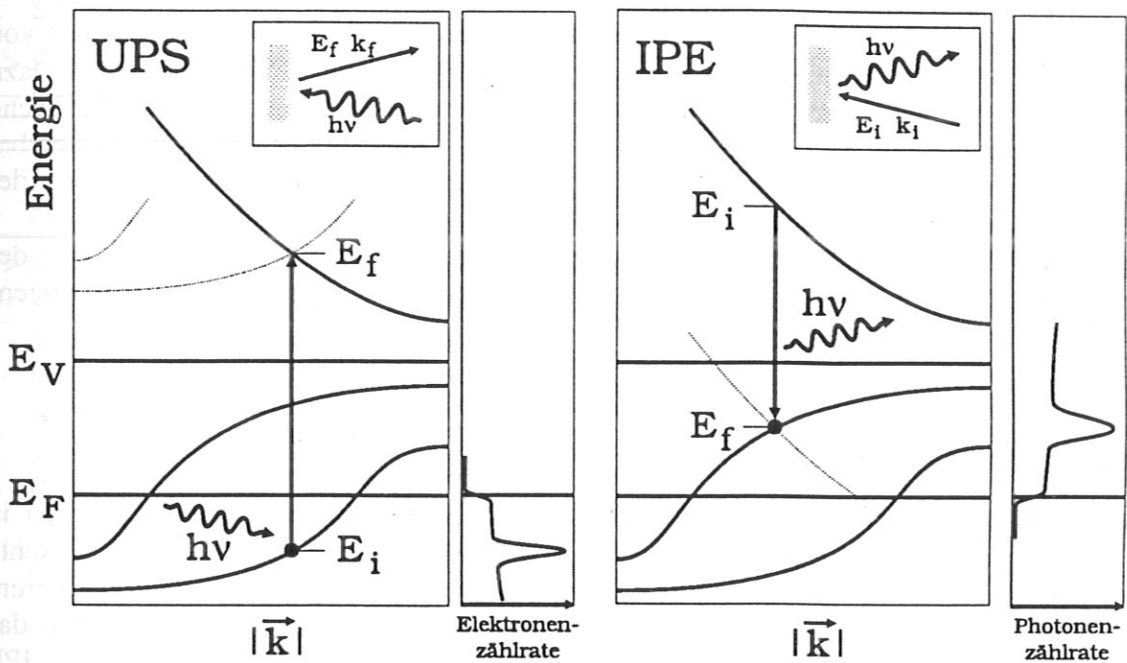
Mittels **Inverser Photoemissionsspektroskopie (IPE)** lassen sich unbesetzte elektronische Zustände eines Festkörpers untersuchen [Dose (1977)]. Dazu wird die durch den Beschuß mit einem monochromatischen Elektronenstrahl erzeugte Bremsstrahlung energiewahlend nachgewiesen. Ein einfallendes Elektron besetzt zunächst einen Zustand der Energie  $E_i$  des Festkörpers. Dann kann ein strahlender Übergang in einen tieferliegenden unbesetzten Zustand der Energie  $E_f$  unter Aussendung eines Photons der Energie  $h\nu$  erfolgen (Abb. 2.1).

Die Energie  $E_f$  eines ursprünglich unbesetzten Zustandes, den ein einfallendes Elektron dabei besetzt, ergibt sich aufgrund der Energieerhaltung als Energie des einfallenden Elektrons  $E_i$  abzüglich der Photonenenergie  $h\nu$ .

Wird die Spektroskopie mit variabler Energie des einfallenden Elektrons und bei einer festen Photonenenergie betrieben, spricht man vom **Isochromatenmodus**.

Die Energie des Elektronenstrahls liegt typisch im Bereich von etwa 5 bis 20 eV. Wegen der geringen Eintrittstiefe von Elektronen dieser Energie ist die Methode ebenfalls oberflächensensitiv.

Bei **winkelaufgelöster inverser Photoemissionsspektroskopie (ARIPES)** wird der wohldefinierte Einfallswinkel des Elektronenstrahls variiert. Damit gewinnt man analog zur direkten Photoemissionsspektroskopie Information über die Wellenvektorkomponenten der untersuchten Zustände parallel zur Oberfläche [Dose (1985)].



**Abb. 2.1 Energetische Verhältnisse bei Photoemission (UPS) und Inverser Photoemission (IPE)**

Bei der Photoemission (links) stimuliert ein einfallendes Photon der Energie  $h\nu$  ein Elektron zu einem Übergang aus einem besetzten Zustand der Energie  $E_i$  in einen unbesetzten Zustand der Energie  $E_f$ . Die Schnittpunkte des um die Photonenenergie verschobenen besetzten Bandes (gestrichelt eingezeichnet) unter der Fermi-Energie  $E_F$  mit einem unbesetzten Band liefern mögliche Endzustände der Energie  $E_f$ .

Bei der Inversen Photoemission (rechts) wird durch den Übergang eines einfallenden Elektrons der Energie  $E_i$  in einen unbesetzten Zustand der Energie  $E_f$  ein Photon der Energie  $h\nu$  frei. Die Schnittpunkte des um die Photonenenergie verschobenen unbesetzten Bandes (gestrichelt eingezeichnet) über der Fermi-Energie mit anderen unbesetzten Bändern über der Fermi-Energie liefern mögliche Endzustände der Energie  $E_f$ .

Die Übergänge sind nahezu senkrecht, da die Wellenvektoren der beteiligten Photonen wesentlich kleiner als die Ausdehnung der Brillouinzone sind.



### 2.1.3 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Bei der **Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)** wird die adsorbatbedeckte Probe mit einem wohldefinierten zeitlichen Temperaturverlauf geheizt und die desorbierenden Spezies mit einem Massenspektrometer massenselektiv und zeitaufgelöst nachgewiesen. Dies liefert Information über Art, Menge und Desorptionsenergien der Adsorbate [Redhead (1962), King (1975)].

### 2.1.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Bei der **Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)** wird der Wellencharakter von Elektronen ausgenutzt, um ein Beugungsbild einer Probenoberfläche zu erzeugen. Dazu wird ein kollimierter und monochromatischer Elektronenstrahl auf die Oberfläche gerichtet und das entstehende Beugungsbild auf einem Elektrofluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Dieses Beugungsbild liefert Information über die geometrische Ordnung an der zu untersuchenden Oberfläche.

Um Beugungsreflexe einer periodischen Struktur mit Periodenlängen in der Größenordnung typischer Atomabstände (ca. 2-4 Å) zu erzeugen, ist eine Elektronenstrahlenergie von ca. 20-200 eV erforderlich.

## 2.2 Aufbau

Die verwendete **Ultrahochvakuum-Apparatur** ist im wesentlichen identisch mit der in einer früheren Arbeit beschriebenen [Sandl (1993)] (Abb. 2.2). Im Rezipienten herrschte ein Basisdruck von ca.  $10^{-8}$  Pa, so daß an einer einmal präparierten Oberfläche mehrere Stunden gemessen werden konnte, bevor die Verunreinigung der Oberfläche durch das Restgas die Messung beeinträchtigte. Um die Ablenkung der bei UPS und IPE auftretenden niederenergetischen Elektronen durch das Erdmagnetfeld und andere im Labor vorhandene Magnetfelder zu verringern, ist der Rezipient mit einem magnetisch hochpermeablen Material (Conetic™) ausgekleidet.

Die untersuchten Proben wurden auf einen **Probenhalter** montiert, welcher die Translation längs dreier Achsen sowie die Rotation um zwei Achsen ermöglichte. Durch Kühlen des Probenhalters mit flüssigem Stickstoff und ohmsches Heizen der die Probe haltenden Drähte konnte die Temperatur der Probe im Bereich von ca. 100 - 1400 K variiert werden.

Zur Oberflächenpräparation und -analyse standen zur Verfügung:

- > Eine **Ionenkanone** zur Reinigung der Probenoberfläche durch Beschuß (Sputtern) mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen. Zum Betrieb wird Argon bis zu einem Druck von  $1.3 \cdot 10^{-2}$  Pa in den Rezipienten eingelassen. Die Argonatome werden durch Elektronenstoß ionisiert, auf 500 eV beschleunigt und mittels einer elektrostatischen Einzellinse kollimiert. Die durch den Ionenstrahl hervorgerufene Nettostromstärke auf die Probe beträgt typisch 5-20  $\mu\text{A}$ .



- > Ein **LEED-System** (640-4-RVL, Vacuum Generators) zur groben Analyse der Oberflächenreinheit und zur Bestimmung der Periodizität der Oberfläche. Eine Elektronenkanone liefert einen mittels elektrostatischer Einzellinse auf etwa 500  $\mu\text{m}$  Strahldurchmesser fokussierten Elektronenstrahl. Der Strom auf die Probe beträgt hierbei typisch 2  $\mu\text{A}$ . Eine 4-Gitter-Optik mit Fluoreszenzschirm erlaubt die Beobachtung des Beugungsbildes über ein  $104^\circ$  weites Blickfeld.
- > Ein **Quadrupolmassenspektrometer** (HAL201, Hiden) zur Restgasanalyse, zur Überprüfung der Reinheit eingelassener Gase und für TDS. Es enthält einen Massenfilter für Teilchen bis 200 amu. Deren Nachweis erfolgt in einem Sekundärelektronenvervielfacher.
- > Eine **Natrium-Quelle** zum Aufdampfen von dünnen Natriumfilmen.  
Das Kernstück der Quelle besteht aus einem kommerziellen Natrium-Dispenser (NA/NF/1.5/12FT, SAES Getters), der durch ohmsche Heizung betrieben wird. Der Dispenser befindet sich in einem beheizten Glaskonus, um das emittierte Natrium in einem kollimierten Strahl auf die Probenoberfläche zu bringen.
- > Ein **ARUPS-System** bestehend aus einer Edelgaslampe zur Erzeugung von UV-Licht sowie einem Elektronenanalysator und -vervielfacher zum energieselektiven Nachweis der emittierten Photoelektronen.  
Die **Lampe** besteht aus einer Glaskapillare, in der eine Edelgasentladung gezündet wird, wobei das entstehende UV-Licht durch die Kapillare direkt in die Meßkammer gelangt. Der relativ hohe Druck im Entladungsraum wird längs der Kapillare in zwei Pumpstufen reduziert, um den Druckanstieg im Rezipienten während der Messung möglichst gering zu halten. Durch die Wahl des Edelgases und geeigneter Betriebsparameter wurde die Emission bestimmter Resonanzstrahlungslinien optimiert:

Edelgas :	Edelgaslinie :	Energie der Linie :
Neon	Ne I	16.85 eV
Helium	He I	21.2 eV
Helium	He II	40.8 eV

Tab. 2.1 **Verwendete Edelgase und deren wichtigste Strahlungslinien**

Eine Satellitenlinie des Neons bei 16.67 eV (Ne II) wurde nach einem von Sandl (1993) beschriebenen Verfahren in allen gezeigten mit Neon gemessenen ARUPS-Spektren subtrahiert.

Der sogenannte simulierte sphärische **Elektronenanalysator** besteht aus einem Zylinderkondensator, den nur Elektronen einer bestimmten Energie auf einem Kreisabschnitt zwischen Ein- und Austrittsblende passieren können. Durch zusätzliche Zonenplatten wird das elektrische Feld näherungsweise das eines sphärischen Kondensators. Mittels einer variablen Retardierung bzw. Beschleunigung der Elektronen vor der Eintrittsblende können die einfallenden Elektronen nach ihrer Energie spektroskopiert werden. Der Nachweis der Elektronen erfolgt in einem Sekundärelektronenvervielfacher (X919BL, Philips) hinter der Austrittsblende des

Analysators. Das gesamte ARUPS-System ist im Detail von Westhof (1988) beschrieben. Die Gesamtbreite der Apparatefunktion wird dabei mit etwa 0.06 eV (FWHM) angegeben<sup>1</sup> [Westhof (1988)].

- > Ein **ARIPE-System** bestehend aus einer niederenergetischen Elektronenkanone zur Erzeugung eines monochromatischen und kollimierten Elektronenstrahls sowie zwei energiewahlbaren Geiger-Müller-Zählrohren zum Nachweis der emittierten Photonen. Die Messung wird im Isochromatenmodus (vgl. Kap. 2.2) durchgeführt, d.h. die Energie der einfallenden Elektronen wird variiert, während nur Photonen einer bestimmten Energie nachgewiesen werden.

Die **Elektronenkanone** ist nach einem Design von Erdmann und Zipf aufgebaut [Erdmann (1982)]. Die thermisch emittierten Elektronen einer indirekt geheizten Bariumoxid-Kathode (Philips) werden durch eine Blende abgezogen und mittels einer elektrostatischen Einzellinse kollimiert. Damit wird ein Probenstrom von typisch 5  $\mu\text{A}$  bei kinetischen Energien von bis zu 20 eV erreicht.

Zwei in einem Winkel von  $40^\circ$  zueinander angeordnete **Geiger-Müller-Zählrohre** dienen dem Nachweis der emittierten Photonen. Durch  $\text{SrF}_2$ -Fenster gelangen die Photonen in die mit Jod und Argon gefüllten Zählrohre. Die Transmissionskante der  $\text{SrF}_2$ -Fenster führt zusammen mit der Ionisationsschwelle des Jods zu einem energetischen Bandpaß um 9.4 eV. Aus diesem Bandpaß sowie der energetischen Breite des verwendeten Elektronenstrahls resultiert eine Gesamtbreite der Apparatefunktion von etwa 0.35 eV (FWHM).

---

<sup>1</sup> Dieser Wert ist verträglich mit einer eigenen Abschätzung. Dazu wurde die Messung der Fermikante mit unterschiedlich stark verbreiterten Fermifunktionen verglichen.

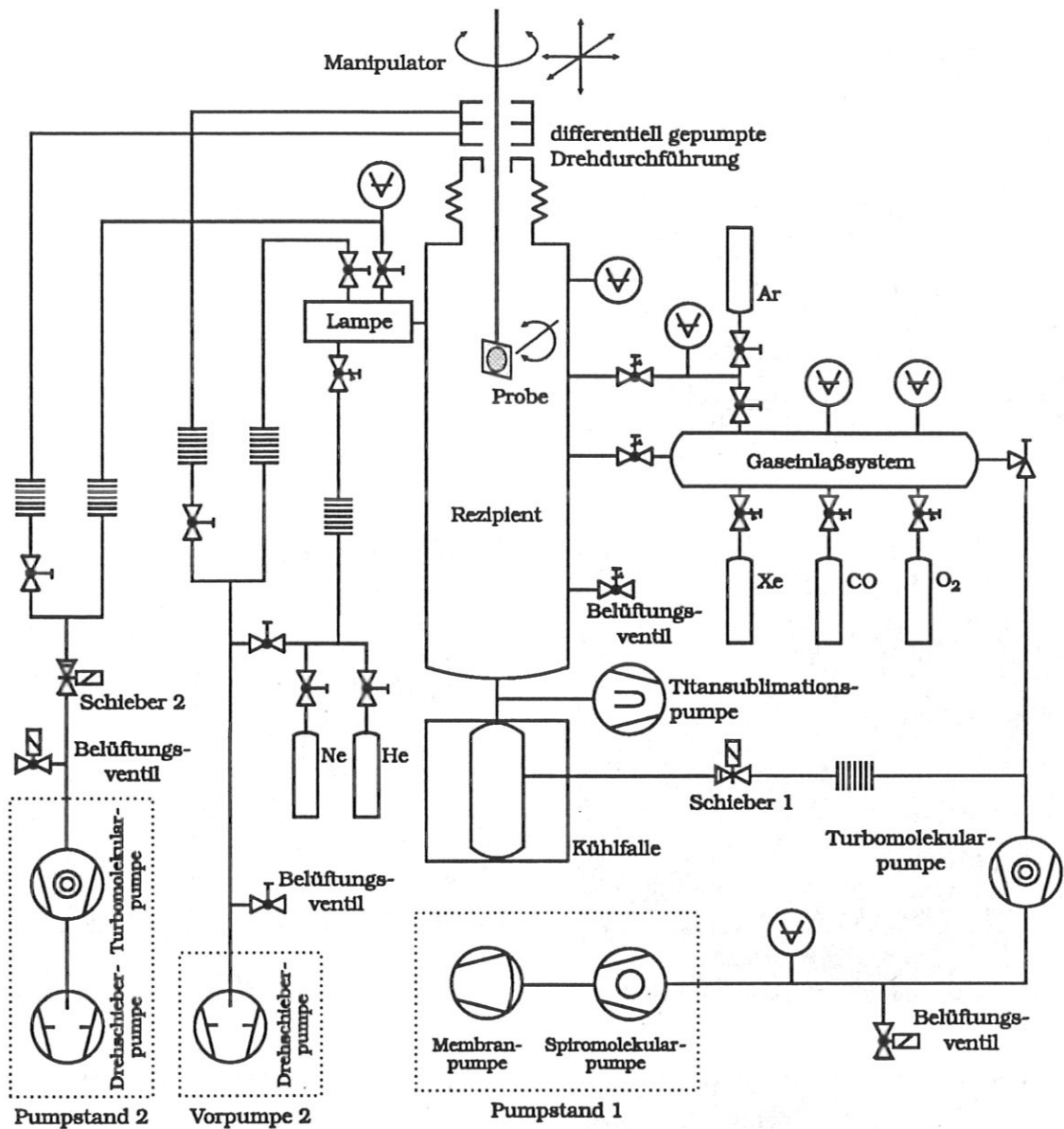
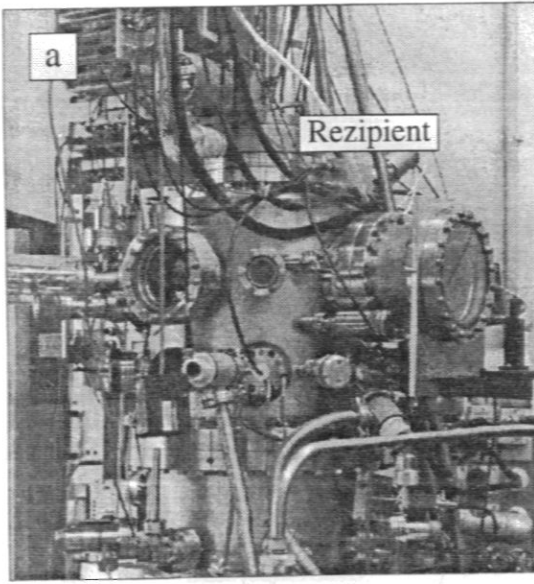


Abb. 2.2 Schematischer Aufbau der Ultrahochvakuum-Apparatur

Der linke Teil zeigt im wesentlichen das Pumpensystem für die beiden zweistufig differenziell gepumpten Einrichtungen, die Drehdurchführung und die Edelgasresonanzlampe zur UPS-Messung. Rechts unten befindet sich das Pumpensystem zur Evakuierung des Rezipienten und des Gaseinlaßsystems. Das Gaseinlaßsystem dient der gezielten Dosierung verschiedener Gase zur Reinigung und Präparation der Probenoberfläche. Der Manipulator erlaubt die Translation der Probe längs dreier Achsen und die Rotation um die Achse parallel zum Probenstab. Außerdem ermöglicht ein in den Rezipienten hineinragender "Schraubenzieher" die azimutale Rotation der Probe.



**Abb. 2.3** Fotos der Ultrahochvakuum-Apparatur

Abbildung a zeigt die gesamte Ultrahochvakuum-Apparatur mit dem Rezipienten in der Bildmitte.

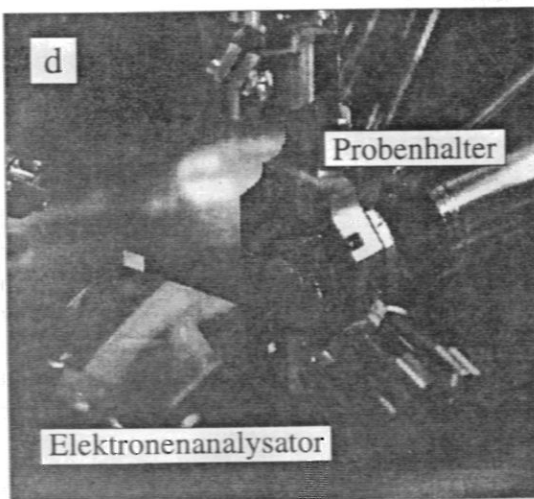
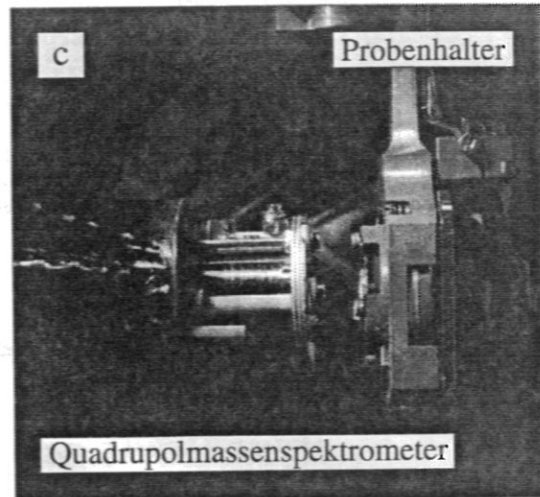
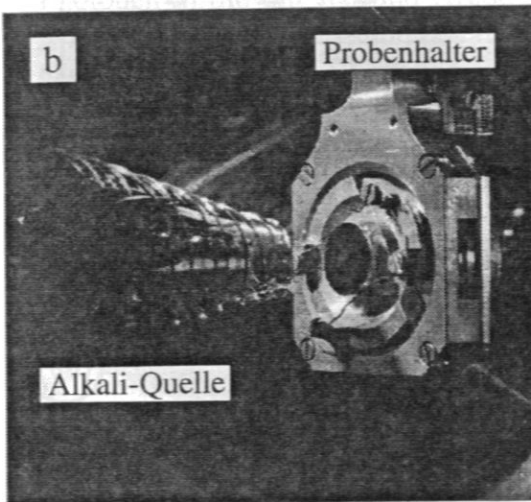
Die anderen Abbildungen zeigen Details im Inneren des Rezipienten für verschiedene Präparations- und Meßmethoden:

b: Aufdampfen einer Natriumschicht

c: Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

d: Ultraviolettphotoemissionsspektroskopie (ARUPS)

e: Inverse Photoemissionsspektroskopie (ARIFE)



## 3. Systeme

### 3.1 Na/Cu(110)

#### 3.1.1 Modifizierung von Oberflächenzuständen

Kupfer besitzt eine kubisch-flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur. Die Cu(110)-Oberfläche besteht aus dichtgepackten Atomreihen längs der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, die senkrecht dazu in  $[001]$ -Richtung mit Gräben abwechseln.

Die Adsorption von Natrium bei einer Temperatur von etwa 100 K erfolgt in den Gräben dieser Oberfläche entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Mit zunehmender Bedeckung nimmt der Abstand der Natriumatome voneinander längs der Gräben ab - man spricht daher von einer Kompressionsstruktur. Bei einer Bedeckung von einer Monolage (ML) liegt der Natriumfilm in einer quasihexagonal dichtgepackten Struktur vor.

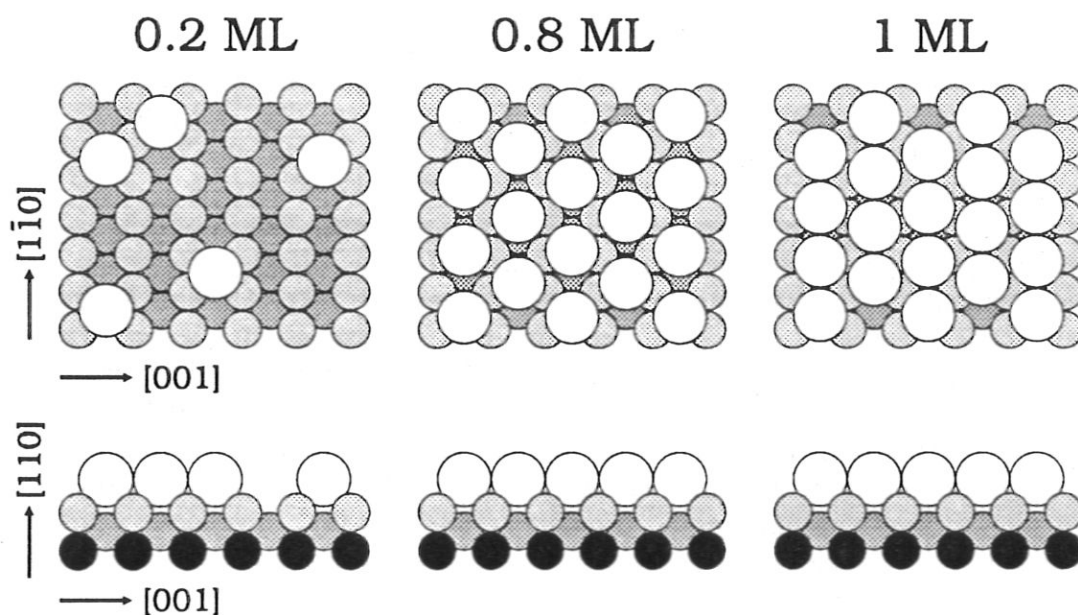


Abb. 3.1 Strukturmodell der unrekonstruierten Cu(110)-Oberfläche bei Natriumadsorption im Submonolagenbereich

Die bei niedrigen Bedeckungen (links) zunächst ungeordnet in den Gräben adsorbierten Natriumatome rücken bei Vervollständigung einer Monolage (ML) längs der Gräben zusammen und bilden eine quasihexagonale Kompressionsstruktur (rechts).



Auf der Cu(110)-Oberfläche sind in der  $\bar{X}$ - und  $\bar{Y}$ -Bandlücke jeweils zwei kristallinduzierte elektronische **Oberflächenzustände** bekannt. Die Oberflächenzustände in der  $\bar{Y}$ -Bandlücke, im folgenden als S1 und S2 bezeichnet, liegen bezogen auf die Fermi-Energie bei etwa -0.43 eV (S1) und 1.9 eV (S2). Diese Zustände verschieben mit zunehmender Natriumbedeckung im Submonolagenbereich zu niedrigeren Energien [Sandl (1993)]. Auch für die entsprechenden Oberflächenzustände auf der Ni(110)-Oberfläche wurde das Absinken der Energien bei Natriumadsorption gemessen [Mommel (1991)].

Eine energetische Verschiebung von Oberflächenzuständen wurde von Lindgren und Walldén im sogenannten Phasenakkumulationsmodell als Energieabsenkung der Eigenzustände in einem eindimensionalen Modellpotential der Oberfläche interpretiert [Lindgren (1989), Mommel (1990)]. *Das Modell geht von der Vorstellung aus, daß Elektronen zwischen der Festkörper-Adsorbat-Grenzfläche einerseits und der Vakuumbarriere andererseits vielfach reflektiert werden. Die Eigenzustände ergeben sich dann aus der Bedingung, daß bei einem Rundumlauf zwischen diesen beiden Grenzflächen die akkumulierte Phase der Wellenfunktion gerade ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$  ist* [Echenique (1978)]. Eine zwischen diesen Grenzflächen liegende Natriumschicht läßt sich durch einen Abschnitt mit konstantem Potential, dem mittleren effektiven Potential eines Natriumkristalls, modellieren. Wählt man als Breite dieses Abschnitts die Natriumschichtdicke, so führt eine Erhöhung dieser Schichtdicke zu einem Absinken der Eigenzustandsenergien. Wie für Oberflächenzustände der reinen Oberfläche ist auch für diese sogenannten **Quantenschichtzustände** Voraussetzung, daß ihre Energie in den Bereich einer projizierten Bandlücke fällt, damit der Zerfall in Volumenzustände unterdrückt ist. Quantenschichtzustände sind wegen ihrer Lokalisierung in einer dünnen Schicht und dem daraus resultierenden Einfluß der geometrischen Ausdehnung auf die elektronischen Eigenschaften interessant (**Quantum Size Effects**). Derartige Effekte wurden erstmals in Tunnelexperimenten an Filmen aus Pb, Mg, Au, und Ag gemessen [Jaklevic (1975)], später bei der Beugung und Transmission niederenergetischer Elektronen am System Cu/Ni(100) [Iwasaki (1985)]. Mittels Photoemissionsspektroskopie an Cs/Cu(111) wurde die Bandstruktur dünner Cs-Filme untersucht [Lindgren (1988)a] und das Grenzflächenpotential an Ag/Cu(111) charakterisiert [Mueller (1989)]. Mit Inverser Photoemission wurden schichtdickenabhängige unbesetzte Zustände an Na/Al(111) bereits nachgewiesen [Lindgren (1988)b]. Im folgenden werden die Berechnung von Quantenschichtzuständen sowie die experimentellen Ergebnisse am System Na/Cu(110) dargestellt.

### 3.1.2 Quantenschichtzustände

Betrachtet man ein einzelnes Elektron in einem Kastenpotential der Form

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L_x, 0 \leq y \leq L_y, 0 \leq z \leq L_z \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

so erhält man durch Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung die normierten Wellenfunktionen und Energien der Eigenzustände [Landau (1947)]:

$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \cdot \sin(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \sin(k_z z)$$

$$E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \cdot k^2}{2m} = \frac{\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2}{2m} \cdot (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Die Wellenzahlen  $k_x$ ,  $k_y$  und  $k_z$  sind hierbei quantisiert und unterliegen den Einschränkungen

$$k_x = \frac{\pi}{L_x} \cdot n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L_y} \cdot n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L_z} \cdot n_z \quad \text{mit } n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, 3, \dots\}$$

Bei Anwendung dieses einfachen Modells auf einen Natriumfilm der Dicke  $D$  lässt sich die Energie der Zustände schreiben als

$$E(n, k_{\text{par}}) = -E_0 + \frac{\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2}{2m} \cdot k_{\text{par}}^2 + \frac{\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \cdot \pi^2}{2m} \cdot \left(\frac{n}{D}\right)^2$$

>  $E_0$  legt den Nullpunkt der Energieskala fest. Um die Zustandsenergien bezüglich der Fermi-Energie  $E_F$  des Systems auszudrücken, wählt man  $E_0$  als die Energiedifferenz zwischen Fermi-Energie und s-Bandkante eines Natriumkristalls. Nach Bandstrukturrechnungen beträgt diese Differenz 3.2 eV [Moruzzi (1978)].

>  $k_{\text{par}}$  bezeichnet die Wellenvektorkomponente parallel zur Oberfläche und ist für das Cu(110)-Substrat am  $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone gleich  $0.87 \text{ \AA}^{-1}$ .

>  $n$  ist die Quantenzahl für die Wellenvektorkomponente senkrecht zur Oberfläche.

Die so gewonnenen Energien der Quantenschichtzustände sind in Abb. 3.2 oben als Funktion der Natriumschichtdicke aufgetragen.



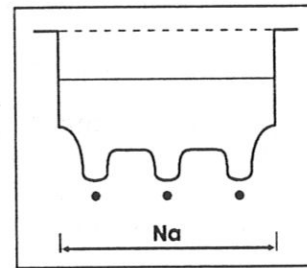
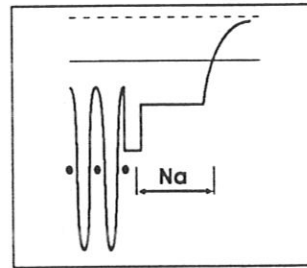
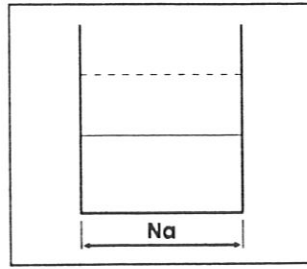
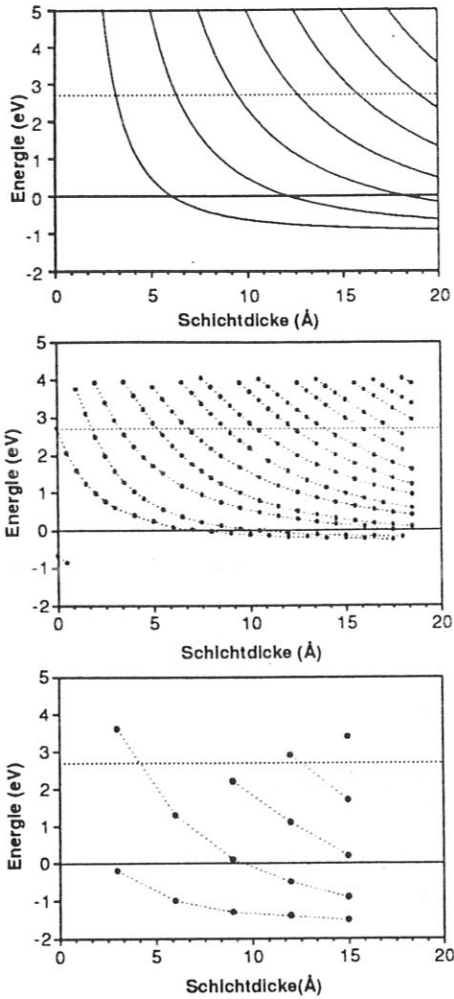


Abb. 3.2

**Modellrechnungen für die Energien von Quantenschichtzuständen in einer Natriumschicht**

Links sind die jeweiligen Zustandsenergien gegen die Schichtdicke aufgetragen, rechts schematisch die verwendeten Potentiale. Durchgehend eingezeichnet ist die Fermi-Energie, gestrichelt die Vakuumenergie.

**Oben:**

Kasten mit unendlich hohen Potentialwänden.

**Mitte:**

Phasenakkumulationsmodell mit periodischem Potential im Substrat und Bildladungsbarriere zum Vakuum.

**Unten:**

Vielfachstreu-Rechnung an einer lateral gestreckten Na(110)-Schicht.

Ein realistischeres Modell erhält man, wenn man das Substrat durch ein periodisches Potential

$$V(z \leq 0) = V_0 + 2V_G \cdot \cos(z/d) \quad ,$$

die Oberfläche und die Natriumschicht durch Abschnitte konstanten Potentials

$$V(0 < z \leq D) = V_1 \text{ (Oberfläche)} \quad V(D < z \leq D + D_{Na}) = V_{Na} \text{ (Natriumschicht)}$$

und das Vakuum durch die Bildladungsbarriere

$$V(D + D_{Na} < z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(z-z_i)} \quad \text{annähert (Abb. 3.2 Mitte).}$$

Dieses Modell wurde von Lindgren und Walldén erstmals zur Berechnung von Oberflächenzustandsenergien auf alkalibedeckten Metalloberflächen angewandt [Lindgren (1989)] und von Memmel (1990) zur Berechnung der Energien und Dispersionen von Oberflächenzuständen benutzt. Als Parameter wurden hier folgende Werte eingesetzt:

- >  $V_G = 2.49$  eV bestimmt die Korrugation des Potentials und reproduziert zusammen mit einem effektiven Potential von  $V_0 = -7.11$  eV in der Zweibandnäherung die bei  $\bar{Y}$  vorhandene Bandlücke von -0.9 bis 4.1 eV.
- >  $d = 1.28$  Å ist als Periode gleich dem Lagenabstand eines Kupferkristalls in [110]-Richtung.
- > Die Grenzschicht zwischen Kupfersubstrat und Natriumschicht ist durch einen  $D = 0.8$  Å breiten Abschnitt konstanten Potentials von  $V_1 = -6$  eV so modelliert, daß die Energien der Oberflächenzustände auf der reinen Oberfläche ( $E_{S1} = -0.43$  eV und  $E_{S2} = 1.9$  eV) annähernd wiedergegeben werden<sup>1</sup>.
- > Die Natriumschicht der Dicke  $D_{Na}$  wird wie oben durch ein konstantes Potential von  $V_{Na} = -3.2$  eV dargestellt.
- >  $z_i$  ist die Lage der Bildebene und wird durch den stetigen Anschluß der Bildladungsbarriere an das konstante Potential der Natriumschicht festgelegt.

Das Ergebnis einer Berechnung der Zustandsenergien mittels einer Vielfachstrommethode [Hörmandinger (1994)] zeigt Abb. 3.2 unten.

- > Die Natriumschicht wird hierbei als kubisch-raumzentrierter (bcc) Natriumkristall mit (110)-Orientierung der Oberfläche angenommen. Um die 4.5 % Gitterfehlانpassung zur Cu(110)-Oberfläche auszugleichen, wurde die Natriumschicht entsprechend lateral gestreckt. Die erste Lage der resultierenden Struktur besteht aus fast dichtgepackten Natriumatomen in den Gräben der Cu(110)-Oberfläche.
- > Die Natriumatome werden durch sphärisch symmetrische Potentiale beschrieben, welche einer selbstkonsistenten KKR-Rechnung eines Natriumkristalls entnommen sind [Moruzzi (1978)].
- > Die Grenzflächen an Substrat und Vakuum werden jeweils durch identische Potentialstufen entsprechend einer Austrittsarbeit von 3 eV modelliert.

Alle drei beschriebenen Modellrechnungen liefern das qualitativ übereinstimmende Resultat einer Energieabsenkung der Zustände mit zunehmender Schichtdicke. Unterschiedlich sind jedoch die absoluten Energien dieser Zustände für bestimmte Schichtdicken. Auch die Energieänderung mit der Schichtdicke ist für die drei Modellpotentiale quantitativ verschieden. Um das Zustandekommen dieser Unterschiede zu verdeutlichen, betrachten wir nun die akkumulierte Phase der Wellenfunktionen bei einem Rundumlauf in diesen Potentialen.

<sup>1</sup> Die berechneten Energien dieser Zustände liegen bei  $E_{S1} = -0.67$  eV und  $E_{S2} = 2.72$  eV.

Unendlich hohe Potentialwände als Begrenzung der Natriumschicht sowohl zum Substrat als auch zum Vakuum hin (Abb. 3.2 oben) liefern eine energieunabhängige Phasenänderung von  $\pi$  bei Reflexion an diesen Grenzflächen. Damit die gesamte Phasenänderung für einen Rundumlauf ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$  ist, muß die bei einfachem Durchlaufen der Schicht akkumulierte Phase ein ganzzahliges Vielfaches von  $\pi$  betragen. Läßt man die Natriumschichtdicke und damit den dafür zur Verfügung stehenden Weg gegen Null gehen, so werden die Phasenänderungen pro Weg beliebig groß. Das hat die Divergenz sämtlicher Zustandsenergien für verschwindende Schichtdicke zur Folge. Dieses Modell liefert deshalb für kleine Schichtdicken zu große Zustandsenergien und ist zur Beschreibung der sauberen Oberfläche gänzlich ungeeignet. Anders bei der Modellierung des Substrats durch ein periodisches Potential und der Verwendung einer Bildladungsbarriere zum Vakuum hin (Abb. 3.2 Mitte). Das periodische Potential führt zur Ausbildung einer energetischen Bandlücke des Festkörpers. Pendry und Gurman zeigten, daß die Phasenänderung bei Reflexion am Substrat um  $\pi$  variiert, wenn die Energie die Bandlücke durchläuft [Pendry (1975)]. Noch größer ist die Variation der Phasenänderung mit der Energie bei Reflexion an der Bildladungsbarriere. Hier divergiert die Phasenänderung, wenn sich die Senkrechtenergie der Vakuumenergie nähert [McRae (1981), Smith (1985)]. Dies resultiert in einer Rydberg-Serie von Zuständen, wenn die Vakuumenergie zuzüglich der Parallelenergie in den Bereich einer Bandlücke fällt. Für die hier untersuchten Zustände am  $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächen Brillouinzone der Cu(110)-Oberfläche ist dies nicht der Fall. Die Vakuumenergie von 4.48 eV zuzüglich der Parallelenergie von 2.89 eV liegt über der oberen Bandkante von etwa 4.1 eV, wodurch der Zerfall dieser Zustände in Volumenzustände ermöglicht ist. Jedoch beeinflussen die energieabhängigen Phasenänderungen an den Grenzflächen auch die Zustände innerhalb der Bandlücke. So sorgen diese Abhängigkeiten für ein häufigeres Erfüllen der Phasenbedingung und damit für mehr Zustände bei einer bestimmten Schichtdicke im Vergleich zu den unendlich hohen Potentialwänden. Auch die energetische Absenkung für einen bestimmten Zuwachs der Schichtdicke ist niedriger, da mit dieser Absenkung zusätzliche Phasenänderungen an den Grenzflächen verbunden sind. In diesem Modell lassen sich auch die Zustände der sauberen Oberfläche beschreiben, die Akkumulation der Phase erfolgt in diesem Fall allein von den beiden Grenzflächen.

Die Modellierung der Natriumschicht durch ein korrigiertes effektives Potential und dessen Begrenzung durch Potentialstufen (Abb. 3.2 unten) führt zu energieabhängigen Phasenänderungen sowohl in der Natriumschicht als auch an den Begrenzungen. Allerdings ist diese Abhängigkeit für eine Potentialstufe im Vergleich zu einer Bildladungsbarriere geringer. Die Phase variiert um  $\pi$ , wenn die Energie den Bereich der Stufe durchläuft [Smith (1985)]. Die schwache Korrugation des verwendeten effektiven Potentials in der Natriumschicht und die geringe Phasenänderung an den Potentialstufen resultiert in Zuständen, die in ihrer Anzahl und ihrer Schichtdickenabhängigkeit denen im Kastenpotential ähnlich sind.

Der Vergleich der drei Modellpotentiale in Abb. 3.2 zeigt, daß mit deren Einfachheit vor allem Fehler in den absoluten Energien der Zustände zu erwarten sind.

### 3.1.3 Vom Oberflächenzustand zum Quantenschichtzustand

Im folgenden soll das Verhalten der Oberflächenzustände auf der Cu(110)-Oberfläche bei  $\bar{Y}$  in Abhängigkeit von der Natriumbedeckung untersucht und mit obigen Modellen verglichen werden. Eine Erhöhung der Natriumbedeckung hat nach diesen Modellen folgende Konsequenzen:

- > Energieabsenkung der Zustände in Richtung der Unterkante der projizierten Bandlücke des Substrats.
- > Verringerung der energetischen Abstände zwischen den Zuständen.
- > Auftreten neuer Zustände an der Oberkante der projizierten Bandlücke des Substrats.

Die projizierte Bandlücke bei  $\bar{Y}$  erstreckt sich nach Bandstrukturrechnungen [Noffke (1988)] von -0.9 bis 4.1 eV relativ zur Fermi-Energie. Abb. 3.3 zeigt ARUPS- und ARIPE-Spektren für Natriumbedeckungen von 1.0 bis 26.0 Monolagen. Bei den ARUPS-Spektren betrug der Elektronenausfallswinkel  $30^\circ$ , der Photoneneinfallswinkel  $40^\circ$ . Die ARIPE-Spektren wurden bei einem Elektroneneinfallswinkel von  $40^\circ$  und einem Photonennachweiswinkel von  $45^\circ$  gemessen. Der Elektronenausfalls- bzw. Einfallswinkel entspricht dabei dem Nachweis von Zuständen um  $\bar{Y}$ .

Zur **Präparation** wurde der Kupferkristall zunächst auf  $600^\circ\text{C}$  geheizt und dann etwa 10 min bei einem Nettostrom von etwa  $7\ \mu\text{A}$  mit Argonionen der Energie von 500 eV gesputtert. Anschließend wurde der Kristall zum Ausheilen nochmals auf  $600^\circ\text{C}$  geheizt. Danach wurde mittels ARUPS ( $h\nu=16.85\ \text{eV}$ ) die Austrittsarbeit zu  $(4.45\pm 0.04)\ \text{eV}$  und die energetische Breite des besetzten Oberflächenzustandes SY1 zu  $(120\pm 10)\ \text{meV}$  (FWHM) gemessen. Die Intensität und energetische Breite dieses Zustandes wurden als Kriterium für die Sauberkeit der Oberfläche angesehen. Das Aufbringen der Natriumschichten erfolgte bei Probertemperaturen von etwa 120 K mit einer Aufdampftrate von etwa 1 ML/min.

Die Bedeckungen wurden aus den Integralen über die entsprechenden TDS-Spektren ermittelt. Als eine Monolage wurde hierbei die Bedeckung festgelegt, bei der im TDS-Spektrum der Einsatz eines Multilagenpeaks erfolgt (Abb. 3.4). Das zugehörige LEED-Bild ist verträglich mit der quasihexagonalen Überstruktur in Abb. 3.1 rechts. Daraus errechnet sich die Natriumatomflächendichte zu  $0.76 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$ , dem 0.7-fachen der Kupferatomflächendichte in der obersten Lage von  $1.09 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$  [Gerlach (1968)].

Wie Abb. 3.3 zeigt, erscheinen bei einer Bedeckung von 1.0 ML die bereits auf der sauberen Cu(110)-Oberfläche vorhandenen Zustände S1 und S2, jedoch zu niedrigeren Energien verschoben ( $E_{S1} = -0.78\ \text{eV}$ ,  $E_{S2} = 0.2\ \text{eV}$ ). Außerdem liegt ein dritter Zustand S3 bei  $E_{S3} = 3.4\ \text{eV}$ .

Zwischen 1.0 und 2.0 ML verschieben diese drei Zustände mit steigender Bedeckung kontinuierlich zu niedrigeren Energien und verlieren dabei an Intensität. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, ist die Verschiebung dabei um so größer, je höher die Energie des betreffenden Zustandes ist.





Neben den bisher diskutierten Zuständen S1, S2 und S3 im Bereich bis etwa zwei Monolagen erkennt man für größere Bedeckungen noch eine ganze Reihe von Zuständen mit einem völlig anderen Verhalten. Diese Zustände zeigen bei Variation der Bedeckung keine energetische Verschiebung sondern ändern ihre Intensität. Für bestimmte Bedeckungen durchlaufen diese Intensitäten dabei Maxima.

Für das Verhalten von Quantenschichtzuständen bei Variation der Schichtdicke finden sich sowohl für die energetische Verschiebung (Cs/Cu(111) [Lindgren (1988)a], Cu/Ni(100) [Iwasaki (1985)], Cu/Co(110) [Ortega (1993)]) als auch für die Intensitätsvariation (Pb/Si(111) [JaJoehowski (1992)]) in der Literatur viele Beispiele.

JaJoehowski (1992) hat gezeigt, daß sich das Wachstum der reinen Bleischicht durch die Ausbildung von Inseln auszeichnet, während eine Zugabe einiger Prozent Indium ein Lage-für-Lage-Wachstum zur Folge hat. Möglicherweise bedingen unterschiedliche Wachstumsmoden ein unterschiedliches Verhalten der Quantenschichtzustände bei Variation der Bedeckung. *Lage-für-Lage-Wachstum mit einer hohen Beweglichkeit der Atome der obersten Lage (Gittergas) entspricht einer kontinuierlichen Verbreiterung des Quantentrops an der Oberfläche. Dies verursacht eine kontinuierliche Verschiebung der Zustände. Ein gestörtes Lage-für-Lage-Wachstum hingegen führt zur Ausbildung von Inseln unterschiedlicher Schichtdicke und damit zum simultanen Auftreten von Zuständen, die charakteristisch für bestimmte Schichtdicken sind. Mit steigender Bedeckung ändern sich diese durch abgeschlossene Lagen bestimmten Schichtdicken nicht, lediglich ihre Verteilung über die Oberfläche ändert sich. Dies erklärt das Auftreten von Zuständen, die bei Variation der Bedeckung energetisch nicht verschieben, sondern ihre Intensität ändern<sup>1</sup>.*

Um das Wachstum der hier untersuchten Natriumschichten genauer zu charakterisieren, wurden auch Thermodesorptionsmessungen (TDS) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) durchgeführt. Abb. 3.4 zeigt **Thermodesorptionsspektren** der Natriumschichten im Bedeckungsbereich von nominell 0.12 bis 2.51 ML. Das Natrium desorbiert im Grenzfall sehr geringer Bedeckung in einem Peak bei etwa 800 K. Mit steigender Bedeckung bis etwa 0.3 ML gewinnt dieser Peak an Intensität, wobei die abfallende Flanke unverändert bleibt. Für Bedeckungen größer 0.3 ML bildet sich ein weiterer deutlicher Peak bei etwa 600 K, wobei die Temperatur im Desorptionsmaximum dieses Peaks bis zu Bedeckungen von 1 ML sinkt und der Peak in zwei Komponenten bei etwa 470 K und 530 K aufspaltet. Im gesamten Submonolagenbereich verschiebt sich der Einsatz der Desorption mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen. Dies bedeutet eine Abnahme der Desorptionsenergie mit steigender Bedeckung. Eine Erklärung dafür ist die abstoßende Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung der teilweise geladenen stark elektropositiven Natriumatome. Für Bedeckungen größer 1 ML bleibt das Desorptionsspektrum über 430 K unverändert und die Desorption erfolgt zunehmend in einem Peak um 370 K. Dem entspricht eine bedeckungsunabhängige Desorptionsenergie einer mehrere Lagen dicken Natriumschicht, daher bezeichnet man diesen Peak üblicherweise als Multilagenpeak. Man erkennt jedoch eine deutliche Aufspaltung dieses

<sup>1</sup> Das simultane Auftreten von elektronischen Zuständen, die charakteristisch für bestimmte Schichtdicken sind, wurde auch an Bildkraftzuständen am System Ag/Pd(111) beobachtet [Fischer (1993)].

Peaks für Bedeckungen etwas über 2 ML. Das läßt darauf schließen, daß die zweite Lage Natrium etwas stärker als die nachfolgenden Lagen gebunden ist.

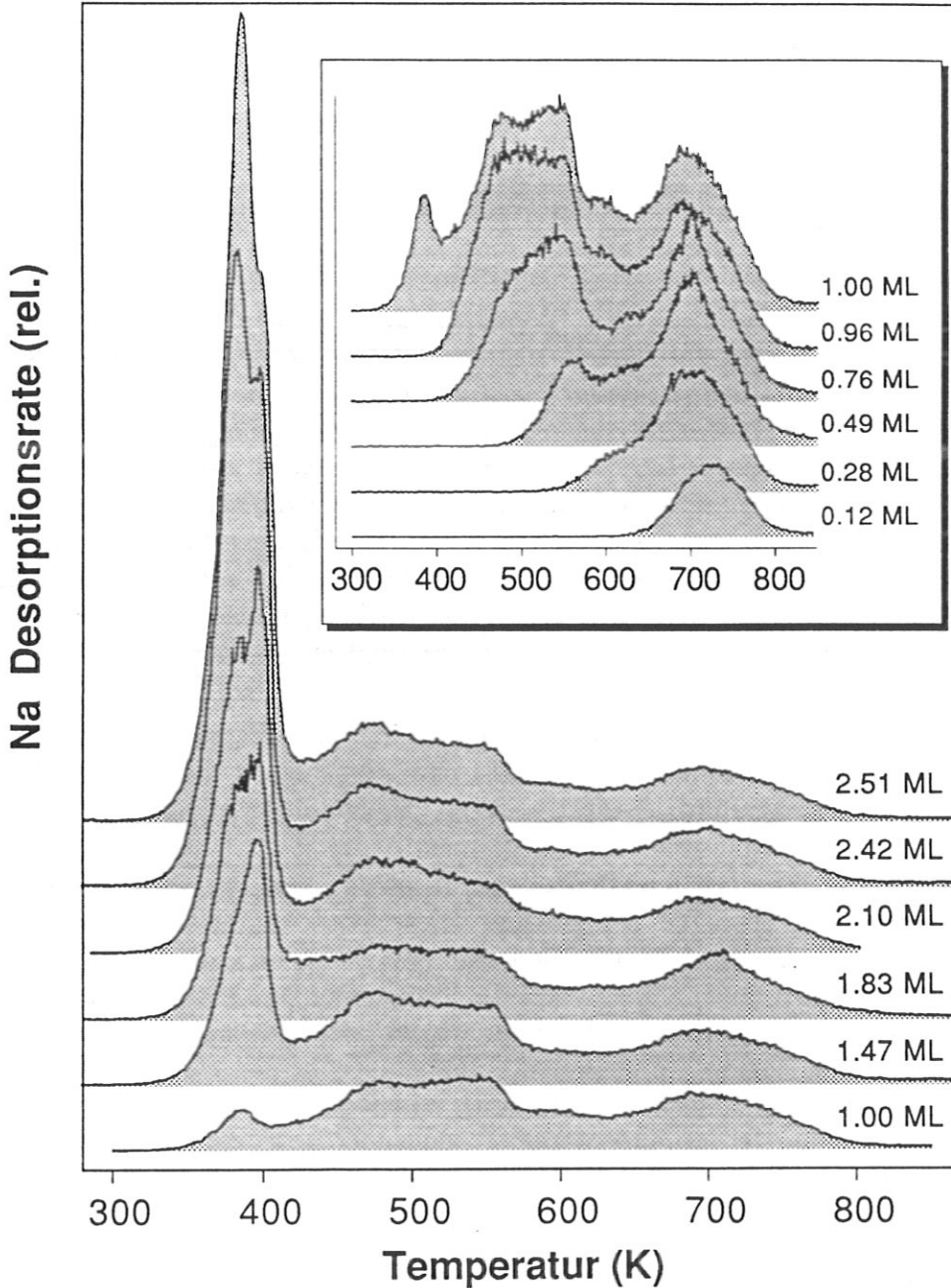


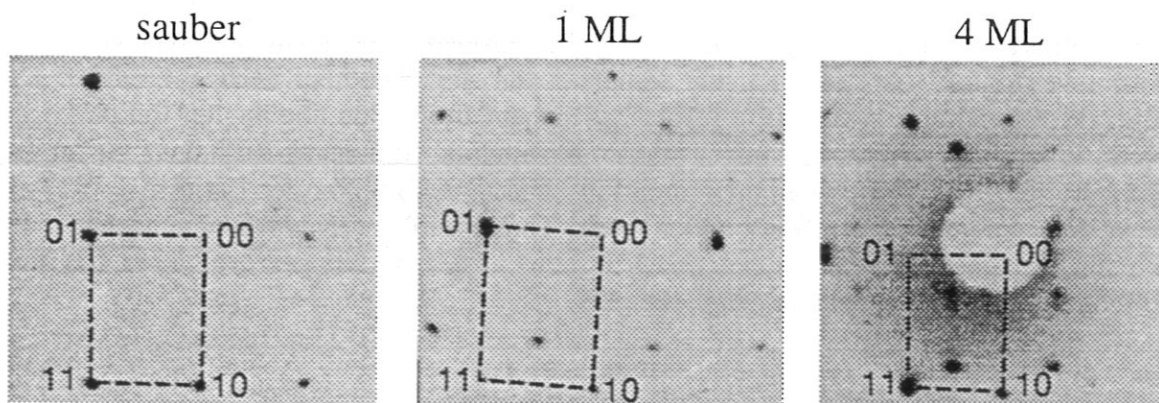
Abb. 3.4 Thermodesorptionsspektren der natriumbedeckten Cu(110)-Oberfläche

Die Spektren wurden mit einem linearen Temperaturanstieg (8 K/s) aufgenommen.

Im Submonolagenbereich verschiebt mit steigender Bedeckung der Einsatz der Desorption zu niedrigeren Temperaturen. Für Bedeckungen über 1 ML erfolgt die Desorption zunehmend in einem Peak um 370 K. Im Bereich von 2.10 bis 2.51 ML erkennt man jedoch eine Aufspaltung dieses Peaks.



Die **Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)** an der sauberen Oberfläche bildet die rechteckige Oberflächeneinheit zelle der Cu(110)-Oberfläche auf ein rechteckiges reziprokes Gitter ab. Bei einer Bedeckung von 1 ML erhält man zusätzliche Reflexe einer quasihexagonalen Überstruktur, die bis zu einer Bedeckung von 4 ML noch deutlich zu erkennen sind. Aus der Lage der zusätzlichen Reflexe innerhalb der reziproken Substratgittereinheitszelle errechnet sich das Seitenverhältnis dieser Überstruktur [Gerlach (1968)]. Da dieses Seitenverhältnis im Bereich um 1 ML mit der Bedeckung variiert, wird eine derartige Struktur oft als Kompressionsstruktur bezeichnet. Für Bedeckungen über 4 ML nimmt der Untergrund im LEED-Bild rasch zu und die Reflexe verbreitern sich sehr stark.



**Abb. 3.5** LEED-Bilder der natriumbedeckten Cu(110)-Oberfläche

Die saubere Oberfläche liefert im Beugungsbild ein rechteckiges Gitter. Bei einer Bedeckung von 1 ML erhält man eine quasihexagonale Überstruktur, die bis zu einer Bedeckung von 4 ML noch deutlich zu erkennen ist. Für Bedeckungen über 4 ML nimmt der Untergrund rasch zu und die Reflexe verbreitern sich sehr stark.

Der hohe Untergrund läßt sich durch ein stark gestörtes Wachstum der Natriumschicht erklären. Die erste Monolage Natrium adsorbiert quasihexagonal mit einer Natriumatomflächendichte von  $0.76 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (vgl. Abb. 3.1 rechts). Auf eine solche Schicht läßt sich die Na(110)-Schicht des kubisch-raumzentrierten Natriumkristalls mit einer Atomflächendichte von  $0.79 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  anpassen. Dazu muß die aufwachsende Natriumschicht lateral um 4.5 % gestreckt werden. Die dadurch entstehende Gitterverspannung läßt jedoch ein perfektes Lage-für-Lage-Wachstum der Natriumschicht von vornherein nicht erwarten. Bisher wurden meist atomar glatte Schichten als Voraussetzung für die Beobachtung von Quantenschichtzuständen angesehen [Jaklevic (1975), JaJoehowski (1992)]. Wenn an den hier aufgewachsenen Natriumschichten dennoch Quantenschichtzustände zu beobachten sind, bedeutet dies, daß an der Oberfläche offensichtlich hinreichend große Bereiche homogener Schichtdicke vorhanden sind, die eine Ausbildung dieser Zustände erlauben. Bei der Messung werden dann die Beiträge von Bereichen unterschiedlicher Schichtdicke überlagert und die entsprechenden Quantenschichtzustände simultan beobachtet.

*Dies legt die Idee nahe, daß aus den Intensitätsvariationen der Zustände bei Variation der Bedeckung die Rekonstruktion der Schichtdickenverteilung möglich ist.*

Zur Bestimmung von Quantenschichtzustandsenergien in Natriumschichten homogener Schichtdicke wurden von Hörmandinger energieabhängige Reflexionskoeffizienten berechnet<sup>1</sup>. Der Imaginärteil dieser Reflexionskoeffizienten ist dabei eng mit der Zustandsdichte verknüpft und nimmt Maxima für die Energien der Quantenschichtzustände an [Hörmandinger (1994)].

Die Linearkombination der so erhaltenen Spektralfunktionen gemäß einem einfachen Wachstumsmodell führt zu synthetischen Spektren, die mit den gemessenen ARUPS- und ARIPE-Spektren (Abb. 3.3) verglichen werden können. In diesen Linearkombinationen tragen Spektralfunktionen verschiedener Schichtdicken mit den relativen Oberflächenanteilen dieser Schichtdicken bei. Bis zu einer Bedeckung von 2 ML wurde ein perfektes Lage-für-Lage-Wachstum, für größere Bedeckungen dagegen eine Normalverteilung ( $\sigma=1.25$  ML) der Schichtdicken angenommen (Abb. 3.6 rechts). Die Linearkombinationen wurden für 14 der experimentell erfaßten nominellen Bedeckungen von 1.00 bis 8.72 ML berechnet. Um der apparativen Auflösung Rechnung zu tragen, wurden diese Linearkombinationen noch mit einer Gaußfunktion der Breite  $\Delta E=0.17$  eV (FWHM) gefaltet. Dieser Wert bildet einen Kompromiß zwischen den unterschiedlich breiten Apparatefunktionen in den ARUPS- bzw. ARIPE-Messungen (vgl. Kap. 2.2). Das Ergebnis der Spektrensynthese zeigt Abb. 3.6.

### Abb. 3.6 Synthese von ARUPS- und ARIPE-Spektren einer Natriumschicht

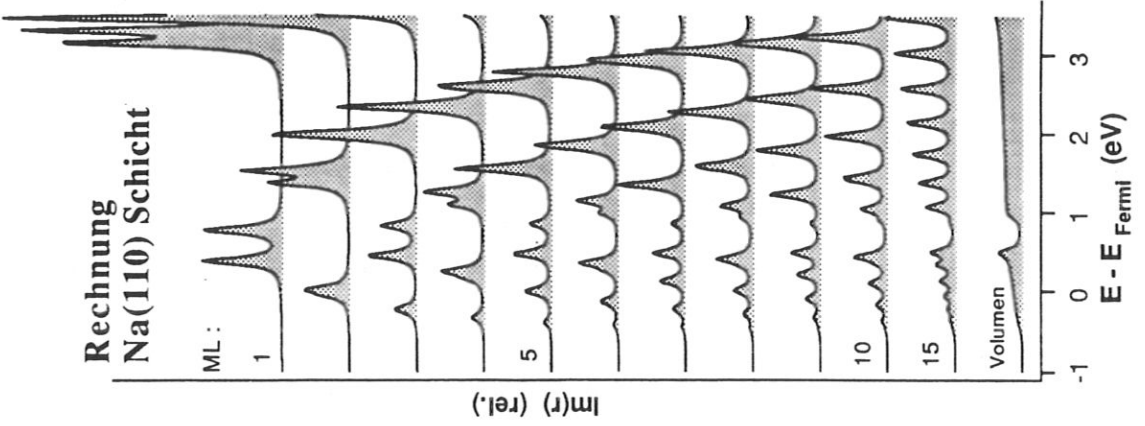
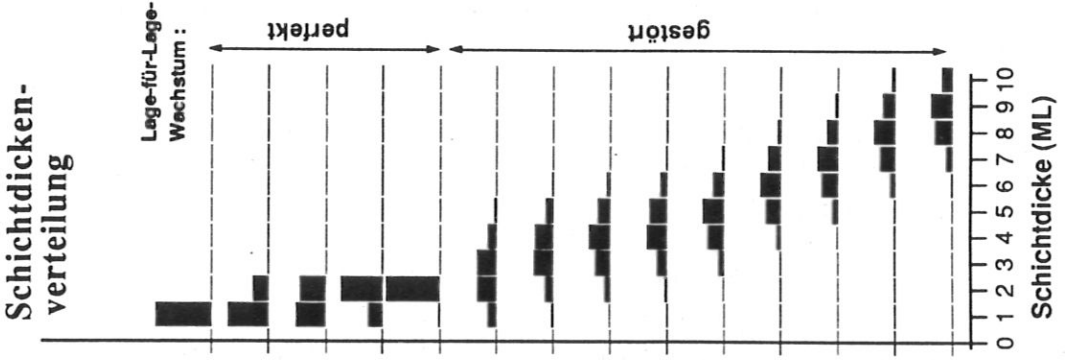
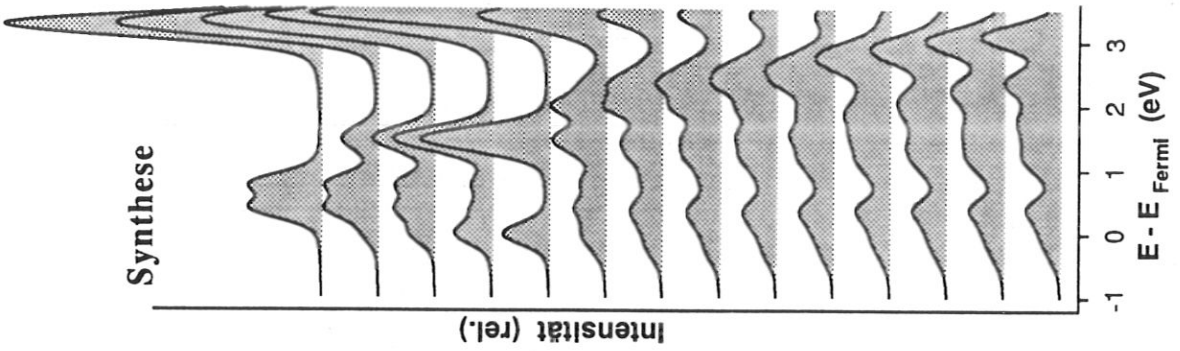
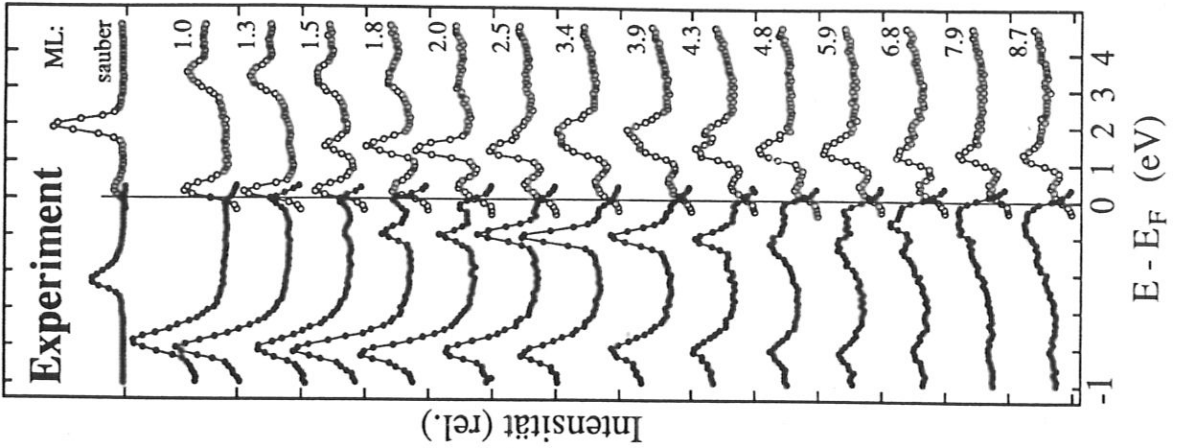
**Links** sind gerechnete Spektralfunktionen aufgetragen, deren Peaks die Energien der Quantenschichtzustände für homogene Schichtdicken bestimmen.

In der **Mitte** ist die zur Überlagerung der Spektralfunktionen zugrunde gelegte Schichtdickenverteilung dargestellt, bis 2 ML die eines Lage-für-Lage-Wachstums und darüber hinaus eine Normalverteilung der Breite  $\sigma = 1.25$  ML (FWHM).

Zur Synthese von Spektren wurden Linearkombinationen der Spektralfunktionen für einige experimentell erfaßten nominellen Bedeckungen gebildet. Die Spektren wurden nach der Überlagerung mit einer Gaußfunktion der Breite  $\Delta E = 0.17$  eV (FWHM) gefaltet, um der apparativen Auflösung Rechnung zu tragen.

**Rechts** sind zum Vergleich die experimentellen Spektren (vgl. Abb. 3.3) aufgetragen.

<sup>1</sup> Die verwendete Vielfachstreumethode wurde bereits in Kap. 3.1.2 beschrieben.



Die synthetisierten Spektren geben das experimentelle Resultat einer Intensitätsänderung der einzelnen Zustände bei Variation der Bedeckung wieder.

So erkennt man bei den synthetisierten Spektren (Abb. 3.6) bei Energien von 0.5 eV und 3.3 eV deutlich zwei Zustände mit maximaler Intensität um 1 ML, die bei einer Bedeckung um 2 ML durch energetisch tieferliegende Zustände bei -0.1 eV und 1.4 eV ersetzt werden. In den gemessenen Spektren (rechts) finden sich um 1 ML Zustände bei 0.2 eV und 3.4 eV, die mit steigender Bedeckung bis 2 ML energetisch leicht absinken und dabei drastisch an Intensität verlieren. Dieses Verhalten wurde bereits weiter oben als Energieabsenkung in einem mit steigender Bedeckung kontinuierlich veränderten Oberflächenpotential interpretiert. In dem hier beschriebenen Modell der Überlagerung von Quantenschichtzuständen bietet sich jedoch eine alternative Erklärung. Die Zustände bei 1 ML könnten demnach durch andere, für 2 ML charakteristische Zustände ersetzt werden. Ein Intensitätswechsel der Zustände im Bedeckungsbereich dazwischen könnte zu einer scheinbaren Verschiebung der Zustände in den Spektren führen. Für diese Interpretation spricht, daß die energetische Verschiebung von 0.2 eV (S2) bzw. 0.4 eV (S3) nach den in Kap. 3.1.2 eingeführten Modellen zu klein erscheint. In allen drei Modellen betragen die entsprechenden Verschiebungen etwa 1 bis 2 eV (vgl. Abb. 3.2 links). Bei einer Bedeckung von 2 ML werden Zustände bei -0.2 eV und 1.3 eV deutlich, die ihrerseits für Bedeckungen über 2 ML hinaus an Intensität verlieren. In den Spektren zwischen 3.4 und 4.3 ML taucht dagegen ein intensiver Zustand bei 1.9 eV auf. In den synthetisierten Spektren (Abb. 3.6) findet man in diesem Bedeckungsbereich ein Intensitätsmaximum bei 2.3 eV.

Dieser Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt Differenzen in den absoluten Energien der Quantenschichtzustände von bis zu einigen  $\frac{1}{10}$  meV. Dies liegt vermutlich an der vereinfachten Näherung der Natrium-Substrat- sowie Natrium-Vakuum-Grenzfläche in dem verwendeten Modell. Die Anzahl der Zustände, ihre energetischen Abstände und vor allem das qualitative Verhalten bei Variation der Bedeckung werden jedoch gut wiedergegeben.

Für noch größere Bedeckungen über 4 ML rücken die Zustände sowohl in den synthetisierten als auch in den gemessenen Spektren zunehmend zusammen, wodurch die Spektren in diesem Bedeckungsbereich an Struktur verlieren. Dies trifft besonders auf die gemessenen Spektren (Abb. 3.3 und Abb. 3.6 rechts) zu, so daß vermutlich die Breite der Schichtdickenverteilung in diesem Bedeckungsbereich etwas unterschätzt wurde. Möglicherweise können Zustände mit Energien, die über der Vakuumenergie von 2.7 eV liegen, an der rauhen Oberfläche leicht in Vakuumzustände gestreut werden. Dies würde ihre Lebensdauer verringern und könnte damit ihre Energie so stark verbreitern, daß diese Zustände in der Messung nicht mehr aufgelöst werden. In den gemessenen ARIPE-Spektren (Abb. 3.3 rechts) erscheint tatsächlich für Bedeckungen über 2.5 ML kein Zustand über 3 eV, obwohl die Oberkante der projizierten Bandlücke erst bei 4.1 eV liegt.

Der für Bedeckungen über 1 ML gemessene Zustand bei etwa -0.8 eV befindet sich an der Unterkante der projizierten Bandlücke und hybridisiert vermutlich mit Volumenzuständen des Substrats. In der Quantenschichtnäherung existiert daher dieser Zustand nicht und fehlt in den gerechneten Spektren. Unter der Annahme, daß dieser Zustand an der Grenzfläche zwischen Substrat und Natriumschicht lokalisiert ist, läßt sich die Ausdringtiefe der

Photoelektronen aus der exponentiellen Intensitätsabnahme mit zunehmender Schichtdicke bestimmen. Dazu wurden die integrierten Peakintensitäten bis zu einer Bedeckung von 8.72 ML ausgewertet. Es ergibt sich eine Ausdringtiefe von 4.1 ML, nach der die Intensität auf  $1/e$ -tel sinkt.

In dem gerechneten Spektrum für einen Natriumkristall (Abb. 3.6 links, Volumen) ist eine Bandlücke im Bereich von 0.5 bis 1 eV erkennbar. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment hinsichtlich dieser Bandlücke ist bemerkenswert gut. Auch im gemessenen Spektrum (rechts) für eine Bedeckung von 8.7 ML<sup>1</sup> ist die Intensität in diesem Energiebereich stark verringert.

Die **Resultate** lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Quantenschichtzustände bilden sich in atomar glatten Schichten und verschieben energetisch bei Variation der Schichtdicke [Jaklevic (1975), Lindgren (1989)]. Bei den hier untersuchten Natriumschichten auf Cu(110) folgt aus TDS-Messungen im Submonolagenbereich eine abstoßende Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung. Die LEED-Resultate zeigen, daß bei Abschluß einer Monolage eine quasihexagonale Kompressionsstruktur gebildet wird (Gittergas).

Ein Lage-für-Lage-Wachstum mit einer gleichmäßigen Verteilung der Natriumatome über die Oberfläche ist mit der kontinuierlichen Energieverschiebung der Oberflächenzustände zwischen 1 und 2 ML verträglich. Diese kontinuierliche Verschiebung der Oberflächenzustände mit zunehmender Natriumbedeckung läßt sich bereits in dem sehr einfachen Modell eines Elektrons in einem Kastenpotential verstehen. Allerdings könnte die beobachtete "Verschiebung" der Zustände auch ein Intensitätswechsel zwischen den für 1 bzw. 2 ML charakteristischen Zuständen sein. Diese Interpretation bedeutet ein Aufwachsen der zweiten ML in Form von Inseln.

Für noch größere Bedeckungen kommt es zur Ausbildung neuer, in der Natriumschicht lokalisierter Zustände. Diese Quantenschichtzustände zeigen bei Variation der Bedeckung keine energetische Verschiebung, sondern besitzen Intensitätsmaxima bei bestimmten Bedeckungen. Dieses zunächst unerwartete Verhalten geht mit einer stetig zunehmenden Unordnung einher, wie die LEED-Untersuchung zeigt. Mit einer Inselbildung und dem Auftreten einer Schichtdickenverteilung läßt sich dieses Verhalten jedoch zwanglos erklären. An dieser Stelle wird der Zusammenhang zwischen dem Verhalten der elektronischen Zustände und dem Wachstum der Natriumschicht deutlich. Lage-für-Lage-Wachstum führt zu einer stetigen Änderung des Oberflächenpotentials und einer stetigen Verschiebung der Energien der Quantenschichtzustände. Das stark gestörte Wachstum und die damit verbundene Inselbildung bei größeren Bedeckungen resultiert in einer Überlagerung von Zuständen, die charakteristisch für bestimmte Schichtdicken sind.

---

<sup>1</sup> Vgl. auch das gemessene Spektrum für eine Bedeckung von 26 ML (Abb. 3.3).



## 3.2 O/Cu(110)

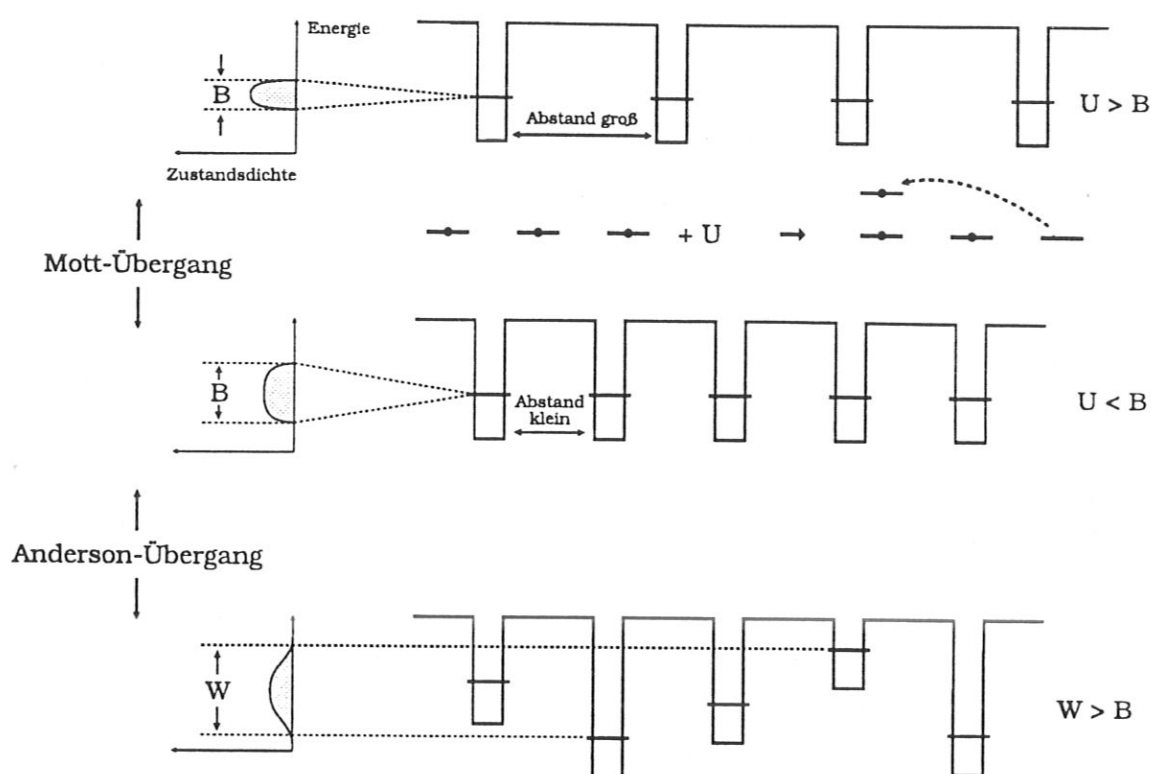
### 3.2.1 Lokalisierung in ausgedehnten Strukturen

Die räumlich lokalisierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen eines Atoms folgt aus dem attraktiven Coulomb-Potential des Atomkerns. Die resultierenden Zustände sind am einzelnen Atom lokalisiert und werden durch Atomorbitale beschrieben. Ganz anders ist die Situation in einem Festkörper, bei dem das attraktive Potential über die makroskopischen Dimensionen des Festkörpers ausgedehnt ist. In diesem Fall ist es deshalb zunächst unerwartet, lokalisierte elektronische Zustände zu finden.

*Im folgenden werden zunächst zwei Mechanismen skizziert, die eine Lokalisierung in ausgedehnten Strukturen erlauben. Anschließend wird ein Experiment beschrieben, bei dem die Möglichkeit einer adsorbatinduzierten Lokalisierung von sp-artigen Oberflächenzuständen auf der Cu(110)-Oberfläche untersucht wird.*

Ausgangspunkt folgender Betrachtung ist eine eindimensionale Anordnung von äquidistanten, identischen Potentialtöpfen als einfaches Festkörpermodell (Abb. 3.7 Mitte). Jeder Potentialtopf für sich erlaube dabei einen besetzten Zustand mit einer diskreten Energie. In der Einteilchennäherung liefert die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für dieses periodische Potential über den ganzen Kristall delokalisierte Einteilchenzustände in Form sogenannter Blochwellen. Diese Zustände werden durch Wellenvektor und Energie charakterisiert und bilden die elektronische Bandstruktur mit einer energetischen Verteilung der Zustände über eine Bandbreite  $B$  (Abb. 3.7 Mitte links). Für ein nicht vollständig besetztes Band führt diese Delokalisierung der Elektronen zu einem energetischen Gewinn von der Größenordnung  $B$ . Delokalisierung bedeutet, daß die Elektronen an jedem zur Verfügung stehenden Gitterplatz mit gleicher Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind. In der Näherung unabhängiger Teilchen ergibt sich eine nicht-verschwindende Wahrscheinlichkeit dafür, an einem Gitterplatz mehr als ein Elektron anzutreffen. Dies führt zur sogenannten Korrelationsenergie  $U$ , verursacht durch die Coulomb-Abstoßung der Elektronen. Die Bewegung der Elektronen in diesem Mehrteilchensystem ist dadurch korreliert. Falls die Korrelationsenergie den durch eine Delokalisierung möglichen energetischen Gewinn übersteigt, kommt es zum Zusammenbruch der Einteilchennäherung und die Zustände werden lokalisiert [Mott (1949)].

Ein weiterer Mechanismus zur Lokalisierung wurde 1958 von P. W. Anderson vorgeschlagen [Anderson (1958)]. Anderson betrachtet als Modell für die Elektronenleitung in einem amorphen Festkörper eine Anordnung von Potentialtöpfen, deren Tiefe von Platz zu Platz zufällig variiert (Abb. 3.7 unten). Die in den einzelnen Potentialtöpfen resultierenden diskreten Niveaus seien über eine energetische Breite  $W$  verteilt. Anderson zeigt, daß mit der Lokalisierung der Zustände ein energetischer Gewinn in der Größenordnung von  $W$  verbunden ist. Für hinreichend kleine Elektronendichten findet kein elektronischer Transport statt, wenn dieser Gewinn größer als derjenige durch Delokalisierung ist, das heißt  $W > B$  gilt.



**Abb. 3.7 Lokalisierungsmechanismen in ausgedehnten Strukturen**

In einer periodischen Anordnung von Potentialtöpfen bildet sich ein Band delocalisierter Zustände mit einer Bandbreite  $B$  (Mitte), wodurch die Energie um einen Betrag in der Größenordnung  $B$  absinkt. Eine Lokalisierung dieser Zustände kann durch einen Mott- oder Anderson-Übergang erfolgen.

Beim *Mott-Übergang* (oben) bewirkt eine vergrößerte Gitterperiode ein Überwiegen der Korrelationsenergie  $U$  gegenüber der Bandbreite  $B$ .

Beim *Anderson-Übergang* (unten) induziert die durch unterschiedlich tiefe Potentialtöpfe repräsentierte Unordnung die Lokalisierung der Zustände.

(nach Zallen (1983))

Besonders die Lokalisierung von Elektronen in **eindimensionalen Systemen** rückt gegenwärtig zunehmend ins Interesse aktueller Forschung. In diesen Systemen ist die Bedeutung der Elektron-Phonon- sowie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung besonders groß. Daraus resultieren besondere Eigenschaften, die sich drastisch von denen höherdimensionaler Systeme unterscheiden. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung führt zu Phänomenen wie der Kohn-Anomalie in der Phononendispersion, "Phonon Softening" und der Ausbildung von Ladungsdichtewellen [Toombs (1978)]. Dazu gehört auch die Instabilität eindimensionaler Metalle gegenüber einer Gitterverzerrung, die Anlaß zu einem Metall-Isolator-Übergang gibt [Peierls (1955)]. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung führt dazu, daß das Fermi-Flüssigkeits-Modell eines Systems schwach wechselwirkender Elektronen in eindimensionalen Systemen seine Gültigkeit verliert. Die von Luttinger vorgeschlagene Theorie der Luttinger-Flüssigkeit erlaubt keine elementaren



Einteilchenanregungen mehr, sondern nur noch kollektive Anregungen des gesamten Elektronensystems [Luttinger (1963)]. Diese Theorie fand mittlerweile experimentelle Bestätigung bei der Untersuchung des Stromtransports im gebrochen-zahligen Quanten-Hall-Effekt sowie bei Photoemissionsmessungen an quasi-eindimensionalen Kristallen [Voit (1994), Goss Levi (1994)].

Elektronische Oberflächenzustände sind an der Oberfläche eines Festkörpers lokalisiert, d.h. von vornherein auf zwei räumliche Dimensionen eingeschränkt. Eine weitere Reduzierung der Dimensionalität kann mit einer gezielten geometrischen Modifikation der Oberfläche zu eindimensionalen Modellsystemen führen. Der erste Nachweis einer eindimensionalen Lokalisierung eines sp-artigen Oberflächenzustandes auf einer Metalloberfläche gelang an der Ni(110)-Oberfläche [Bischler (1993)]. Auf dieser Oberfläche induziert die Adsorption von Wasserstoff bei Raumtemperatur eine sogenannte streaky-(1x2)-Rekonstruktion, bei der dichtgepackte Nickelatomreihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus der obersten Lage herausgenommen werden und an anderer Stelle wieder aufgebaut werden [Nielsen (1991)]. Der präferentielle Abstand dieser Atomreihen in  $[001]$ -Richtung beträgt  $7.1 \text{ \AA}$ . Der Reihenabstand ist jedoch nicht über die ganze Oberfläche gleich, d.h. die Oberfläche ist in dieser Richtung ungeordnet, während längs der Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung langreichweitige Ordnung vorliegt (vgl. Abb. 3.11 oben). ARIPE-Messungen von Bischler (1993) zeigen, daß die senkrecht zu den Reihen propagierenden Oberflächenzustände am  $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone durch die Rekonstruktion vollständig verschwinden. Dagegen werden die längs der Reihen propagierenden Oberflächenzustände am  $\bar{X}$ -Punkt durch die Rekonstruktion kaum beeinflusst. Dies dokumentiert die eindimensionale Lokalisierung der Zustände an den Atomreihen. Allerdings sind die Zustände dieses Systems vollständig unbesetzt und daher zur Beobachtung von Phänomenen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in eindimensionalen Systemen ungeeignet. Auf der Cu(110)-Oberfläche existieren mehrere Oberflächenzustände, darunter auch ein besetzter (vgl. Kap. 3.1). Die Adsorption von Sauerstoff erlaubt eine anisotrope, quasi-eindimensionale Modifizierung der Oberfläche. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit das System O/Cu(110) hinsichtlich einer eindimensionalen Lokalisierung von Oberflächenzuständen untersucht.

### 3.2.2 Verhalten der Oberflächenzustände bei Rekonstruktion der Oberfläche

Auf der Cu(110)-Oberfläche gibt es auch einen besetzten sp-artigen Oberflächenzustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, einem Hochsymmetriepunkt der Oberflächenbrillouinzone. Dieser Zustand läßt sich durch eine Linearkombination von atomaren Orbitalen beschreiben (LCAO-Modell). Die resultierenden Orbitale sind im wesentlichen p-artig und an den Atomen der obersten Lage in [001]-Richtung orientiert [Bertel (1994)]. Hierbei ändert sich die Phase der elektronischen Wellenfunktion von Atom zu Atom in [001]-Richtung jeweils um  $\pi$ .

*Eine eindimensionale Lokalisierung dieses Zustands ist durch eine geometrische Modifizierung denkbar, bei der quasi-eindimensionale Kettenstrukturen in [001]-Richtung auf der Oberfläche entstehen.*

Eine Möglichkeit hierfür bietet die sauerstoffinduzierte sogenannte **added/missing row-(2x1)-Rekonstruktion** der Cu(110)-Oberfläche mit der Ausbildung von Cu-O-Ketten in [001]-Richtung [Jensen (1990)] (Abb. 3.8).

Im Fall einer Lokalisierung längs der Cu-O-Ketten sollte es keine elektronische Wechselwirkung zwischen diesen Ketten geben. Das hätte zur Folge, daß die elektronischen Zustände ihre Dispersion senkrecht zu den Ketten verlieren, das heißt ihre Energie unabhängig von der Wellenvektorkomponente in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung wird.

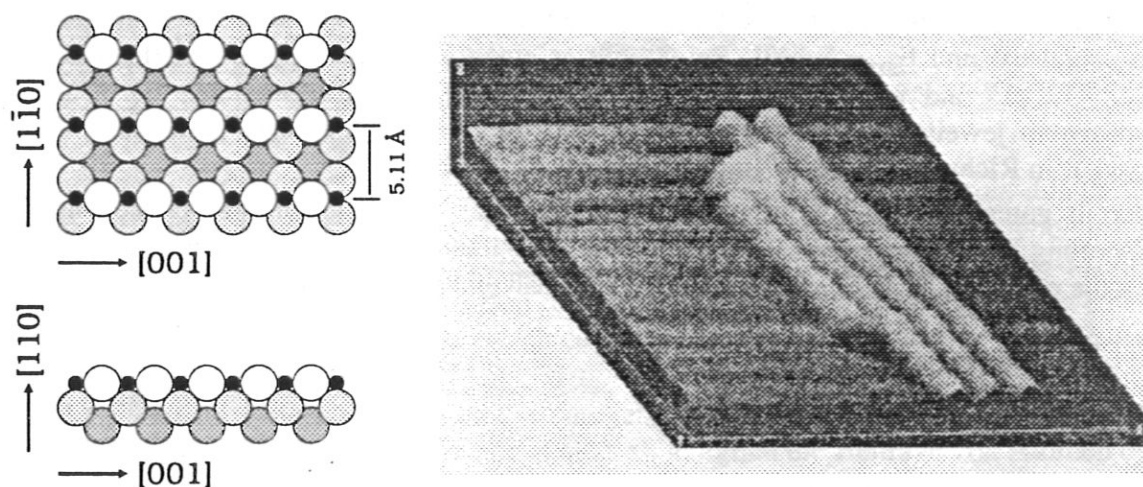


Abb. 3.8 O/Cu(110)-(2x1)-Rekonstruktion

**Links:** Strukturmodell der rekonstruierten Oberfläche mit Cu-O-Ketten senkrecht zu den dichtgepackten Atomreihen der sauberen Oberfläche, die Sauerstoffatome sind schwarz dargestellt.

**Rechts:** STM-Aufnahme von einzelnen Cu-O-Ketten auf Cu(110) nach einer Sauerstoffdosierung von etwa  $1\text{ L} (= 10^{-6} \text{ torr} \cdot 1 \text{ s})$  bei einer Proben temperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [Jensen (1990)].

Tatsächlich geht aus ARUPS-Untersuchungen von DiDio (1984) hervor, daß bei der Rekonstruktion ein Zustand entsteht, der längs der Ketten eine Dispersion von etwa 2 eV zeigt, senkrecht dazu jedoch keine. Dieser extrinsische Oberflächenzustand mit einer Energie zwischen -6 und -8 eV läßt sich als Folge der O(2p)-Cu(3d)-Wechselwirkung verstehen und ist offensichtlich sehr stark längs der Cu-O-Ketten lokalisiert [DiDio (1984)].

*Doch wie verhalten sich die intrinsischen sp-artigen Oberflächenzustände auf Cu(110) bei der Rekonstruktion ?*

Zur **Präparation** der (2x1)-rekonstruierten Oberfläche wurden 30 L (1 L =  $10^{-6}$  torr · 1 s) Sauerstoff bei einer Probertemperatur von etwa 370 K dosiert. Dies führt zu deutlichen Reflexen der (2x1)-Überstruktur im LEED-Bild. Mit dieser Überstruktur geht eine Halbierung der Oberflächenbrillouinzone in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung einher. Das ermöglicht, daß Zustände am  $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone durch Umklapp-Prozesse in manchen Fällen auch bei  $\bar{S}$  beobachtet werden können. Dies ist beispielsweise für zwei sauerstoffinduzierte Zustände mit Energien von -1.4 und -1.2 eV der Fall. Die mittels ARUPS gemessene Austrittsarbeit erhöht sich durch die Rekonstruktion um 0.32 eV auf 4.81 eV.

In Abb. 3.9 sind die Energien der mittels **ARUPS** und **ARIPE** gemessenen Oberflächenzustände der sauberen<sup>1</sup> sowie der (2x1)-rekonstruierten Oberfläche in den Bandlücken der projizierten Bandstruktur um  $\bar{X}$  und  $\bar{Y}$  aufgetragen. Für die saubere Oberfläche erkennt man bei  $\bar{X}$  zwei unbesetzte Oberflächenzustände mit Energien von  $E_{s_{X1}} = 2.1$  eV und  $E_{s_{X2}} = 5.6$  eV. Bei  $\bar{Y}$  gibt es einen unbesetzten Oberflächenzustand mit  $E_{s_{Y2}} = 1.8$  eV und einen besetzten mit  $E_{s_{Y1}} = -0.4$  eV. Die Dispersionen der Zustände wurden in jeweils zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen gemessen: Von  $\bar{X}$  bzw.  $\bar{Y}$  in Richtung  $\bar{\Gamma}$  und in Richtung  $\bar{S}$  (vgl. Abb. 7.1).

Der in guter Näherung parabolische Verlauf dieser Dispersionen, wie er sich aus der Näherung fast freier Elektronen (NFE-Modell) ergibt, erlaubt die Anpassung von Parabeln um die energetischen Minima bei  $\bar{X}$  und  $\bar{Y}$  gemäß einer Dispersion der Form

$$E(\vec{k}_{\text{par}}) = E_0 + \frac{\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2}{2m_{\text{eff}}} \cdot (\vec{k}_{\text{par}} - \vec{k}_{\text{par},0})^2 .$$

Dabei ist  $\vec{k}_{\text{par}}$  der Wellenvektor parallel zur Oberfläche,  $\vec{k}_{\text{par},0}$  der Wellenvektor am entsprechenden Hochsymmetriepunkt der Oberflächenbrillouinzone und  $E_0$  die Energie des Zustandes an diesem Punkt.  $m_{\text{eff}}$  ist die sogenannte **effektive Masse** des Elektrons und ist allgemein definiert als

$$m_{\text{eff}} = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \cdot \left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)^{-1} .$$

<sup>1</sup> Die Präparation der sauberen Cu(110)-Oberfläche ist auf Seite 17 beschrieben.

Die effektive Masse ist ein quantitatives Maß für die Dispersion des Zustandes. Eine große Dispersion entspricht dabei einer kleinen effektiven Masse und umgekehrt.

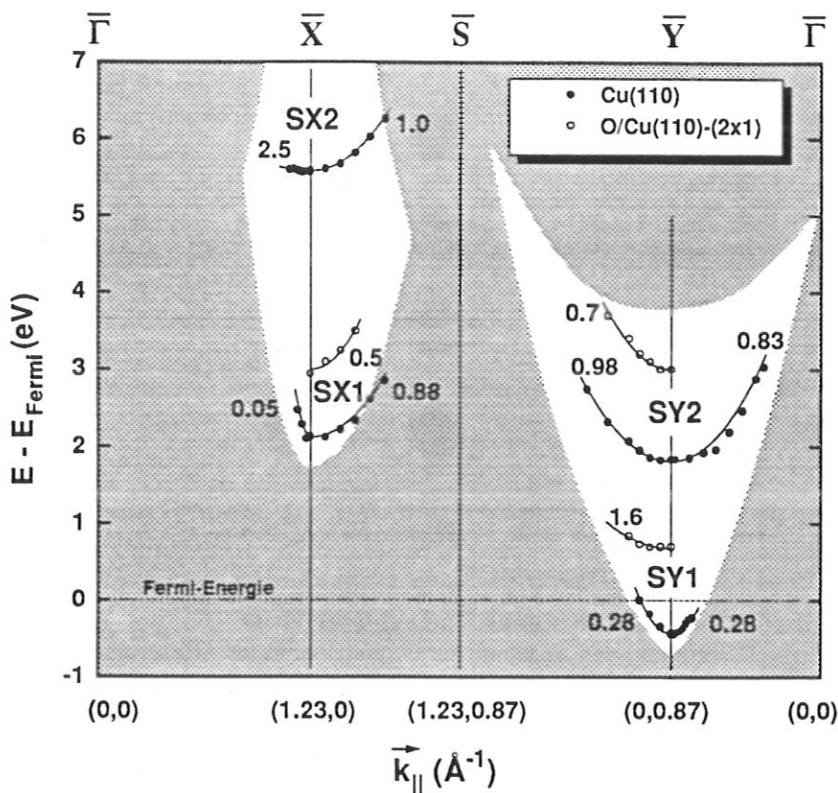


Abb. 3.9

Dispersion und effektive Massen der Oberflächenzustände auf Cu(110) und O/Cu(110)-(2x1)

Die Bandlücken in der projizierten Bandstruktur sind weiß ausgespart.

(nach Tjeng (1990))

Die Rekonstruktion der Oberfläche führt neben einer energetischen Verschiebung auch zu einer Änderung der effektiven Massen. Diese sind in Einheiten der Elektronenmasse angegeben.

Auf der sauberen Cu(110)-Oberfläche sind die effektiven Massen um  $\bar{Y}$  isotrop, d.h. in den zueinander senkrechten Richtungen  $\bar{Y}\bar{\Gamma}$  und  $\bar{Y}\bar{S}$  gleich groß, während die Zustände um  $\bar{X}$  anisotrop dispergieren (Abb. 3.9). Dies läßt sich in einem einfachen LCAO-Modell verstehen, in dem die Zustände als Linearkombination atomarer Orbitale darstellt werden. Die Symmetrie der für Oberflächenzustände möglichen Orbitale läßt sich hierbei mit gruppentheoretischen Methoden aus der Symmetrie der Oberfläche ableiten [Bertel (1994)]. Im folgenden werden die energetisch tieferliegenden Zustände SX1 und SY1 näher behandelt. Für diese Zustände genügt es, lediglich die Beiträge von Atomen der obersten Lage zu berücksichtigen. Der Zustand SX1 besteht demnach aus  $p_x$ -artigen Orbitalen, die am  $\bar{X}$ -Punkt von Atom zu Atom längs den dichtgepackten Atomreihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung die Phase um  $\pi$  ändern (Abb. 3.10 links). Die Orbitale sind längs dieser Atomreihen orientiert und überlappen in dieser Richtung wegen des kleinen Atomabstandes von  $2.55 \text{ \AA}$  sehr stark. Erwartungsgemäß dispergiert der Zustand SX1 längs der Atomreihen in  $\bar{X}\bar{\Gamma}$ -Richtung sehr stark. Es ergibt sich eine effektive Masse von  $0.05 m_e$ - dem kleinsten hier gemessenen Wert. Senkrecht dazu in  $\bar{X}\bar{S}$ -Richtung sollte die Dispersion dagegen sehr gering sein, denn die  $p_x$ -Orbitale überlappen aufgrund ihrer Orientierung sehr wenig und haben zudem in dieser Richtung mit  $3.61 \text{ \AA}$  einen größeren Abstand voneinander. Die Messung der effektiven Masse dieses Zustandes in  $\bar{X}\bar{S}$ -Richtung liefert mit dieser Überlegung übereinstimmend einen wesentlich größeren Wert von  $0.88 m_e$ .

Zusammenfassend läßt sich über die effektive Masse des Zustands SX1 in diesem Modell sagen, daß sowohl die Orientierung der Orbitale als auch ihr unterschiedlicher Abstand in  $[1\bar{1}0]$ - und  $[001]$ -Richtung zur Anisotropie beitragen.

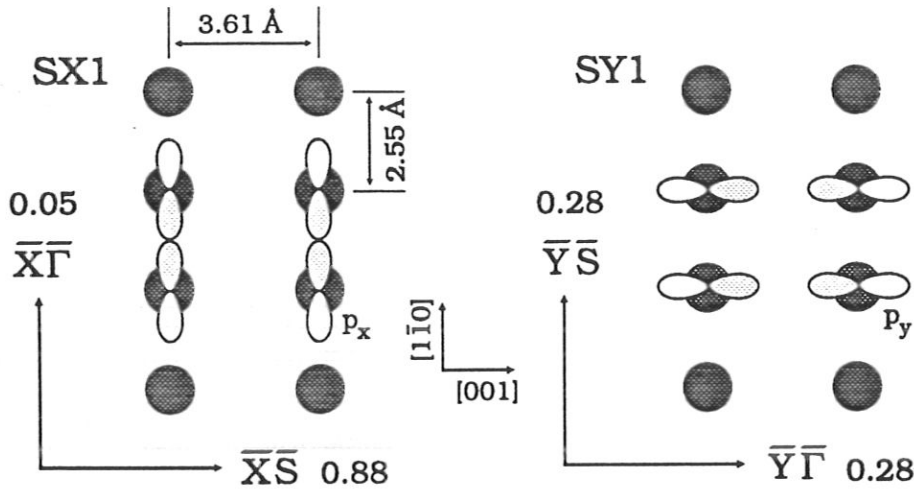


Abb. 3.10 LCAO-Modell von Oberflächenzuständen auf der Cu(110)-Oberfläche

Beim Zustand SX1 tragen Orientierung und Abstände der Orbitale beide zur Anisotropie bei (links), während bei SY1 Orientierung und Abstände der Orbitale sich zu einer isotropen Dispersion kompensieren (rechts).

Die effektive Masse in Einheiten der Elektronenmasse ist für die zwei zueinander senkrechten Richtungen jeweils angegeben.

Der Zustand SY1 dagegen besteht aus  $p_y$ -artigen Orbitalen, die von Atomreihe zu Atomreihe in  $[001]$ -Richtung die Phase um  $\pi$  ändern (Abb. 3.10 rechts). Die Isotropie der effektiven Masse des Zustandes läßt sich durch eine Kompensation der Einflüsse der Orientierung der Orbitale sowie ihrer unterschiedlichen Abstände in  $[1\bar{1}0]$ - und  $[001]$ -Richtung erklären: In  $\bar{Y}\bar{S}$ -Richtung ist der Überlapp der Orbitale klein, der gegenseitige Abstand von  $2.55 \text{ \AA}$  ist jedoch auch klein. In  $\bar{Y}\bar{\Gamma}$ -Richtung überlappen die Orbitale besser, der Abstand ist mit  $3.61 \text{ \AA}$  jedoch größer. Die Messung ergibt für den Zustand SY1 eine isotrope Dispersion mit effektiven Massen von  $0.28 m_e$  in beiden Richtungen - einem Wert zwischen den Extremen des Zustandes SX1.

Auf der sauerstoffbedeckten  $(2 \times 1)$ -rekonstruierten Oberfläche kommt es aufgrund des geänderten Potentialverlaufs an der Oberfläche zu einer energetischen Verschiebung der Zustände (Abb. 3.9). Das hat zur Folge, daß bei  $\bar{X}$  nur noch ein Zustand in der projizierten Bandlücke erscheint ( $E_{SX1} = 3.0 \text{ eV}$ ) und bei  $\bar{Y}$  der vormals besetzte Zustand SY1 über die Fermi-Energie angehoben wird. Die Zustände in der Bandlücke um  $\bar{Y}$  liegen dann bei  $E_{SY1} = 0.7 \text{ eV}$  und  $E_{SY2} = 3.0 \text{ eV}$ . Die Rekonstruktion bewirkt außerdem teilweise drastische **Änderungen der effektiven Massen**. Die Dispersionen wurden bei  $\bar{X}$  in  $\bar{X}\bar{S}$ -Richtung und bei  $\bar{Y}$  in  $\bar{Y}\bar{S}$ -Richtung gemessen. In Tab. 3.2 sind die aus dem Experiment bestimmten Energien und effektiven Massen der Oberflächenzustände auf der sauberen und der rekonstruierten Oberfläche zusammen mit Werten aus der Literatur aufgeführt.



	Cu(110)				O/Cu(110)-(2x1)			
	E (eV)	$m_{\text{eff},1}$ ( $m_e$ )	$m_{\text{eff},2}$ ( $m_e$ )	Referenz	E (eV)	$m_{\text{eff},1}$ ( $m_e$ )	$m_{\text{eff},2}$ ( $m_e$ )	Referenz
SX1	2.2 <sup>T</sup>	-	-	Dempsey (1977)				
	2.2	-	-	Bartynski (1985)a				
	2.1	0.05	0.88	diese Arbeit	3.0	-	0.5	diese Arbeit
SX2	5.5	-	-	Bartynski (1985)a				
	5.4	2.1	-	Jacob (1986)a				
	5.2 <sup>T</sup>	-	-	Redinger (1991)				
	5.6	2.5	1.0	diese Arbeit				
SY1	-0.24 <sup>T</sup>	-	-	Dempsey (1977)				
	-0.46 <sup>^</sup>	0.6 <sup>^</sup>	-	Heimann (1979)				
	-0.39	0.27	-	Kevan (1985)				
	-0.42 <sup>^</sup>	0.33 <sup>^</sup>	-	Sandl (1993)	0.6 <sup>^</sup>	-	-	Jacob (1986)b
	-0.43	0.28	0.28	diese Arbeit	0.7	-	1.6	diese Arbeit
SY2	1.8	-	-	Dempsey (1977)				
	2.5	1.1	-	Bartynski (1985)b				
	2.0	-	-	Reihl (1985)				
	1.8	0.8	-	Jacob (1986)a				
	1.5 <sup>T</sup>	0.9 <sup>T</sup>	-	Redinger (1991)				
	1.9 <sup>^</sup>	0.9 <sup>^</sup>	-	Sandl (1993)				
	2.1	1.0	1.0	Su (1994)	2.5 <sup>^</sup>	-	-	Jacob (1986)b
	1.8	0.83	0.98	diese Arbeit	3.0	-	0.7	diese Arbeit

Tab. 3.2 Energien und effektive Massen von Oberflächenzuständen auf Cu(110) und O/Cu(110)-(2x1)

Die effektiven Massen sind in Einheiten der Elektronenmasse angegeben.

$m_{\text{eff},1}$  für  $\overline{X\Gamma}$ - bzw.  $\overline{Y\Gamma}$ -Richtung,  $m_{\text{eff},2}$  für  $\overline{XS}$ - bzw.  $\overline{YS}$ -Richtung.

<sup>T</sup>: Theorie

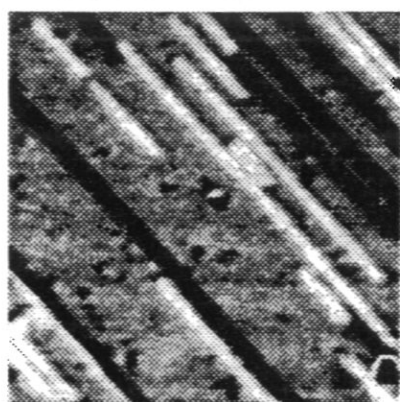
<sup>^</sup>: Abschätzung aus den veröffentlichten Daten

Längs der Cu-O-Ketten wurde die Dispersion für SX1 gemessen. Dieser Zustand verringert mit der Rekonstruktion seine effektive Masse in  $\overline{XS}$ -Richtung von 0.88 auf 0.5  $m_e$ . Dies läßt sich durch eine verstärkte Wechselwirkung längs der Ketten verstehen.

Bei einer Lokalisierung eines Zustands längs der Cu-O-Ketten müßte die Dispersion senkrecht dazu verschwinden. Diese Dispersion wurde für SY1 und SY2 in  $\overline{YS}$ -Richtung gemessen, zu einer verschwindenden Dispersion kommt es jedoch in beiden Fällen nicht. Eine Lokalisierung der Oberflächenzustände um  $\overline{Y}$  tritt damit offensichtlich nicht ein, wengleich SY1 die effektive Masse von 0.28 auf 1.6  $m_e$  beachtlich erhöht. Der Zustand SY2 verringert seine effektive Masse geringfügig von 0.98 auf 0.7  $m_e$ .

Möglicherweise ist der Abstand der Cu-O-Ketten von  $5.11 \text{ \AA}$  zu gering, um eine Lokalisierung nach Mott zu ermöglichen (vgl. Kap. 3.2.1). Die Lokalisierung von Oberflächenzuständen auf der streaky-(2x1)-rekonstruierten Ni(110)-Oberfläche (S.28) erfolgt bei einem wesentlich größeren Atomreihenabstand von  $7.1 \text{ \AA}$ . Auch eine stärkere Wechselwirkung über das Metallsubstrat könnte die Lokalisierung am System O/Cu(110) verhindern.

Eine qualitativ andere Interpretation des unterschiedlichen Verhaltens beider Systeme ergibt sich aus dem drastisch unterschiedlichen Ordnungsgrad beider Oberflächen. Die O/Cu(110)-(2x1)-Oberfläche ist wohlgeordnet. Dies folgt aus der Schärfe der (2x1)-Überstrukturreflexe im LEED-Bild (Abb. 3.11 rechts unten). Ebenso läßt die Beobachtung von Umklapp-Prozessen, bei denen Zustände am  $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone auch bei  $\bar{S}$  erscheinen, auf langreichweitige Ordnung in  $\bar{Y}\bar{S}$ -Richtung schließen. Dies ist die Richtung senkrecht zu den Cu-O-Ketten. Auch STM-Untersuchungen bestätigen, daß nach einer Dosierung von einigen 10 L Sauerstoff bei  $100^\circ\text{C}$  nahezu die gesamte Oberfläche (2x1)-rekonstruiert ist [Jensen (1990), Besenbacher (1993)].



306 x 321 Å

H/Ni(110)-streaky-(1x2)

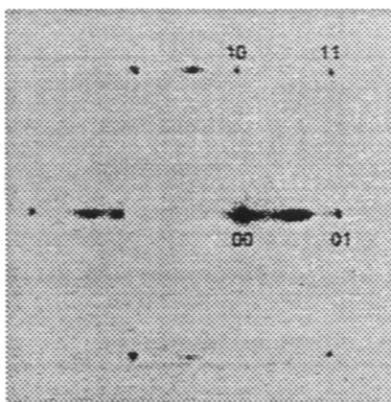
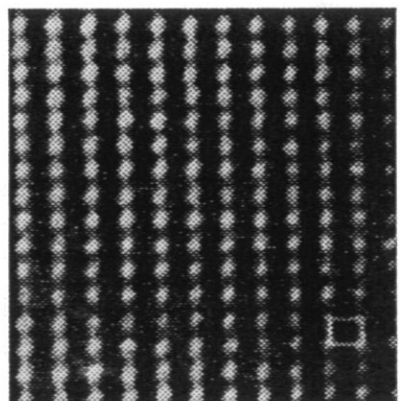


Abb. 3.11

STM- und LEED-Bilder von H/Ni(110)-streaky-(1x2) und O/Cu(110)-(2x1)

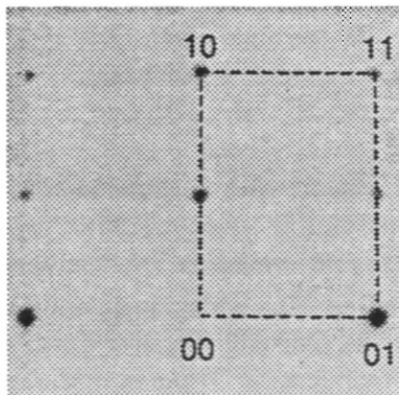
Im STM-Bild von H/Ni (links) sind fehlende Atomreihen dunkel, an anderer Stelle aufgebaute dagegen hell zu erkennen [Nielsen (1991)].

Das LEED-Bild (rechts) zeigt in [001]-Richtung elongierte halbzahlige Reflexe [Bischler (1993)].



75 x 75 Å

O/Cu(110)-(2x1)



Im Gegensatz dazu zeigt das STM-Bild von O/Cu (links) eine wohlgeordnete Oberfläche [Besenbacher (1993)]. Das LEED-Bild (rechts) entspricht der (2x1)-Überstruktur.

Im Gegensatz dazu ist die streaky-(1x2)-Oberfläche von H/Ni(110) senkrecht zu den dichtgepackten Atomreihen ungeordnet<sup>1</sup>. In Abb. 3.11 sind STM- und LEED-Bilder der beiden Systeme zum Vergleich dargestellt.

Die fehlende Unordnung im System O/Cu(110) senkrecht zu den Cu-O-Ketten könnte eine Lokalisierung nach Anderson (vgl. Kap. 3.2.1) verhindern. Demnach ist es denkbar, daß die Lokalisierung auf H/Ni(110) durch die Fehlordnung hervorgerufen wird (Anderson-Lokalisierung), während auf der wohlgeordneten O/Cu(110)-Oberfläche keine Lokalisierung stattfindet. Um die Frage zu klären, ob die Oberflächenzustände durch Mott- oder durch Anderson-Lokalisierung auf eine Dimension reduziert werden, könnten Messungen an einer fehlgeordneten O/Cu(110)-Oberfläche durchgeführt werden. Eine geeignete Präparation ist nach STM-Untersuchungen durch eine geringere Sauerstoffdosierung möglich [Jensen (1990)]. Demnach führt eine Dosierung von 0.1 - 1 L bei 100°C zur Ausbildung einzelner isolierter Cu-O-Ketten. Diese besitzen eine Mindestlänge von etwa dem sechsfachen Atomabstand in [001]-Richtung. Für etwas höhere Dosierungen von etwa 1 - 2 L resultiert eine Sauerstoffbedeckung von 0.1 - 0.2 ML und die Ketten beginnen sich in Inseln anzuordnen. In diesen Inseln beträgt der präferentielle Abstand zwischen den Ketten 5.11 Å. Die typischen Ausdehnungen dieser Inseln betragen 100 - 200 Å in [001]-Richtung längs der Ketten und 15 - 20 Å senkrecht dazu.

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Auf der sauberen Cu(110)-Oberfläche existieren in den projizierten Bandlücken um  $\bar{X}$  und  $\bar{Y}$  jeweils zwei kristallinduzierte Oberflächenzustände, von denen einer um  $\bar{Y}$  teilweise besetzt ist. Die Zustände um  $\bar{Y}$  besitzen eine isotrope Dispersion, während die Zustände um  $\bar{X}$  anisotrop dispergieren. Dieses Verhalten läßt sich für die energetisch tieferliegenden Zustände in einem sehr einfachen LCAO-Modell verstehen. Dabei genügt es, lediglich die Wechselwirkung der atomaren Orbitale der obersten Atomlage zu betrachten. Die Dispersion der anderen Zustände kann nur erklärt werden, wenn die Wechselwirkung in tieferen Lagen mitberücksichtigt wird. Die sauerstoffinduzierte (2x1)-Rekonstruktion der Oberfläche führt zu einer Änderung der Zustandsenergien, so daß bei  $\bar{X}$  nur mehr ein Zustand in der projizierten Bandlücke liegt und der bei  $\bar{Y}$  vormals besetzte Zustand über die Fermi-Energie angehoben wird. Außerdem kommt es zu teilweise drastischen Änderungen der Dispersions (vgl. Abb. 3.9). Die Dispersion wurde jeweils in zwei zueinander senkrechten Richtungen durch die Bestimmung von effektiven Massen quantifiziert. Die Zustände um  $\bar{Y}$  wurden hinsichtlich einer eindimensionalen Lokalisierung längs der Cu-O-Ketten auf der rekonstruierten Oberfläche untersucht. Für beide Zustände um  $\bar{Y}$  wurde jedoch ein mit einer derartigen Lokalisierung einhergehendes Verschwinden der Dispersion nicht beobachtet. Der Grund dafür könnte ein zu geringer Abstand der Cu-O-Ketten oder eine zu große Wechselwirkung über das metallische Substrat sein, so daß eine Lokalisierung nach Mott nicht eintritt. Eine andere Möglichkeit ist, daß eine Lokalisierung nach Anderson durch die gute Ordnung der Oberfläche verhindert wird. Ob dies der Fall ist, ließe sich durch eine entsprechende Untersuchung der Zustände auf einer nicht perfekt rekonstruierten Oberfläche klären.

<sup>1</sup> Die Bezeichnung "streaky" kommt von den in [001]-Richtung elongierten halbzahligen Reflexen im LEED-Bild dieser Oberfläche.

## 3.3 O/Pt(111)

### 3.3.1 Einfluß von Oberflächenzuständen auf das Physisorptionspotential von Metallen

Als **Physisorption** bezeichnet man die schwächste Form der Adsorption an einer Festkörperoberfläche [Zallen (1983)]. Den anziehenden Teil des Physisorptionspotentials verursacht die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche. Zusammen mit dem abstoßenden Teil aufgrund des Pauli-Prinzips ergibt sich das sogenannte Physisorptionspotential. Die typischen Physisorptionsenergien reichen von einigen meV bis zu einigen  $\frac{1}{10}$  eV. Im Gegensatz dazu bezeichnet man die Adsorption mit kurzreichweitiger chemischer Bindung an die Oberfläche als **Chemisorption**. Die hierbei auftretenden Bindungsenergien betragen typisch einige eV.

Für katalytische Reaktionen an Metalloberflächen ist die **dissoziative Adsorption**<sup>1</sup> oftmals besonders wichtig. So ist beispielsweise bei der Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch die dissoziative Adsorption von Stickstoff der ratenbestimmende Schritt [Ertl (1980)]. Im folgenden soll zunächst die Bedeutung des Physisorptionspotentials für die kinetischen Parameter der dissoziativen Adsorption erläutert werden. Anschließend wird der Einfluß von elektronischen Oberflächenzuständen auf das Physisorptionspotential diskutiert.

Abb. 3.12 veranschaulicht die energetischen Verhältnisse der dissoziativen Adsorption anhand von vereinfachten, eindimensionalen Modellpotentialen. Das Physisorptionspotential für ein Molekül AB besitzt ein flaches Minimum relativ weit vor der Oberfläche. Der Zustand eines Moleküls in diesem Minimum ist metastabil, wenn ein energetisch tieferliegendes Chemisorptionspotential für seine Komponenten A und B besteht. Den metastabilen Zustand des Moleküls im Physisorptionsminimum bezeichnet man auch als *Precursor*. Die Existenz eines derartigen Zustands erhöht die Verweilzeit eines auf die Oberfläche treffenden Moleküls, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation des Moleküls erheblich vergrößert wird. Für die Dissoziation ist in der Regel eine Aktivierungsenergie notwendig, die von den Einzelheiten der Potentialverläufe abhängt. Abb. 3.12 links zeigt ein relativ nah an der Oberfläche liegendes Physisorptionsminimum mit einer daraus resultierenden kleinen Aktivierungsenergie. Wenn die thermische Energie zur Überwindung der Dissoziationsbarriere ausreicht, spricht man auch von einer *precursor-vermittelten Dissoziation*. Demgegenüber ist die Aktivierungsenergie für ein weiter von der Oberfläche entferntes Physisorptionsminimum vergrößert (Abb. 3.12 rechts) und man spricht von einer *aktivierten Dissoziation*.

<sup>1</sup> Darunter versteht man die Dissoziation eines eintreffenden Moleküls an der Oberfläche und Adsorption seiner Komponenten.

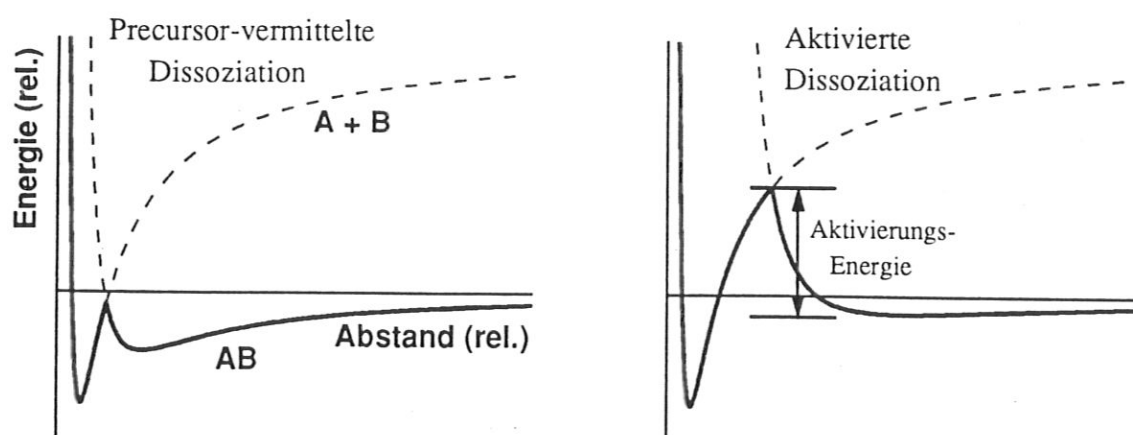


Abb. 3.12 Modellpotentiale für die dissoziative Adsorption

Das Physisorptionspotential für das Molekül AB besitzt ein flaches Minimum relativ weit vor der Oberfläche. Ein darin befindliches Molekül kann dissoziieren und die Komponenten in einem tiefen Chemisorptionsminimum nahe der Oberfläche adsorbieren. Für diese Dissoziation ist eine Aktivierungsenergie aufzuwenden, deren Größe von den Details der Potentialverläufe abhängt.

**Links:** Ein weit vor der Oberfläche liegendes Physisorptionsminimum resultiert in einer kleinen Aktivierungsenergie, die unter Umständen thermisch aufgebracht werden kann (*Precursor-vermittelte Dissoziation*).

**Rechts:** Ein näher an der Oberfläche befindliches Physisorptionsminimum führt zu einer größeren Aktivierungsenergie (*Aktivierte Dissoziation*).

Der langreichweitige anziehende Anteil des Physisorptionspotentials wird durch die van-der-Waals-Wechselwirkung des Adsorbats mit der Oberfläche verursacht. Diese Wechselwirkung der quantenmechanischen Fluktuationen der atomaren Ladungsdichteverteilung des Adsorbats mit dem polarisierbaren Festkörper führt dabei zu einem energetischen Gewinn [Zallen (1983)]. Die Polarisierbarkeit des Metalls wird sowohl durch kollektive Anregungen wie Oberflächenplasmonen als auch durch Einelektronen-Anregungen beeinflusst und ist damit spezifisch für jedes Metall [Crljen (1981), Lovric (1988)]. Trotzdem zeigt ein Vergleich der Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkung eines bestimmten Adsorbats auf verschiedenen Metallen, daß die Unterschiede im anziehenden Anteil des Physisorptionspotentials im Gleichgewichtsabstand von der Oberfläche nur typisch 20 bis 30 meV betragen [Crljen (1981), Lovric (1988), Nordlander (1986)]. Der abstoßende Anteil des Potentials resultiert aus dem Pauli-Prinzip. Sobald die Orbitale von Adsorbat und Substrat sich zu überlappen beginnen, steigt dieser Anteil stark an. Daher ist der abstoßende Anteil des Potentials stark abhängig von der asymptotischen Ladungsdichte vor der Oberfläche. Falls diese Ladungsdichte weit vor die Oberfläche hinausragt, setzt auch die Abstoßung früh ein. Das hat ein Physisorptionsminimum weit vor der Oberfläche zur Folge und die Aktivierungsenergie für die Dissoziation wird groß (Abb. 3.12 rechts). Eine geringere Reichweite der asymptotischen Ladungsdichte führt dagegen zu einer kleineren Aktivierungsenergie. Damit kann die Dissoziation precursor-vermittelt, im Extremfall sogar ohne Barriere und damit spontan stattfinden.



Um die Bedeutung der elektronischen Eigenschaften von Volumen und Oberfläche für die asymptotische Ladungsdichte zu untersuchen, werden im folgenden zunächst die Physisorptions-eigenschaften der fcc(111)-Oberflächen der Übergangsmetalle Nickel, Palladium und Platin verglichen. Obwohl diese Metalle strukturell und elektronisch ähnliche Eigenschaften besitzen [Papaconstantopoulos (1986)], zeigen Molekularstrahl-Studien der Wasserstoffdissoziation auf den niedrig-indizierten Oberflächen dieser Metalle beträchtliche Unterschiede im Adsorptionsverhalten [Rendulic (1989)]. Auf Pd(111) dissoziiert Wasserstoff precursor-vermittelt, während für Ni(111) sowie Pt(111) die Dissoziation aktiviert ist. Unabhängig davon bildet Pd(111) auch eine Ausnahme gegenüber den anderen Metallen, wenn Edelgase physisorbiert werden. Die Adsorption von Xenon ergibt für diese Oberfläche eine außergewöhnlich hohe Physisorptionsenthalpie von 360 meV, während auf Ni(111) und Pt(111) Werte von deutlich weniger als 300 meV gemessen wurden (Tab. 3.3).

Oberfläche:	Ni(111)	<b>Pd(111)</b>	Pt(111)
Dissoziation von Wasserstoff:	aktiviert	<b>precursor-vermittelt</b>	aktiviert
Physisorptionsenthalpie von Xenon:	230 meV [Menzel (1994)]	<b>360 meV</b> [Wandelt (1984)]	280 meV [Kern (1986)]

**Tab. 3.3 "Palladium-Anomalie" bezüglich Wasserstoffdissoziation sowie Xenon-Physisorption**

Die Dissoziation von Wasserstoff findet auf der Pd(111)-Oberfläche im Gegensatz zu den entsprechenden Oberflächen von Nickel und Platin precursor-vermittelt statt.

Auch bei der Adsorption von Xenon bildet Pd(111) mit einer außergewöhnlich hohen Physisorptionsenthalpie eine Ausnahme.

Auch der Vergleich mit fcc(111)-Oberflächen von Edelmetallen bestätigt die Sonderstellung des Palladiums. So wurde auf Ag(111) von Kern (1986) mit 215 meV eine vergleichsweise geringe Physisorptionsenthalpie gemessen. Für Cu(111) ist eine obere Grenze von 270 meV anzunehmen, da dieser Wert für Cu(100) gemessen wurde [Glachant(1979)] und bekannt ist, daß Adsorptionsenthalpien auf offeneren Oberflächen im allgemeinen größer sind. Die genannten Befunde legen nahe, daß die außergewöhnliche Stärke der Wechselwirkung eine Eigenschaft des Palladiums ist und nicht auf bestimmte Physisorbate beschränkt ist. In diesem Sinne kann man von einer **Anomalie des Palladiums** sprechen.

*Welche elektronischen Zustände bestimmen die asymptotische Ladungsdichte weit vor der Oberfläche ?*

Tersoff und Hamann beantworten diese Frage im Rahmen einer Theorie der Rastertunnelmikroskopie [Tersoff (1985)]. Zunächst sind es die s- und p-artigen Zustände, die ausgedehnter gegenüber Zuständen mit höherem Bahndrehimpuls sind und damit weiter aus der Oberfläche ragen. Zur Ladungsdichte liefern natürlich nur besetzte Zustände einen Beitrag. Unter diesen besitzen diejenigen mit einer Energie um oder wenig unter der Fermi-Energie aufgrund ihrer höheren kinetischen Energie die größeren Ausdringweiten ins Vakuum. Zur Ausdringweite trägt die mit einem Wellenvektor parallel zur Oberfläche verbundene Energie nicht bei. Unter den Zuständen bestimmter Gesamtenergie sind daher diejenigen bedeutend, die einen kleinen Wellenvektor parallel zur Oberfläche besitzen, d.h. die Zustände im Zentrum der Oberflächenbrillouinzone bei  $\bar{\Gamma}$ .

*Zusammenfassend tragen nach der Theorie von Tersoff und Hamann die sp-artigen Zustände, die wenig unter der Fermi-Energie und nahe dem  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone liegen, am meisten zur asymptotischen Ladungsdichte vor der Oberfläche bei.*

Abb. 3.13 zeigt für Nickel, Palladium und Platin die Volumenbandstrukturen entlang der  $\bar{\Gamma}$  entsprechenden  $\Lambda$ -Linie [Papaconstantopoulos (1986)]. Die Fermi-Energie liegt um  $\bar{\Gamma}$  mit Ausnahme von Palladium in einer ausgedehnten sp-Bandlücke, die vom  $L_2$ - und  $L_1$ -Band begrenzt wird. Bei Palladium kreuzt das  $L_2$ -Band die Fermi-Energie. Nach den Kriterien von Tersoff und Hamann sollte dieses Band besonders zur asymptotischen Ladungsdichte vor der Oberfläche beitragen. Demzufolge sollte Palladium ein relativ weit vor der Oberfläche liegendes flaches Physisorptionsminimum besitzen und eine hohe Aktivierungsenergie für die Dissoziation physisorbierter Moleküle aufweisen. Das Gegenteil ist der Fall! Auf Pd(111) ist die Wasserstoffdissoziation precursor-vermittelt und die Physisorptionsenthalpie von Xe außergewöhnlich groß (Tab. 3.3). Berücksichtigt man die Existenz elektronischer Oberflächenzustände, so läßt sich dieser Widerspruch ausräumen. In Abb. 3.13 sind zusätzlich die Oberflächenzustände am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt für die entsprechenden fcc(111)-Oberflächen eingetragen. Mit Ausnahme von Pd(111) existiert jeweils ein besetzter Oberflächenzustand wenig unterhalb der Fermi-Energie. Da die Ladungsdichte dieser Zustände nach den oben genannten Kriterien eine große Ausdringweite besitzt, bietet sich eine einfache Erklärung für die außergewöhnlichen Physisorptionseigenschaften von Pd(111). In Nickel (Abb. 3.13 links) liegt die projizierte Bandlücke zwar vollständig über der Fermi-Energie, aber die für das Auftreten von sp-artigen Oberflächenzuständen relevante sp-Bandlücke (Symmetriebandlücke) reicht bis etwa -0.5 eV bezüglich der Fermi-Energie. Von Himpsel (1978) wurde ein besetzter Oberflächenzustand bei  $\bar{\Gamma}$  mit einer Energie von -0.25 eV gemessen. ARIPE-Messungen zeigen dessen unbesetzten Anteil an der Fermi-Energie [Passek (1993)]. Eine Symmetriebetrachtung von Bertel (1994) bestätigt das Auftreten eines sp-artigen Oberflächenzustands bei  $\bar{\Gamma}$  und erklärt außerdem das Abspalten eines d-artigen Zustands für endliche Wellenvektorkomponenten parallel zur Oberfläche. Wesentlich für die hier geführte Diskussion ist, daß die elektronische Struktur der Oberfläche einen Beitrag zur Ladungsdichte vor der Oberfläche liefert. Auch für die fcc(111)-Flächen der Edelmetalle Cu, Ag und Au wurden besetzte Oberflächenzustände bei  $\bar{\Gamma}$  gemessen [Kevan (1987)].

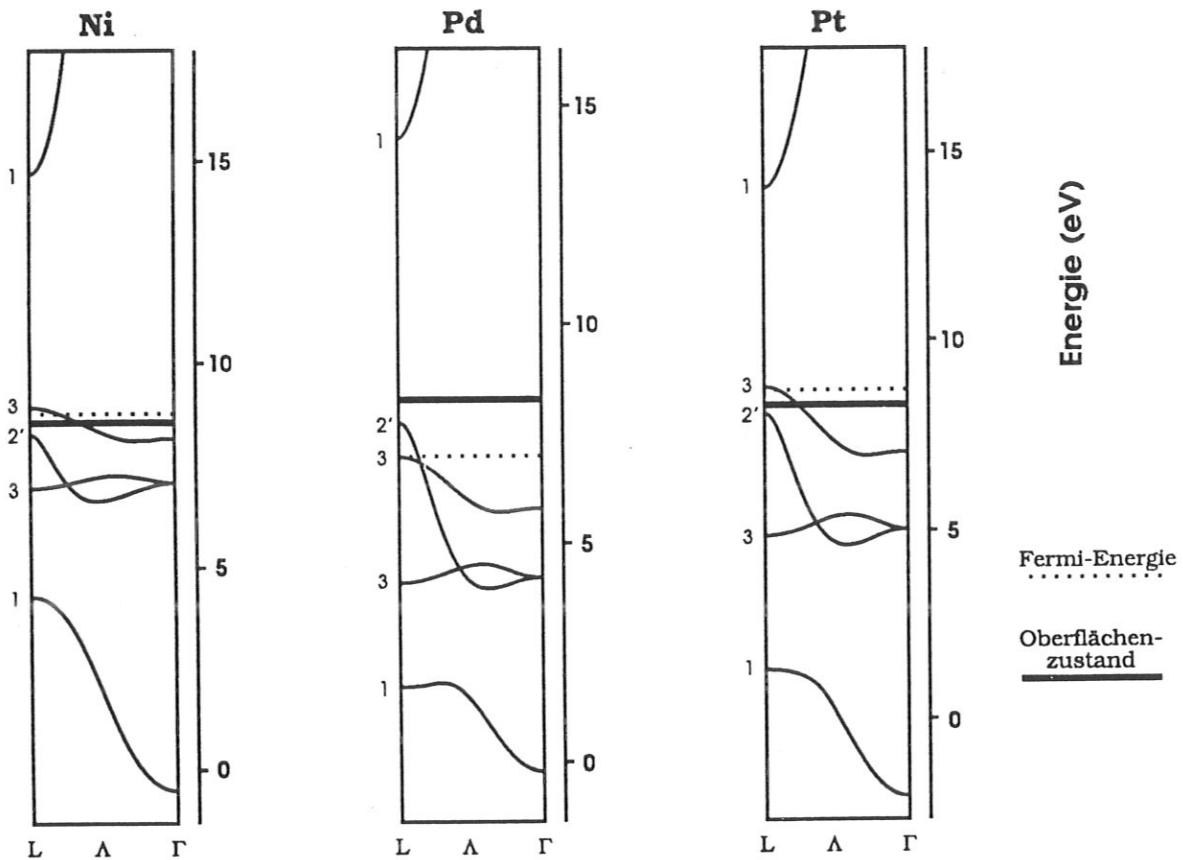


Abb. 3.13 Vergleich der Bandstrukturen von Ni, Pd und Pt

Aufgetragen sind jeweils die Volumenbandstrukturen längs der  $\Lambda$ -Linien (Nach Papaconstantopoulos (1986)).

Mit Ausnahme von Palladium liegt die Fermi-Energie (gestrichelt eingezeichnet) in einer sp-Bandlücke. Zusätzlich sind Oberflächenzustände der fcc(111)-Oberflächen dieser Metalle eingezeichnet. Mit Ausnahme von Pd(111) existieren für alle Oberflächen besetzte Oberflächenzustände wenig unterhalb der Fermi-Energie.

Für Platin liefert die in Abb. 3.13 rechts gezeigte nichtrelativistische Bandstrukturrechnung die qualitativ gleiche Struktur wie für Nickel. Die untere Bandkante ( $L_2$ ) der sp-Bandlücke liegt unter der Fermi-Energie und ermöglicht einen besetzten sp-artigen Oberflächenzustand. Allerdings wird durch die Spin-Bahn-Kopplung die Wechselwirkung mit dem  $L_3$ -Band über der Fermi-Energie möglich. Damit reduziert sich die Symmetriebandlücke auf die projizierte Bandlücke zwischen dem von  $L_3$  abgeleiteten  $L_6^+$ - und dem von  $L_1$  abgeleiteten  $L_6^+$ -Punkt. Ein von  $L_2$  abgeleiteter Oberflächenzustand kann daher mit Volumenzuständen wechselwirken und ist damit strenggenommen als Oberflächenresonanz zu bezeichnen. Über die Existenz einer besetzten Oberflächenresonanz am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt auf Pt(111) wurde bisher nichts bekannt. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine ARUPS-Untersuchung zum Nachweis einer solchen Oberflächenresonanz durchgeführt. Diese Untersuchung ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

### 3.3.2 Oberflächenzustand

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse bisher veröffentlichter UPS-Untersuchungen an der Pt(111)-Oberfläche vorgestellt. Es folgt die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung mit dem Nachweis einer Oberflächenresonanz auf Pt(111) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone.

In einer ARUPS-Untersuchung [Mills (1980)] mit Synchrotronstrahlung im Energiebereich zwischen 6 und 33 eV wird eine hohe Intensität in Normalemission bei einer Energie von -0.3 eV als Zustandsdichte-Emission eines entlang der  $\Lambda$ -Linie flach verlaufenden d-Bandes interpretiert. Leschik (1984) findet einen Oberflächenzustand bei etwa -0.4 eV auf Pt(100) und schließt sich für Pt(111) der Interpretation von Mills an. Von Eysers (1984) wurde in einer ARUPS-Messung mit Synchrotronstrahlung ( $h\nu=6.5\text{...}24$  eV) die Bandstruktur entlang der  $\Lambda$ -Linie spinaufgelöst untersucht. Dabei wurden in diesem Bereich keine Oberflächenzustände gefunden. Allerdings sind die beobachtbaren Zustände bei dem verwendeten senkrechten Photoneneinfall durch Symmetrieauswahlregeln beschränkt. In einer Untersuchung zur Bestimmung der Fermi-Fläche der elektronischen Oberflächenstruktur wurden von Di (1991) Oberflächenresonanzen auf Pt(111) lediglich für endliche Wellenvektorkomponenten parallel zur Oberfläche angegeben. Tapilin (1994) untersucht mittels ARUPS ( $h\nu=21.2$  eV) die elektronische Struktur in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - und  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung und vergleicht die Ergebnisse mit einer Bandstrukturrechnung (Linear muffin-tin orbitals tight-binding approximation). Das Experiment zeigt in Übereinstimmung mit der Rechnung als Oberflächenzustand in der Nähe der Fermi-Energie lediglich einen Zustand um  $\bar{K}$  mit einer Energie von etwa -0.5 eV. Die Rechnung liefert jedoch zusätzlich einen Oberflächenpeak in der lokalen Zustandsdichte bei  $\bar{\Gamma}$  direkt an der Fermi-Energie. Für einen experimentellen Nachweis dieses Zustands in dieser Untersuchung war die energetische Auflösung möglicherweise unzureichend. Außerdem ist die verwendete Photonenenergie hierfür ungünstig, wie weiter unten noch gezeigt wird.

Die genannten Untersuchungen an Pt(111) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone geben damit keinen zwingenden Hinweis auf die Existenz eines besetzten Oberflächenzustandes in der Nähe der Fermi-Energie. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine ARUPS-Untersuchung mit hoher energetischer Auflösung (60 meV FWHM) durchgeführt. Zur **Präparation** einer sauberen Pt(111)-Oberfläche wurde der Platinkristall auf 600°C geheizt und während dem Abkühlen etwa 5 min lang mit Argonionen einer Energie von 500 eV gesputtert. Der Nettostrom auf die Probe betrug dabei etwa 15  $\mu\text{A}$ . Anschließend wurde der Kristall zum Ausheilen kurzzeitig auf eine Temperatur von 1100°C gebracht. Zur Beseitigung von Kohlenstoffverunreinigungen an der Oberfläche wurde der Kristall dann in Sauerstoff bei einem Druck von  $1.3 \cdot 10^{-5}$  Pa und einer Temperatur von 600°C für etwa 4 min geheizt und nachfolgend kurz auf 750°C gebracht. Die Sauberkeit der Oberfläche wurde anhand von Thermodesorptionsspektren der sauerstoffbedeckten Oberfläche kontrolliert. Dazu wurden 5 L Sauerstoff bei Raumtemperatur dosiert und die Thermodesorption von  $\text{O}_2$ , CO und  $\text{CO}_2$  beobachtet. Die Oberfläche wurde als sauber akzeptiert, wenn das integrierte  $\text{CO}_2$ -Signal weniger als drei Prozent des entsprechenden  $\text{O}_2$ -Integrals betrug. Dies war meist erst nach dreimaliger  $\text{O}_2$ -Dosierung mit nachfolgender Thermodesorption der Fall.

Die Austrittsarbeit der so präparierten Oberfläche wurde mittels ARUPS ( $h\nu=16.85$  eV) zu  $(5.95 \pm 0.03)$  eV bestimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den größten bisher veröffentlichten Werten. Unzureichendes Ausheilen nach dem Sputtern oder Verunreinigung durch das Restgas resultierten in einer bis zu etwa 0.5 eV kleineren Austrittsarbeit.

Zum Nachweis eines Oberflächenzustands auf der Pt(111)-Oberfläche wurden ARUPS-Messungen an der sauberen sowie an einer sauerstoffbedeckten Oberfläche durchgeführt. Die Präparation der sauerstoffbedeckten Oberfläche erfolgte durch Dosierung von 5 L Sauerstoff bei einer Proben temperatur von 115 K. Nach kurzzeitigem Heizen der Probe auf  $70^\circ\text{C}$  erscheint im LEED-Bild eine deutliche (2x2)-Überstruktur (Abb. 3.14). Die Sauerstoffbedeckung beträgt demnach 0.25 ML (bezogen auf die Atomdichte der obersten Lage).

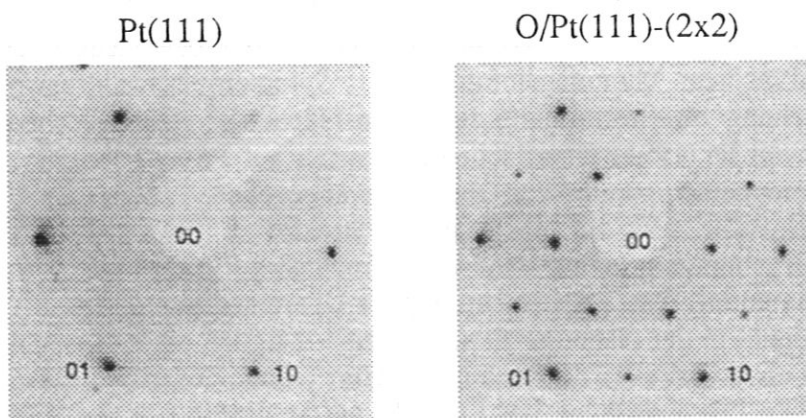


Abb. 3.14

LEED-Bilder der sauberen sowie der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche

Das LEED-Bild der Pt(111)-Oberfläche (links) zeigt die hexagonale Anordnung der Grundgitter-Reflexe.

Im LEED-Bild der sauerstoffbedeckten Oberfläche (rechts) sind die zusätzlichen Reflexe einer (2x2)-Überstruktur zu erkennen.

Abb. 3.15 links zeigt die bei einer Proben temperatur von 100 K gemessenen ARUPS-Spektren der sauberen (dicke Linie) sowie der sauerstoffbedeckten (dünne Linie) Pt(111)-Oberfläche für Elektronenausfallswinkel von  $-10^\circ$  bis  $+10^\circ$  im  $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Azimut. Die Spektren wurden mit NeI-Strahlung ( $h\nu=16.85$  eV) bei einem Photoneinfallswinkel von  $50^\circ$  gemessen. Die absoluten Zählraten sind bei der Messung an der O/Pt(111)-(2x2)-Oberfläche gegenüber der sauberen Oberfläche verringert. Daher wurden alle Spektren der sauerstoffbedeckten Oberfläche mit 1.3 multipliziert, so daß sich für die größeren Elektronenausfallswinkel eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Spektren der sauberen Oberfläche ergibt. In beiden Spektrenserien erscheint ein dominanter Peak bei einer Energie von etwa -1 eV bezogen auf die Fermi-Energie, der sich als direkter Übergang aus einem d-Band identifizieren läßt. Wichtiger für die hier geführte Diskussion ist jedoch ein Peak in den Spektren der sauberen Oberfläche bei etwa -0.4 eV, welcher in den Spektren der sauerstoffbedeckten Oberfläche vollständig fehlt. Die energetische Lage des Peaks zeigt eine Winkelabhängigkeit, die besonders gut in den Differenzspektren (Abb. 3.15 Mitte) zu erkennen ist. In Abb. 3.16 rechts sind die aus den Differenzspektren entnommenen Energien gegen die Wellenvektorkomponente parallel zur Oberfläche aufgetragen. Durch Anpassung einer Parabel wurden die Energie bei  $\overline{\Gamma}$  ( $\vartheta=0^\circ$ ) und die effektive Masse (vgl. S. 30) bestimmt. Dies ergibt eine Energie von  $(-0.39 \pm 0.01)$  eV und eine effektive Masse von  $(1.3 \pm 0.3) m_e$ .



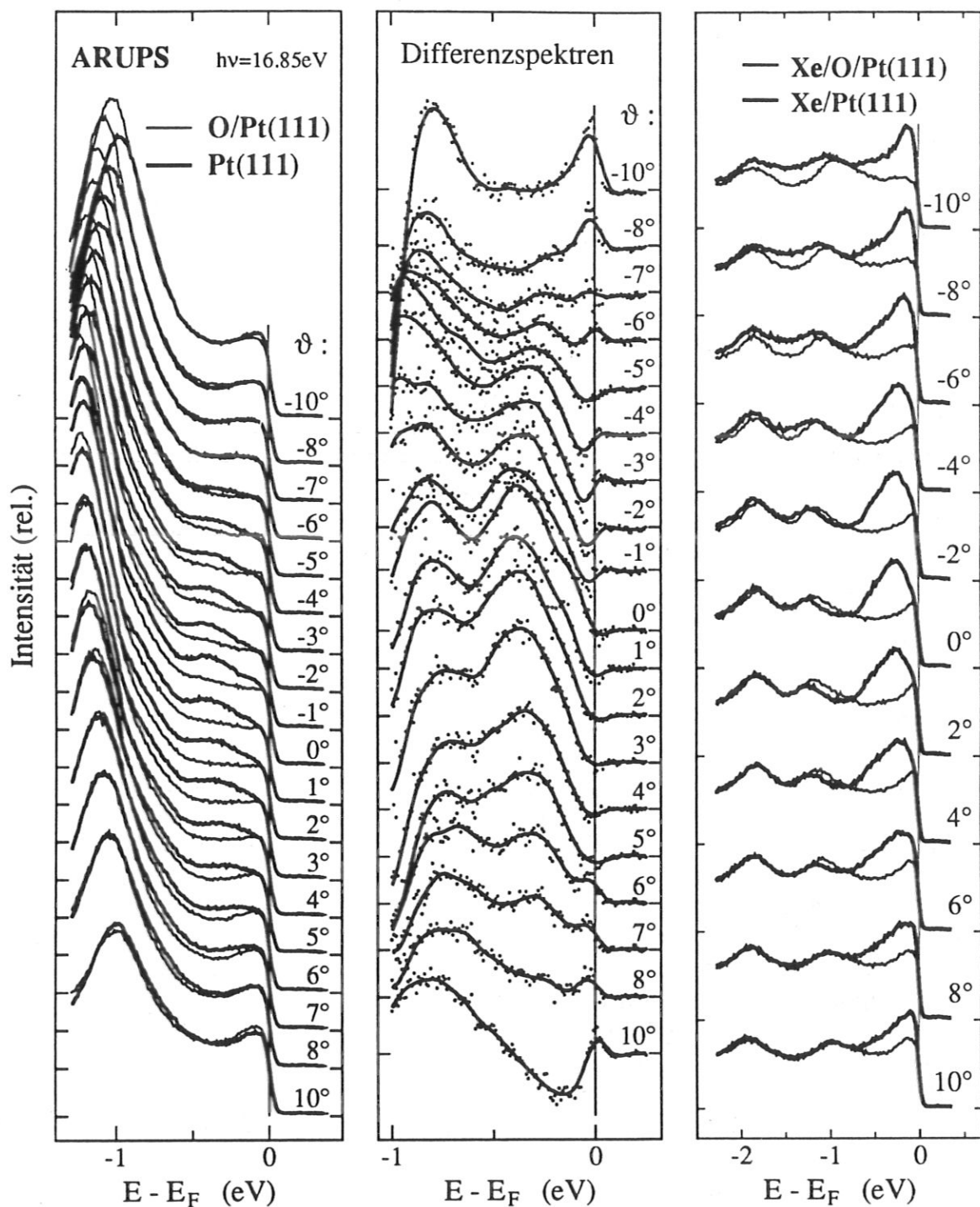


Abb. 3.15 ARUPS-Spektren der sauberen sowie sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche

**Links:** Die ARUPS-Spektren für Pt(111) zeigen den Peak eines Oberflächenzustandes. Dieser Peak liegt für Normalemission ( $\vartheta=0^\circ$ ) etwa 0.4 eV unter der Fermi-Energie und wird durch Adsorption von 0.25 ML Sauerstoff vollständig unterdrückt.

**Mitte:** In einer Serie von Differenzspektren (sauber - sauerstoffbedeckt) erkennt man deutlich die Dispersion dieses Zustandes. Geglättete Daten sind als dicke Linie eingezeichnet.

**Rechts:** ARUPS-Spektren bei Physisorption von Xenon auf Pt(111) sowie O/Pt(111). (Diskussion im Text)

Die oben zitierte Interpretation einer Zustandsdichte-Emission kann aufgrund der Dispersion des Zustands ausgeschlossen werden. Die Dispersion und die selektive Unterdrückung dieses Zustands durch 0.25 ML Sauerstoff zeigen vielmehr, daß es sich um einen an der Oberfläche lokalisierten Zustand handelt.

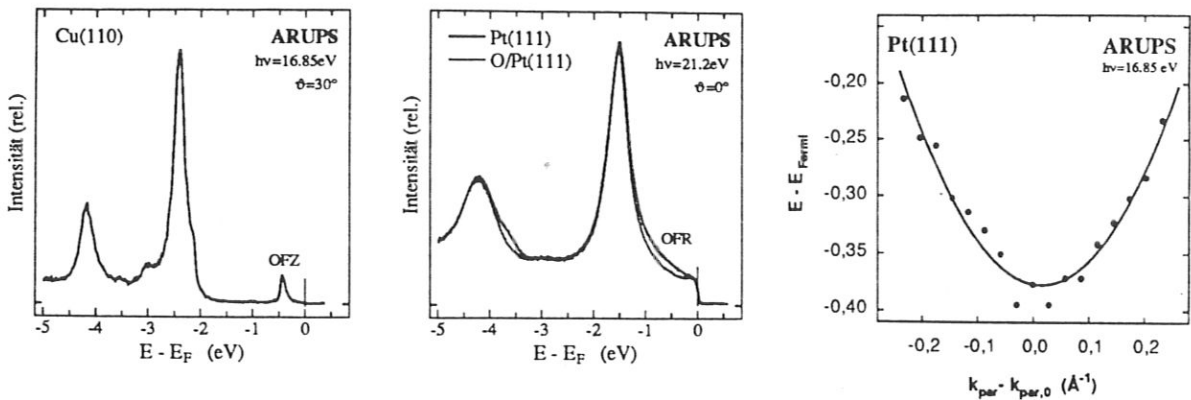
Die sp-artigen Oberflächenzustände der Edelmetalle weisen typisch effektive Massen von 0.3 bis 0.55  $m_e$  auf [Kevan (1987)]. Der Wert von 1.3  $m_e$  für den Zustand auf Pt(111) ist demgegenüber deutlich größer. Dies läßt sich durch einen d-artigen Anteil des Zustands erklären. Dieser Anteil kann die Aufwärtsdispersion des im wesentlichen sp-artigen Oberflächenzustands merklich verringern.

Interessant für die Interpretation als Oberflächenzustand ist auch die Betrachtung der Intensität des Zustands in den ARUPS-Messungen. Das Verhältnis der integrierten Peakintensität zwischen der Oberflächenzustands-Emission und dem obersten d-Band-Übergang ist vergleichbar dem entsprechenden Verhältnis für den Oberflächenzustand auf Cu(110). Für Pt(111) ist dieses Verhältnis aus Abb. 3.15 links zu ersehen, für Cu(110) ist ein ARUPS-Spektrum in Abb. 3.16 links aufgetragen (vgl. auch Kap. 3.1.3).

Die Breite des Oberflächenzustands auf Pt(111) in den ARUPS-Spektren (Abb. 3.15 links) ist mit etwa 0.4 eV (FWHM) mehr als doppelt so groß verglichen mit der des Oberflächenzustands auf Cu(110). Im vorangehenden Kapitel wurde diskutiert, daß ein vom  $L_2$ -Band des Platins abgeleiteter Oberflächenzustand mit Volumenzuständen wechselwirken kann und daher strenggenommen eine **Oberflächenresonanz** ist. Aus diesem Grund ist die große energetische Breite des Zustands sogar zu erwarten, da die vergrößerte Wahrscheinlichkeit eines Zerfalls in Volumenzustände die Lebensdauer verringert.

Als weiterer Test wurde die Abhängigkeit der Energie des Zustands auf Pt(111) von der in der ARUPS-Messung verwendeten Photonenenergie untersucht. Dazu wurden Messungen mit HeI-Strahlung ( $h\nu=21.2$  eV) durchgeführt. Das Ergebnis für den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ist in Abb. 3.16 (Mitte) dargestellt. Aufgrund eines stärker ansteigenden Untergrundes an der Flanke des obersten d-Band-Übergangs und eines kleineren Wirkungsquerschnitts bei höherer Photonenenergie<sup>1</sup> erscheint der Oberflächenzustand auf der sauberen Pt(111)-Oberfläche (dicke Linie) hier nicht als ausgeprägter Peak. Dennoch zeigt der Vergleich mit dem Spektrum der sauerstoffbedeckten Oberfläche (dünne Linie) sofort den Intensitätsunterschied im energetischen Bereich um etwa -0.5 eV. Die absolute Zählrate ist hier wie bei den NeI-Messungen für die sauerstoffbedeckte Probe geringer als für die saubere Oberfläche. Die beiden Spektren wurden daher so normiert, daß die Intensität der d-Band-Übergänge in beiden Fällen gleich ist. Die Unterdrückung der Intensität durch die Sauerstoffbedeckung sowie die von der Photonenenergie unabhängige Energie des Zustandes sprechen wiederum für die Interpretation als Oberflächenzustand.

<sup>1</sup> Eine Diskussion der Abhängigkeit des Photoionisations-Wirkungsquerschnitts von der Photonenenergie findet sich beispielsweise bei Plummer (1982).



**Abb. 3.16** Vergleich zwischen Oberflächenzustand auf Cu(110) und Oberflächenresonanz auf Pt(111). Das ARUPS-Spektrum der Cu(110)-Oberfläche (links) zeigt neben d-Band-Übergängen einen Peak des Oberflächenzustandes (OFZ) am  $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone (vgl. auch Kap. 3.1.3). Die mit HeI-Strahlung aufgenommenen Spektren (Mitte) der sauberen sowie der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche zeigen eine geringere Intensität im energetischen Bereich um etwa -0.5 eV durch die Adsorption von 0.25 ML Sauerstoff. Dies weist wie die NeI-Spektren in Abb. 3.15 links auf die Existenz eines Oberflächenzustandes hin. Die Auftragung der daraus entnommenen Zustandsenergien gegen die Wellenvektorkomponente parallel zur Oberfläche im  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Azimut (rechts) läßt sich gut durch eine parabolische Dispersion anpassen (Der Ursprung der Abszisse entspricht  $\bar{\Gamma}$ ).

Mit dem Nachweis eines besetzten Oberflächenzustandes (genauer: Oberflächenresonanz) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone von Pt(111) lassen sich die unterschiedlichen Physisorptionseigenschaften der fcc(111)-Oberflächen von Nickel, Palladium und Platin (Kap. 3.3.1) zwanglos erklären. Die außergewöhnlichen Eigenschaften der Pd(111)-Oberfläche sind demnach auf das Fehlen eines besetzten Oberflächenzustands bei  $\bar{\Gamma}$  nahe der Fermi-Energie zurückzuführen.

Zu klären ist jedoch noch, ob die elektronische Struktur der sauberen Oberfläche durch die Physisorption selbst unbeeinflusst bleibt. So ist es beispielsweise denkbar, daß durch die Anwesenheit eines Physisorbats ein elektronischer Oberflächenzustand unterdrückt wird. Dieses sogenannte "Quenching" wird tatsächlich in der Regel bei starker kovalenter Wechselwirkung zwischen Adsorbatorbitalen und lokalisierten d-artigen Oberflächenzuständen (Tamm-Zustände) beobachtet [Plummer (1982)]. Die Wechselwirkung mit den mehr ausgedehnten sp-artigen Oberflächenzuständen (Shockley-Zustände) ist tendenziell schwächer. Daher werden in vielen Fällen letztere Zustände durch ein Adsorbat nicht unterdrückt, sondern lediglich energetisch verschoben. Beispiele dafür sind die Verschiebung durch Wasserstoff [Eberhardt (1983)], durch Alkalimetalle [Mommel (1990), Tang (1993), Sandl (1994)] oder durch Sauerstoff [Passek (1993)]. Die energetische Verschiebung durch Bruchteile einer Monolage des Chemisorbats beträgt dabei typisch 1 eV. Bei der Physisorption kommt es nicht zur Ausbildung einer chemischen Bindung an der Oberfläche, d.h. die elektronischen Strukturen von Physisorbat und Substrat bleiben weitgehend erhalten. Zudem wird hier der Fall sehr kleiner Bedeckungen behandelt, in dem die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung vernachlässigbar ist. Unter diesen Umständen werden Oberflächenzustände durch Physisorbate sicherlich wenig beeinflusst,

abgesehen von einer im Vergleich zur Bindungsenergie geringfügigen energetischen Verschiebung. Eine derartige Verschiebung ist jedoch für den hier diskutierten Zusammenhang zwischen diesen Zuständen und den Physisorptionseigenschaften ohne Belang.

Um den Einfluß von Physisorbaten experimentell zu bestimmen, wurde die **Physisorption von Xenon** auf der Pt(111)-Oberfläche untersucht. Die Physisorption verschiebt die Oberflächenresonanz auf Pt(111) energetisch nur wenig nach oben, wie in den ARUPS-Spektren der Abb. 3.15 rechts zu erkennen ist. Die Spektren wurden mit NeI-Strahlung ( $h\nu = 16.85$  eV) unter einem Einfallswinkel von  $50^\circ$  für Elektronenausfallswinkel von  $-10^\circ$  bis  $+10^\circ$  in  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung gemessen. Die Resonanz erscheint am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ( $\vartheta=0^\circ$ ) auf der xenonbedeckten Oberfläche (Abb. 3.15 rechts, dicke Linie) im Vergleich zur sauberen Oberfläche (Abb. 3.15 links, dicke Linie) energetisch etwas nach oben verschoben bei etwa  $-0.3$  eV. Die Dispersion der Resonanz ist weiterhin deutlich zu erkennen. Zur Präparation wurde während der Messung Xenon im Durchfluß in den Rezipienten eingelassen. Bei einer Proben temperatur von 100 K und einem Xenondruck von  $4 \cdot 10^{-6}$  Pa erscheinen zwei deutliche Peaks in den ARUPS-Spektren bei Energien von etwa  $-6$  bzw.  $-5$  eV. Die Intensität dieser Peaks nimmt dabei einige Minuten lang zu, bis sich eine Gleichgewichtsbedeckung einstellt. Nachdem diese Intensitäten in Sättigung gegangen waren, wurde mit der Messung der Winkelserie begonnen. Die Austrittsarbeit der Pt(111)-Oberfläche verringerte sich durch die Xenon-Physisorption um etwa 0.4 eV. Bemerkenswert ist die hohe Intensität der Resonanz auf der xenonbedeckten Oberfläche im Vergleich zur Intensität der d-Band-Übergänge bei etwa  $-2$  bzw.  $-1$  eV. Offensichtlich wird durch die Xenonschicht auf der Oberfläche die Oberflächenresonanz in ihrer Intensität wesentlich weniger gedämpft als die d-Band-Übergänge aus dem Volumen.

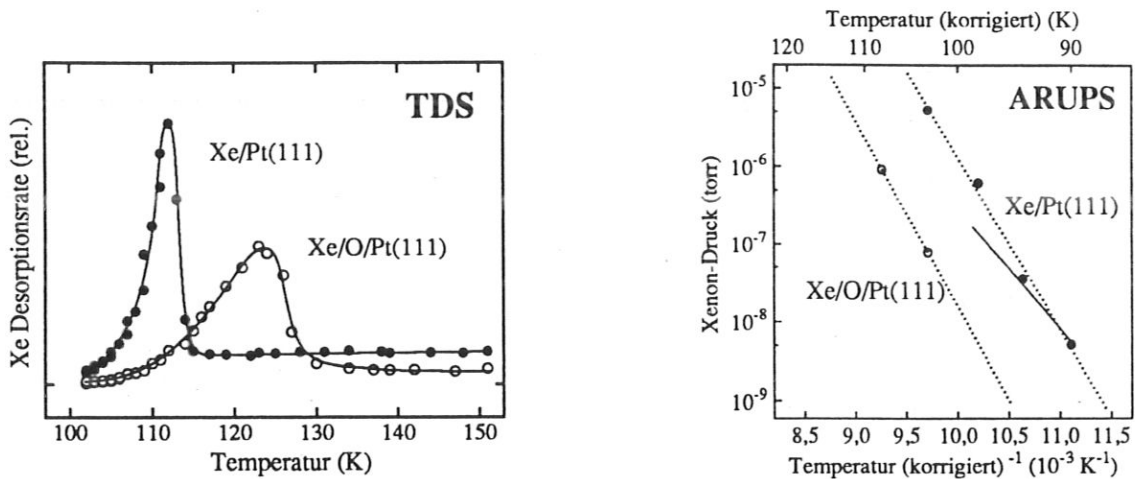
Um die gleichen Intensitäten der xenoninduzierten Peaks und damit die gleichen Xenonbedeckungen auf der O/Pt(111)-(2x2)-Oberfläche zu erreichen, genügte bei gleicher Proben temperatur ein geringerer Xenondruck von  $1.3 \cdot 10^{-6}$  Pa. *Das weist bereits die nachfolgend weiter diskutierte Tatsache hin, daß die Xenon-Physisorption auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche verstärkt ist.*

Die Spektren für die xenonbedeckte O/Pt(111)-(2x2)-Oberfläche (Abb. 3.15 rechts, dünne Linie) erlauben eine interessante Interpretation. In diesen Spektren ist die Intensität an der Fermi-Energie erhöht und der Vergleich mit den Xe/Pt-Spektren (dicke Linie) legt nahe, daß die Oberflächenresonanz hier bis über die Fermi-Energie verschoben liegt. Der Anstieg der Intensität zur Fermi-Energie hin ist demnach die ansteigende Flanke des Peaks der Oberflächenresonanz, die fast vollständig unbesetzt ist<sup>1</sup>. Auch die Spektren der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche (Abb. 3.15 links) stützen diese Interpretation: Der Abbruch der Intensität bei der Fermi-Energie im Spektrum für  $\vartheta=0^\circ$  ist relativ abrupt und für etwas größere Winkel ist ein Intensitätsanstieg zur Fermi-Energie hin zu erkennen. Die Messungen an den xenonbedeckten Oberflächen weisen jedoch sehr viel deutlicher auf die Aufwärtsverschiebung der Oberflächenresonanz durch die Adsorption von Sauerstoff hin.

<sup>1</sup> Eine derartige Verschiebung eines Oberflächenzustands durch die Adsorption von 0.25 ML Sauerstoff wurde bereits von Passek (1993) für Ni(111) gemessen.

Die Aufwärtsverschiebung und die damit verbundene Entleerung des Oberflächenzustands sollte zu einer Verringerung der asymptotischen Ladungsdichte vor der Oberfläche und somit wie oben angedeutet zu einer verstärkten Physisorption führen. Dies wurde in zwei weiteren Experimenten überprüft.

Zum einen zeigt die **Xenon-Thermodesorption** von der sauerstoffbedeckten Oberfläche eine Verschiebung der Desorption zu höheren Temperaturen (Abb. 3.17 links). Das Maximum der Xe-Desorptionsrate verschiebt sich dabei von 111.5 auf 123.5 K, d.h. auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche besitzt Xenon eine größere Bindungsenergie. Die Aufnahme der TDS-Spektren mit einer Heizrate von 3 K/s erfolgte unmittelbar nach einer Xenondosierung von 10 L bei einer Proben temperatur von 99 K.



**Abb. 3.17 Xenon-Physorption auf der sauberen sowie sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche**

Die TDS-Spektren (links) zeigen eine Verschiebung der Desorption zu höheren Temperaturen auf der sauerstoffbedeckten im Vergleich zur sauberen Pt(111)-Oberfläche. Mittels ARUPS wurde temperaturabhängig der Xenondruck gemessen, der zu jeweils gleichen Bedeckungen von Xenon führt (rechts). Auch hieraus ersieht man eine verstärkte Physisorption auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche (Xenon-Druck: Unkorrigierte Ablesewerte). Genauere Meßdaten von Kern (1986) für die Physisorption einer Monolage Xe auf Pt(111) sind als durchgezogene Linie eingetragen. Die vermutlich mit einem Offset behaftete Temperatur wurde nach diesen Daten um 10K nach unten korrigiert.

Zum zweiten wurde mittels **ARUPS-Messungen** die Xenonbedeckung untersucht, die sich auf der Pt(111)- sowie der O/Pt(111)-Oberfläche druck- und temperaturabhängig einstellt. Für unterschiedliche Physisorptionspotentiale dieser Oberflächen sollten sich verschiedene Xenonbedeckungen in Abhängigkeit von diesen Parametern ergeben. Xenon läßt sich auf der Oberfläche durch die von den 5p-Niveaus abgeleiteten Bänder in den Spektren nachweisen. Diese erscheinen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei Energien von etwa -6 eV ( $5p_{1/2}$ ) bzw. -5 eV ( $5p_{3/2}$ ). NeI-Spektren ( $h\nu=16.85 \text{ eV}$ ) von  $\bar{\Gamma}$  wurden für Photoneneinfallswinkel von  $50^\circ$  gemessen und jeweils die integrierte Peakintensität bei -6 eV ausgewertet. Das Verhältnis dieser Intensität zu der entsprechenden Intensität eines d-Band-Übergangs des Platins bei -1.7 eV ist eine Funktion der Xenonbedeckung.



Dieses Intensitätsverhältnis wurde für die bei verschiedenen Drücken und Temperaturen aufgenommenen Spektren ermittelt. Anschließend wurden die Drücke für jeweils gleiche Temperaturen auf eine festgelegte Bedeckung interpoliert. Die gewählte Bedeckung entspricht dabei gleichen Intensitäten der ausgewerteten Xenon- bzw. Platin-Peaks<sup>1</sup>. Das Ergebnis sind die in Abb. 3.17 rechts dargestellten Daten. Aufgetragen sind die für die festgelegte Bedeckung interpolierten Xenondrücke für die Pt(111)- sowie die O/Pt(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Vergleich zeigt, daß im Fall der sauerstoffbedeckten Oberfläche ein um etwa zwei Größenordnungen geringerer Druck ausreicht, um die gleiche Bedeckung zu erzielen. Aus der Anpassung von Geraden an die Daten dieses Arrheniusdiagramms läßt sich die Physisorptionswärme gemäß  $q = -k_B \cdot [d(\ln p)/d(1/T)]$  abschätzen. Dies ergibt  $q_{Pt}=439$  meV für die Physisorption auf Pt(111). Für O/Pt(111) vergrößert sich dieser Wert erwartungsgemäß auf  $q_{O/Pt}=474$  meV. Eine genauere Messung von Kern (1986) mittels elastischer Heliumstreuung liefert demgegenüber einen niedrigeren Wert von 311 meV für die Physisorption einer Monolage Xenon auf Pt(111). Die Abweichung ist vermutlich auf einen systematischen Fehler durch das als "Maß" für die Xenonbedeckung verwendete Verhältnis der ARUPS-Intensitäten zurückzuführen.

Zusammenfassend bestätigen die Untersuchungen am System O/Pt(111) den dominierenden Einfluß von besetzten elektronischen Oberflächenzuständen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone auf die Physisorptionseigenschaften von Metallen. Die außergewöhnlich starke Physisorption auf Pd(111) im Vergleich zu Ni(111) und Pt(111) läßt sich damit erklären, daß der in der sp-Bandlücke liegende Oberflächenzustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt allein auf Pd(111) unbesetzt ist. Der entsprechende besetzte Oberflächenzustand auf Pt(111) konnte mittels ARUPS-Messungen nachgewiesen werden. Aufgrund der bei Platin möglichen Wechselwirkung mit Volumenzuständen handelt es sich dabei genaugenommen um eine Oberflächenresonanz. Die Adsorption von 0.25 ML Sauerstoff verschiebt diese Resonanz bis über die Fermi-Energie. Die damit verbundene Entleerung der Resonanz gab ein Instrument an die Hand, beispielhaft den Einfluß dieses Zustands auf die Physisorptionseigenschaften von Pt(111) zu überprüfen. TDS-Messungen zur Desorption von Xenon ergaben erwartungsgemäß eine erhöhte Physisorptionsenergie auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche. Übereinstimmend wurde mittels vergleichender ARUPS-Messungen der druck- und temperaturabhängigen Xenonbedeckung die verstärkte Physisorption auf der O/Pt(111)-Oberfläche nachgewiesen.

### 3.3.3 Ausblick: Promotierung katalytischer Reaktionen

Katalytische Reaktionen sind von großer Bedeutung in der chemischen Technologie, da ein Großteil der Basis-Chemikalien heute unter Einsatz von Katalysatoren hergestellt wird [Christmann (1991)].

In der **heterogenen Katalyse** liegen Reaktionspartner und Katalysator in verschiedenen Phasen vor. Ein häufiger Fall hierbei sind Reaktionspartner aus der Gasphase, die an einer Festkörperoberfläche reagieren. Für die an der Oberfläche adsorbierten Reaktionspartner

<sup>1</sup> Dies entspricht vermutlich einer Bedeckung im Submonolagenbereich. Das Intensitätsverhältnis liegt deutlich unter dem, das bei Sättigung des Xenonpeaks für höhere Drücke beobachtet wurde.

wird die Wahrscheinlichkeit für Kollision und Reaktion durch die *räumliche Eingrenzung auf die zweidimensionale Oberfläche* beträchtlich erhöht [Zallen (1983)]. Wichtig ist jedoch auch die *Herabsetzung der Aktivierungsenergie* einer gewünschten Reaktion durch den Katalysator, der nach Desorption der Reaktionsprodukte unverändert verbleibt.

Als **Promotierung** bezeichnet man die *Steigerung der Reaktivität von Katalysatoren durch chemische Additive*. Auch die *Selektivität* läßt sich durch diese sogenannten Promotoren beeinflussen, so daß im Idealfall nur ein ganz bestimmter von vielen möglichen Reaktionswegen bevorzugt wird. Die teilweise beträchtliche Wirkung der Promotoren macht deren Verwendung bei der industriellen Produktion in vielen Fällen unabdingbar. Die Auswahl geeigneter Promotoren geschieht derzeit empirisch und erfordert großen Aufwand. Daher ist das mikroskopische Verständnis der Promotierung ein dringliches Ziel der modernen Oberflächenphysik.

Oftmals ist die Dissoziation der Edukte der ratenbestimmende Schritt, so z.B. die Dissoziation von Stickstoff auf Eisen bei der Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch ( $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ) [Ertl (1980)]. Dies liegt in diesem Fall daran, daß im Mittel nur etwa eines von  $10^6$  auftreffenden Stickstoffmolekülen an der Oberfläche haften bleibt und die nachfolgende Dissoziation aktiviert ist. Jeder Ansatz zur wesentlichen Erhöhung der Reaktionsrate muß daher an dieser Stelle des Reaktionswegs angreifen.

Einen Zugang bieten sogenannte lokale Promotierungsmechanismen, beruhend auf der lokalen Wechselwirkung zwischen Promotor und zu dissoziierendem Molekül. Häufige Promotoren sind Alkalimetalle, während elektronegative Elemente als inhibierend bekannt sind [Christmann (1991)]. Beispielsweise läßt sich die promotierende Wirkung eines Alkalimetalls auf die Dissoziation eines benachbarten CO-Moleküls durch einen Ladungstransfer in das C-O-antibindende  $2\pi^*$ -Orbital erklären ("enhanced backdonation"). Mit lokalen Mechanismen läßt sich jedoch nicht die oft beträchtliche Wirkung sehr kleiner Konzentrationen von Additiven verstehen [Feibelman (1985)].

Ein nichtlokaler Mechanismus beruht z.B. auf der adsorbat-induzierten Austrittsarbeitänderung. Alkalimetalle verringern in der Regel bereits für Bedeckungen im Submonolagenbereich die Austrittsarbeit von Metallen um einige eV. Damit können verstärkt Elektronen an der Fermi-Energie aus dem Substrat in antibindende Orbitale des Moleküls tunneln ("harpooning").

Beide Modelle versagen bei der Anwendung auf die Dissoziation von Wasserstoff, hier können Alkalimetalle inhibierend, elektronegative Additive dagegen promotierend wirken [Resch (1993)].

*Die bislang existierenden Modelle über die der Promotierung zugrunde liegenden Mechanismen sind nicht imstande, die Vielzahl der beobachteten Promotierungseffekte widerspruchsfrei zu erklären.*

Offensichtlich sind mit diesen Modellen noch nicht genügend Parameter berücksichtigt. In Kap. 3.3.1 wurde der Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur und den Physisorptionseigenschaften von Metalloberflächen ausgeführt. Der unmittelbare Einfluß dieser Eigenschaften auf die Kinetik der Dissoziation liefert einen solchen Parameter: Die Existenz und energetische Lage elektronischer Oberflächenzustände. Eine systematische Überprüfung bekannter "Promotierungsrezepte" unter diesem Gesichtspunkt erscheint daher vielversprechend.

## 4. Zusammenfassung

Die Lokalisierung von Elektronen in Oberflächenzuständen auf Metallen steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Durch das Aufwachsen von Natriumfilmen auf der Cu(110)-Oberfläche wurde der Übergang vom Oberflächenzustand zum Quantenschichtzustand verfolgt. Mittels Adsorption von Sauerstoff auf Cu(110) wurde das Verhalten von Oberflächenzuständen bei adsorbat-induzierter Rekonstruktion der Oberfläche untersucht. Ein Vergleich der sauberen mit der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche und von Ni(111) und Pt(111) einerseits mit Pd(111) andererseits zeigte die Bedeutung von Oberflächenzuständen für das Physisorptionspotential an Metallen. Dabei gelang der Nachweis eines bisher nicht bekannten Oberflächenzustandes auf Pt(111).

Am System Na/Cu(110) wurde die Modifizierung von sp-artigen Oberflächenzuständen in der projizierten Bandlücke um den  $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone untersucht.

Auf der sauberen Cu(110)-Oberfläche sind diese Zustände senkrecht zur Oberfläche in einem Bereich von einigen Ångström lokalisiert und deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit nimmt in den Festkörper sowie ins Vakuum exponentiell ab. Die Zustände besitzen bei  $\bar{Y}$  Energien von -0.43 eV (S1) bzw. 1.9 eV (S2) relativ zur Fermi-Energie.

Durch die Adsorption von Natriumfilmen mit einer Dicke von bis zu nominell 26 Monolagen ließ sich die Ausdehnung der Zustände senkrecht zur Oberfläche variieren. Mittels winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARUPS) und Inverser Photoemissionsspektroskopie (ARIPE) wurde der Übergang von den an der Oberfläche lokalisierten Oberflächenzuständen zu den im Natriumfilm lokalisierten Quantenschichtzuständen beobachtet. Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) lieferten zusätzlich Information über die geometrische Struktur und das Wachstum der Filme.

Im Submonolagenbereich wächst das bei einer Proben temperatur unter 200 K aufgedampfte Natrium als Gittergas mit abstoßender Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung auf. Bei Abschluß einer Monolage bildet sich eine quasihexagonale Kompressionsstruktur. Mit zunehmender Bedeckung werden die Oberflächenzustände der sauberen Oberfläche energetisch kontinuierlich nach unten verschoben.

Bei Abschluß einer Monolage erscheint ein dritter Zustand S3 mit einer Energie von 3.4 eV in der projizierten Bandlücke. Die energetische Verschiebung und das Auftreten eines neuen Zustands an der oberen Bandkante läßt sich qualitativ bereits in einem einfachen Modell verstehen. In diesem Modell wird die zunehmende Bedeckung durch eine Verbreiterung eines "Potentialkastens" beschrieben. Die Verschiebung der Zustände setzt sich für Bedeckungen zwischen einer und zwei Monolagen fort. In diesem Bereich könnte die "Verschiebung" auch durch einen Intensitätswechsel zwischen den für eine bzw. zwei Monolagen charakteristischen Zuständen erklärt werden. Letztere Interpretation bedeutet ein Aufwachsen der zweiten Lage in Form von ausgedehnten Inseln.

Bei noch größeren Bedeckungen kommt es zur Ausbildung von Quantenschichtzuständen, die bei Variation der Bedeckung keine energetische Verschiebung zeigen. Vielmehr durchlaufen diese Zustände Intensitätsmaxima für bestimmte Bedeckungen. Mit einer Inselbildung, die auch durch LEED-Untersuchungen gestützt wird, läßt sich dieses

Verhalten zwanglos erklären: In der Messung kommt es zu einer Überlagerung von Quantenschichtzuständen, die jeweils für bestimmte Schichtdicken charakteristisch sind. Die Intensität der einzelnen Zustände wird durch den Oberflächenanteil der jeweiligen Dicke bestimmt. An dem hier untersuchten System zeigte sich, daß für das Auftreten von Quantenschichtzuständen keine atomar glatte Schicht vorausgesetzt ist. Das Verhalten der Zustände liefert vielmehr Information über das Wachstum des Films.

Am System O/Cu(110) wurde die Möglichkeit einer adsorbatinduzierten eindimensionalen Lokalisierung der sp-artigen Oberflächenzustände auf Cu(110) am  $\bar{X}$ - sowie  $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone untersucht.

Mittels ARUPS und ARIPE wurden die Energien sowie die Dispersionen dieser Zustände in zwei zueinander senkrechten Richtungen gemessen. Auf der sauberen Oberfläche dispergieren die Zustände um  $\bar{X}$  anisotrop, während die Zustände um  $\bar{Y}$  eine isotrope Dispersion aufweisen. Dieses Verhalten läßt sich in einem LCAO-Modell verstehen, bei dem die Oberflächenzustände durch Linearkombinationen atomarer Orbitale dargestellt werden.

Die Sauerstoffadsorption bei 370 K Proben temperatur führt zu einer (2x1)-Rekonstruktion der Oberfläche. Dabei entstehen quasi-eindimensionale Cu-O-Ketten mit einem gegenseitigen Abstand von 5.11 Å. Das veränderte Oberflächenpotential führt zu energetischen Verschiebungen der Zustände. Außerdem ändern sich die Dispersionen zum Teil beträchtlich. Bei einer eindimensionalen Lokalisierung von Zuständen längs der Cu-O-Ketten sollte die Dispersion senkrecht dazu verschwinden. Dies wurde für die Zustände um  $\bar{Y}$  überprüft. Es wurde eine Abnahme, aber kein Verschwinden der Dispersion gefunden. Offensichtlich ist der Kettenabstand mit 5.11 Å noch nicht groß genug, um einen Überlapp der Wellenfunktionen zu verhindern oder es kommt eine Wechselwirkung über Vermittlung des Substrats zustande. Der Vergleich mit einer rekonstruierten, eindimensional fehlgeordneten H/Ni(110)-Oberfläche legt die folgende Interpretation nahe: Eindimensionale Lokalisierung auf Metalloberflächen ist möglicherweise nur durch Fehlordnung, also über Anderson-Lokalisierung zu erreichen.

Am System O/Pt(111) wurde der Einfluß von elektronischen Oberflächenzuständen auf das Physisorptionspotential an Metallen untersucht.

Die Eigenschaften des Physisorptionspotentials spielen eine wichtige Rolle für den Ablauf chemischer Reaktionen an Oberflächen. So beeinflusst das Physisorptionspotential die kinetischen Parameter der dissoziativen Adsorption, welche in vielen Fällen den ratenbestimmenden Schritt katalytischer Reaktionen an Oberflächen darstellt. Daraus ergibt sich die Bedeutung des Physisorptionspotentials für die Reaktivität einer Katalysatoroberfläche.

Bei der dissoziativen Adsorption wird ein an der Oberfläche physisorbiertes Molekül dissoziiert und seine Komponenten chemisorbiert. Dafür ist in der Regel eine Aktivierungsenergie notwendig, deren Größe vom Verlauf des Physisorptionspotentials abhängt. Der anziehende Anteil des Physisorptionspotentials wird durch die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Physisorbat und Oberfläche verursacht. Der abstoßende Anteil resultiert aus dem Pauli-Prinzip und hängt von der Reichweite der asymptotischen Ladungsdichte vor der Oberfläche ab. Eine weit aus der Oberfläche ragende Ladungsdichte führt zu einem Physisorptionsminimum relativ weit vor der Oberfläche und einer damit verbundenen hohen Aktivierungsenergie für die Dissoziation.



Aus früheren Experimenten geht eine außergewöhnlich starke Physisorption bestimmter Adsorbate an der fcc(111)-Oberfläche von Palladium im Vergleich zu den entsprechenden Flächen der elektronisch und strukturell ähnlichen Metalle Nickel und Platin hervor. Ausgehend von dieser "Palladium-Anomalie" wurde der Frage nachgegangen, welche elektronischen Zustände die asymptotische Ladungsdichte vor der Oberfläche bestimmen und ob die bekannten Bandstrukturen von Metallen Rückschlüsse auf das Physisorptionsverhalten zulassen.

Nach einer von Tersoff und Hamann angegebenen Theorie der Rastertunnelmikroskopie sind es vor allem die sp-artigen Zustände am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone knapp unter der Fermi-Energie, die zur asymptotischen Ladungsdichte beitragen. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien wurden zunächst die Volumenbandstrukturen von Nickel, Palladium und Platin verglichen. Lediglich bei Palladium kreuzt ein sp-artiges Band bei  $\bar{\Gamma}$  die Fermi-Energie. Dieses Band sollte besonders zur asymptotischen Ladungsdichte beitragen und damit zu geringen Physisorptionsenthalpien auf Palladium führen. Dieser Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen läßt sich ausräumen, wenn man elektronische Oberflächenzustände mitberücksichtigt. Ni(111), Pd(111) und Pt(111) besitzen Oberflächenzustände in einer projizierten sp-Bandlücke bei  $\bar{\Gamma}$ . Lediglich für Palladium liegt dieser Zustand über der Fermi-Energie und trägt daher nicht zur Ladungsdichte bei. Die außergewöhnlich starke Physisorption auf Pd(111) im Vergleich zu Ni(111) und Pt(111) läßt sich damit erklären, daß auf den letztgenannten Oberflächen die besetzten Oberflächenzustände wesentlich zur Ladungsdichte weit vor der Oberfläche beitragen.

Über die Existenz eines besetzten Oberflächenzustands bei  $\bar{\Gamma}$  auf Pt(111) wurde bisher nicht veröffentlicht. In einer ARUPS-Untersuchung ließ sich dieser Zustand bei einer Energie von -0.4 eV nachweisen. Die Adsorption von 0.25 Monolagen Sauerstoff in einer (2x2)-Überstruktur verschiebt den Oberflächenzustand zu höheren Energien. Die damit verbundene Entleerung des Zustands gab ein Instrument an die Hand, den Einfluß dieses Zustands auf die Physisorptionseigenschaften von Pt(111) zu überprüfen. Dazu wurden vergleichende Messungen zur Physisorption von Xenon auf der sauberen sowie der sauerstoffbedeckten Oberfläche durchgeführt. Die TDS-Messung von der sauerstoffbedeckten Oberfläche zeigt eine Verschiebung des Desorptionsspeaks zu höheren Temperaturen. Dies bedeutet erwartungsgemäß eine größere Physisorptionsenergie auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche. Mittels ARUPS wurden die Xenonbedeckungen der Oberflächen in Abhängigkeit von Temperatur und Xenondruck gemessen. Auch diese Messungen bestätigen die verstärkte Physisorption durch die adsorbatinduzierte Verschiebung des Oberflächenzustands. Im Ausblick wird die Relevanz für das Verständnis katalytischer Reaktionen an Metalloberflächen skizziert.



## 5. Literaturverzeichnis

- Anderson (1958) P. W. ANDERSON, *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*, Phys. Rev. 109 (1958), pp. 1492-1505
- Bartynski (1985)a R. A. BARTYNSKI AND T. GUSTAFSSON, *Abschätzung von Zustandsenergien in [Smith (1985)]*, 1985
- Bartynski (1985)b R. A. BARTYNSKI, T. GUSTAFSSON, AND PAUL SOVEN, *Observation of an unoccupied surface state on Cu(110) by inverse photoemission*, Phys. Rev. B 31 (1985), pp. 4745-4750
- Bertel (1994) E. BERTEL, *Symmetry of surface states*, Phys. Rev. B 50 (1994), pp. 4925-4928
- Besenbacher (1993) F. BESENBACHER AND JENS K. NØRSKOV, *Oxygen Chemisorption On Metal Surfaces: General Trends For Cu, Ni and Ag*, Prog. Surf. Sci. 44 (1993), pp. 5-66
- Bischler (1993) U. BISCHLER AND E. BERTEL, *One-Dimensional Surface States (Chain States) on a Metal Surface: H on Ni(110)*, Phys. Rev. Lett. 71 (1993), pp. 2296-2299
- Christmann (1991) K. CHRISTMANN, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer-Verlag New York, 1991
- Crljen (1981) Z. CRLJEN AND B. GUMHALTER, *Model Hamiltonian For Adatom-Substrate Polarization Interaction*, Phys. Lett. 85 A (1981), pp. 48-50
- Crommie (1993) M. F. CROMMIE, C. P. LUTZ, AND D. M. EIGLER, *Nature* 363 (1993), pp. 524-527
- Dempsey (1977) D. G. DEMPSEY AND LEONARD KLEINMAN, *Extended-Hückel study of the (111), (100), and (110) surfaces of copper*, Phys. Rev. B 16 (1977), pp. 5356-5366
- Di (1991) W. DI, K. E. SMITH, AND S. D. KEVAN, *Surface Fermi contours and phonon anomalies on Pt(111)*, Phys. Rev. B 43 (1991), pp. 12062-12065
- DiDio (1984) R. A. DiDIO, D. M. ZEHNER, AND E. W. PLUMMER, *An angle-resolved UPS study of the oxygen-induced reconstruction of Cu(110)*, J. Vac. Sci. Technol. A2(2) (1984), pp. 852-855
- Donath (1993) M. DONATH, F. PASSEK, AND V. DOSE, *Surface State Contribution to the Magnetic Moment of Ni(110)*, Phys. Rev. Lett. 70 (1993), pp. 2802-2805
- Dose (1977) V. DOSE, *VUV Isochromat Spectroscopy*, Appl. Phys. 14 (1977), pp. 117-118
- Dose (1985) V. DOSE, *Momentum-resolved inverse photoemission*, Surf. Sci. Reports 5 (1985), pp. 309-378
- Eberhardt (1983) W. EBERHARDT, S. G. LOUIE, AND E. W. PLUMMER, *Interaction of hydrogen with a Pd(111) surface*, Phys. Rev. B 28 (1983), pp. 465-477
- Echenique (1978) P. M. ECHENIQUE AND J. B. PENDRY, *The existence and detection of Rydberg states at surfaces*, J. Phys. C 11 (1978), pp. 2065-2075
- Erdmann (1982) P. ERDMANN AND P. ZIPF, *Low-voltage, high-current electron gun*, Rev. Sci. Instr. 53 (1982), pp. 225-227

- Ertl (1980) G. ERTL, *Surface Science and Catalysis - Studies on the Mechanism of Ammonia Synthesis: The P. H. Emmett Award Adress*, Catal. Rev. Sci. Eng. 21 (1980), pp. 201-223
- Ertl (1985) G. ERTL UND J. KÜPPERS, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1985
- Eyers (1984) A. EYERS, F. SCHÄFERS, G. SCHÖNHENSE, U. HEINZMANN, H. P. OEPEN, K. HÜNLIICH, J. KIRSCHNER, AND G. BORSTEL, *Characterization of Symmetry Properties of Pt(111) Electron Bands by Means of Angle-, Energy-, and Spin-Resolved Photoemission with Circularly Polarized Synchrotron Radiation*, Phys. Rev. Lett. 52 (1984), pp. 1559-1562
- Falicov (1990) L. M. FALICOV, D. T. PIERCE, S. D. BADER, R. GRONSKY, K. B. HATHAWAY, H. J. HOPSTER, D. N. LAMBETH, S. S. P. PARKIN, G. PRINZ, M. SALAMON, I. K. SCHULLER, AND R. H. VICTORA, *Surface, Interface, and thin-film magnetism*, J. Mater. Res. 5 (1990), pp. 1299-1340
- Feibelman (1985) P. J. FEIBELMAN AND D. R. HAMANN, *Modification Of Transition Metal Electronic Structure By P, S, Cl, And Li Adatoms*, Surf. Sci. 149 (1985), pp. 48-66
- Fischer (1993) R. FISCHER, S. SCHUPPLER, N. FISCHER, TH. FAUSTER, AND W. STEINMANN, *Image States and Local Work Function for Ag/Pd(111)*, Phys. Rev. Lett. 70 (1993), pp. 654-657
- Gerlach (1968) R. L. GERLACH AND T. N. RHODIN, *One-Dimensionally Incoherent Surface Structures*, Surf. Sci. 10 (1968), pp. 446-458
- Glachant (1979) A. GLACHANT AND U. BARDI, *Thermodynamics And Kinetics Of Xe Monolayer Adsorption On Cu(100) By LEED And AES*, Surf. Sci. 87 (1979), pp. 187-202
- Goss Levi (1994) B. GOSS LEVI, *Experiment Reveals A New Type Of Electron System*, Physics Today, June 1994, pp. 21-23
- Heimann (1979) P. HEIMANN, J. HERMANSON, AND H. MIOGA, *Photoemission Observation of a New Surface State Band on Cu(110)*, Surf. Sci. 85 (1979), pp. 263-268
- Himpsel (1978) F. J. HIMPSEL AND D. E. EASTMAN, *Observation of a  $\Lambda_1$ - SYMMETRY SURFACE STATE ON Ni(111)*, Phys. Rev. Lett. 41 (1978), pp. 507-511
- Hörmandinger (1993) G. HÖRMANDINGER, *Thin metallic layers in scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. 296 (1993), pp. 1-8
- Hörmandinger (1994) G. HÖRMANDINGER, *Persönliche Mitteilung* (1994)
- Hoffmann (1988) R. HOFFMANN, *A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces*, Rev. Mod. Phys. 60 (1988), pp. 601-627
- Iwasaki (1985) H. IWASAKI, B. T. JONKER, AND R. L. PARK, *Low-energy-electron transmission through epitaxial films: Cu(001) on Ni(001)*, Phys. Rev. B 32 (1985), pp. 643-654
- Jacob (1986)a W. JACOB, V. DOSE, U. KOLAC, TH. FAUSTER, AND A. GOLDMANN, *Bulk, Surface and Thermal Effects in Inverse Photoemission Spectra from Cu(100), Cu(110) and Cu(111)*, Z. Phys. B 63 (1986), pp. 459-470
- Jacob (1986)b W. JACOB, V. DOSE, AND A. GOLDMANN, *Atomic Adsorption of Oxygen on Cu(111) and Cu(110)*, Appl. Phys. A 41 (1986), pp. 145-150

- Jacobsen (1988) K. W. JACOBSEN AND J. K. NØRSKOV, *Theory of Alkali-Induced Reconstruction of fcc(110) SURFACES*, Phys. Rev. Lett. 60 (1988), pp. 2496-2498
- Jaklevic (1975) R. C. JAKLEVIC, AND JOHN LAMBE, *Experimental study of quantum size effects in thin metal films by electron tunneling*, Phys. Rev. B 12 (1975), pp. 4146-4160
- Jałochowski (1992) M. JAŁOCHOWSKI, H. KNOPPE, G. LILIENKAMP, AND E. BAUER, *Photoemission from ultrathin metallic films: Quantum size effect, electron scattering, and film structure*, Phys. Rev. B 46 (1992), pp. 4693-4701
- Jensen (1990) F. JENSEN, F. BESENBACHER, E. LÆSGAARD, AND I. STENSGAARD, *Surface reconstruction of Cu(110) induced by oxygen chemisorption*, Phys. Rev. B 41 (1990), pp. 10233-10236
- Kern (1986) K. KERN, R. DAVID, R. L. PALMER, AND G. COMSA, *Thermodynamic Measurements Of Xe-Adsorption On Pt(111)*, Surf. Sci. Lett. 175 (1986), pp. L669-L674
- Kevan (1985) S. D. KEVAN, N. G. STOFFEL, AND N. V. SMITH, *Surface states on low-Miller-index copper surfaces*, Phys. Rev. B 31 (1985), pp. 3348-3355
- Kevan (1987) S. D. KEVAN AND R. H. GAYLORD, *High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces*, Phys. Rev. B 36 (1987), pp. 5809-5818
- King (1975) D. A. KING, *Thermal Desorption from Metal Surfaces: A Review*, Surf. Sci. 47 (1975), pp. 384-402
- Kubby (1992) J. A. KUBBY AND W. J. GREENE, *Electron Interferometry at a Metal-Semiconductor Interface*, Phys. Rev. Lett. 68 (1992), pp. 329-332
- Landau (1947) L. D. LANDAU UND E. M. LIFSCHITZ, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band III - Quantenmechanik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1988
- Lau (1978) K. H. LAU AND W. KOHN, *Indirect Long-Range Oscillatory Interaction Between Adsorbed Atoms*, Surf. Sci. 75 (1978), pp. 69-85
- Leschik (1984) G. LESCHIK, R. COURTHS, H. WERN, S. HÜFNER, H. ECKARDT, AND J. NOFFKE, *Band Structure Of Platinum From Angle Resolved Photoemission Experiments*, Solid State Commun. 52 (1984), pp. 221-225
- Lindgren (1988)a S. Å. LINDGREN AND L. WALLDÉN, *Electron-Energy-Band Determination by Photoemission from Overlayer States*, Phys. Rev. Lett. 61 (1988), pp. 2894-2897
- Lindgren (1988)b S. Å. LINDGREN AND L. WALLDÉN, *Bound-state resonances for electrons in thin overlayers on a metal*, Phys. Rev. B 38 (1988), pp. 10044-10046
- Lindgren (1989) S. Å. LINDGREN AND L. WALLDÉN, *Overlayer States*, Surf. Sci. 211/212 (1989), pp. 394-403
- Lovric (1988) D. LOVRIC AND B. GUMHALTER, *Electronic spectral properties of surfaces and adsorbates and atom-adsorbate van der Waals interactions*, Phys. Rev. B 38 (1988), pp. 10323-10334
- Luttinger(1963) J. M. LUTTINGER, *An Exactly Soluble Model of a Many-Fermion System*, J. Math. Phys. 4 (1963), pp. 1154-1162
- McRae (1981) E. G. MCRAE AND M. L. KANE, *Calculations On The Effect Of The Surface Potential Barrier In LEED*, Surf. Sci. 108 (1981), pp. 435-445

- Memmel (1990) N. MEMMEL, *Chemisorption geordneter Adsorbate auf Metalloberflächen - eine Inverse-Photoemissions-Studie*, Dissertation, Universität Bayreuth (1990)
- Memmel (1991) N. MEMMEL, G. RANGELOV, E. BERTEL, AND V. DOSE, *Modification of surface states by alkali-metal adsorption and surface reconstruction: An inverse-photoemission study of Na/Ni(110)*, Phys. Rev. B 43 (1991), pp. 6938-6945
- Menzel (1994) D. MENZEL, *Persönliche Mitteilung* (1994)
- Mills (1980) K. A. MILLS, R. F. DAVIS, S. D. KEVAN, G. THORNTON, AND D. A. SHIRLEY, *Angle-resolved photoemission determination of  $\Lambda$  - line valence bands in Pt and Au using synchrotron radiation*, Phys. Rev. B 22 (1980), pp. 581-592
- Moruzzi (1978) V. L. MORUZZI, J. F. JANAK, AND A. R. WILLIAMS, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, New York, 1978
- Mott (1949) N. F. MOTT, *The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals*, Proc. Phys. Soc. A 62 (1949), pp. 416-422
- Mueller (1989) M. A. MUELLER, A. SAMSAVAR, T. MILLER, AND T.-C. CHIANG, *Probing interfacial properties with Bloch electrons: Ag on Cu(111)*, Phys. Rev. B 40 (1989), pp. 5845-5848
- Nielsen (1991) L. P. NIELSEN, F. BESENBACHER, E. LÆSGAARD, AND I. STENSGAARD, *Nucleation and growth of a H-induced reconstruction of Ni(110)*, Phys. Rev. B 44 (1991), pp. 13156-13159
- Noffke (1988) J. NOFFKE, *Persönliche Mitteilung*, 1988
- Nordlander (1986) P. NORDLANDER, C. HOLMBERG, AND J. HARRIS, *Physisorption Interaction Of  $H_2$  With Simple Metal*, Surf. Sci. Lett. 175 (1986), pp. L753-L758
- Ortega (1993) J. E. ORTEGA, F. J. HIMPSEL, G. J. MANKEY, AND R. F. WILLIS, *Quantum-well states and magnetic coupling between ferromagnets through a noble-metal layer*, Phys. Rev. B 47 (1993), pp. 1540-1552
- Papaconstantopoulos (1986) D. A. PAPACONSTANTOPOULOS, *Handbook of the band structure of elemental solids*, Plenum Press, New York, 1986
- Passek (1993) F. PASSEK AND M. DONATH, *Magnetic Surface State Becomes Nonmagnetic by Oxygen Adsorption*, Phys. Rev. Lett. 71 (1993), pp. 2122-2125
- Peierls (1955) R. F. PEIERLS, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1955
- Pendry (1975) J. B. PENDRY AND S. J. GURMAN, *Theory of surface states: General criteria for their existence*, Surf. Sci. 49 (1975), pp. 87-105
- Plummer (1982) E. W. PLUMMER AND W. EBERHARDT, *Angle-resolved photoemission as a tool for the study of surfaces*, Adv. Chem. Phys. 49 (1982), pp. 533-656
- Redhead (1962) P. A. REDHEAD, *Thermal Desorption of Gases*, Vacuum 12 (1962), pp. 203-211
- Redinger (1991) J. REDINGER, P. WEINBERGER, H. ERSCHBAUMER, R. PODLOUCKY, C. L. FU, AND A. J. FREEMAN, *Inverse-photoemission spectra and electronic structure of the Cu(110) surface*, Phys. Rev. B 44 (1991), pp. 8288-8293
- Reihl (1985) B. REIHL AND K. H. FRANK, *Unoccupied electronic surface states on Cu(110)*, Phys. Rev. B 31 (1985), pp. 8282-8284

- Rendulic (1989) K. D. RENDULIC, G. ANGER, AND A. WINKLER, *Wide Range Nozzle Beam Adsorption Data For The Systems  $H_2$  /Nickel And  $H_2$  /Pd(100)*, Surf. Sci. 208 (1989), pp. 404-424
- Resch (1993) C. RESCH, V. ZHUKOV, A. LUGSTEIN, H.F. BERGER, A. WINKLER AND K. D. RENDULIC, *Dynamics of hydrogen adsorption on promotor- and inhibitor-modified nickel surfaces*, Chem. Phys. 177 (1993), pp. 421-431
- Sandl (1993) P. SANDL, *Adsorbatinduzierte Veränderung von Oberflächenzuständen und Rekonstruktion an Metalloberflächen*, Dissertation, Universität Bayreuth (1993)
- Sandl (1994) P. SANDL AND E. BERTEL, *Surface States, local bonding, and surface reconstruction: Na on Cu(110)*, Surf. Sci. Lett. 302 (1994), pp. L325-L330
- Smith (1985) N. V. SMITH, *Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps*, Phys. Rev. B 32 (1985), pp. 3549-3556
- Su (1994) C. SU, D. TANG, AND D. HESKETT, *Two-dimensional unoccupied electronic band structure of clean Cu(110) and (1x2) Na/Cu(110)*, Surf. Sci. 310 (1994), pp. 45-51
- Tang (1993) D. TANG, C. SU, AND D. HESKETT, *The unoccupied electronic structure of Na/Cu(110)*, Surf. Sci. 295 (1993), pp. 427-432
- Tapilin (1994) V. M. TAPILIN, D. Y. ZEMLYANOV, M. Y. SMIRNOV, AND V. V. GORODETSKII, *Angle resolved photoemission study and calculation of the electronic structure of the Pt(111) surface*, Surf. Sci. 310 (1994), pp. 155-162
- Tersoff (1985) J. TERSOFF AND D. R. HAMANN, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B 31 (1985), pp. 805-813
- Tjeng (1990) L. H. TJENG, M. B. J. MEINDERS, AND G. A. SAWATZKY, *Relationship Between Electronic And Atomic Structure Of Clean And Oxygen Covered Copper (110) Surface*, Surf. Sci. 233 (1990), pp. 163-183
- Toombs (1978) G. A. TOOMBS, *Quasi-One-Dimensional Conductors*, Phys. Rep. 40 (1978), pp. 181-240
- Urbach (1992) L. URBACH, K. PERCIVAL, J. HICKS, E. PLUMMER, AND H.-L. DAI, *Resonant surface second-harmonic generation: Surface states on Ag(110)*, Phys. Rev. B 45 (1992), pp. 3769-3772
- Voit (1994) J. VOIT, *Die Luttinger-Flüssigkeit - neue Fragen und ein neues Modellsystem*, Phys. Bl. 50 (1994) Nr. 10, pp. 945-946
- Wandelt (1984) K. WANDELT AND B. GUMHALTER, *Face Specificity Of The Xe/Pd Bond And The S-Resonance Model*, Surf. Sci. 140 (1984), pp. 355-376
- Westhof (1988) J. WESTHOF, *Aufbau und Test einer Apparatur zur winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie und Untersuchung von Temperatureffekten auf der Cu(111)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Universität Kassel (1988)
- Zallen (1983) R. ZALLEN, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1983



# 6. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

## Experiment

Abb. 2.1	Energetische Verhältnisse bei Photoemission (UPS) und Inverser Photoemission (IPE)	5
Tab. 2.1	Verwendete Edelgase und deren wichtigste Strahlungslinien	7
Abb. 2.2	Schematischer Aufbau der Ultrahochvakuum-Apparatur	9
Abb. 2.3	Fotos der Ultrahochvakuum-Apparatur	10

## Na/Cu(110)

Abb. 3.1	Strukturmodell der unrekonstruierten Cu(110)-Oberfläche bei Natriumadsorption im Submonolagenbereich	11
Abb. 3.2	Modellrechnungen für die Energien von Quantenschichtzuständen in einer Natriumschicht	14
Tab. 3.1	Oberflächenzustandsenergien auf der natriumbedeckten Cu(110)-Oberfläche	18
Abb. 3.3	ARUPS- und ARIPE-Spektren von Natriumschichten auf der Cu(110)-Oberfläche	18
Abb. 3.4	Thermodesorptionsspektren der natriumbedeckten Cu(110)-Oberfläche	20
Abb. 3.5	LEED-Bilder der natriumbedeckten Cu(110)-Oberfläche	21
Abb. 3.6	Synthese von ARUPS- und ARIPE-Spektren einer Natriumschicht	23

## O/Cu(110)

Abb. 3.7	Lokalisierungsmechanismen in ausgedehnten Strukturen	27
Abb. 3.8	O/Cu(110)-(2x1)-Rekonstruktion	29
Abb. 3.9	Dispersion und effektive Massen von Oberflächenzuständen auf Cu(110) und O/Cu(110)-(2x1)	31
Abb. 3.10	LCAO-Modell von Oberflächenzuständen auf der Cu(110)-Oberfläche	32
Tab. 3.2	Energien und effektive Massen von Oberflächenzuständen auf Cu(110) und O/Cu(110)-(2x1)	33
Abb. 3.11	STM- und LEED-Bilder von H/Ni(110)-streaky-(1x2) und O/Cu(110)-(2x1)	34

## O/Pt(111)

Abb. 3.12	Modellpotentiale für die dissoziative Adsorption .....	37
Tab. 3.3	"Palladium-Anomalie" bezüglich Wasserstoffdissoziation sowie Xenon-Physisorption .....	38
Abb. 3.13	Vergleich der Bandstrukturen von Ni, Pd und Pt .....	40
Abb. 3.14	LEED-Bilder der sauberen sowie der sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche .....	42
Abb. 3.15	ARUPS-Spektren der sauberen sowie sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche .....	43
Abb. 3.16	Vergleich zwischen Oberflächenzustand auf Cu(110) und Oberflächenresonanz auf Pt(111) .....	45
Abb. 3.17	Xenon-Physisorption auf der sauberen sowie sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche .....	47

## Anhang

Abb. 7.1	Geometrie der (110)- und (111)-Oberfläche des kubisch-flächenzentrierten (fcc) Kristallgitters .....	60
Abb. 7.2	Oberflächenzustände SX1 und SX2 in ARIPE-Spektren von Cu(110) und O/Cu(110)-(2x1) .....	61
Abb. 7.3	Oberflächenzustände SY1 und SY2 in ARUPS- und ARIPE-Spektren von Cu(110) und O/Cu(110)-(2x1) .....	62
Abb. 7.4	ARUPS- und ARIPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im $\overline{\Gamma X}$ -Azimut .....	63
Abb. 7.5	ARUPS- und ARIPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im $\overline{XS}$ -Azimut .....	64
Abb. 7.6	ARUPS-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im $\overline{\Gamma Y}$ -Azimut .....	65
Abb. 7.7	ARUPS- und ARIPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im $\overline{YS}$ -Azimut .....	66
Abb. 7.8	ARUPS-Spektren von Pt(111) im $\overline{\Gamma K}$ -Azimut .....	67
Abb. 7.9	ARIPE-Spektren von Pt(111) und O/Pt(111) .....	68
Abb. 7.10	ARUPS-Spektren von Pt(111) und O/Pt(111)-(2x2) bei Physisorption von Xe .....	68



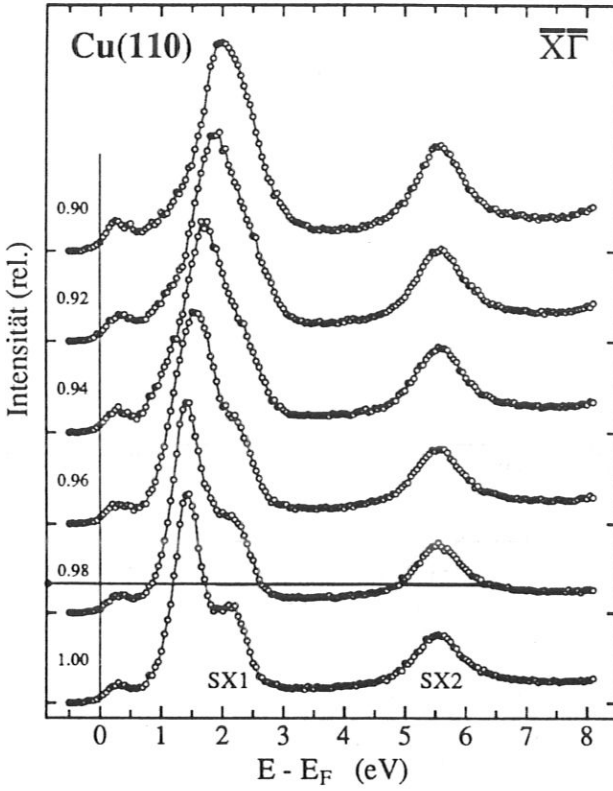
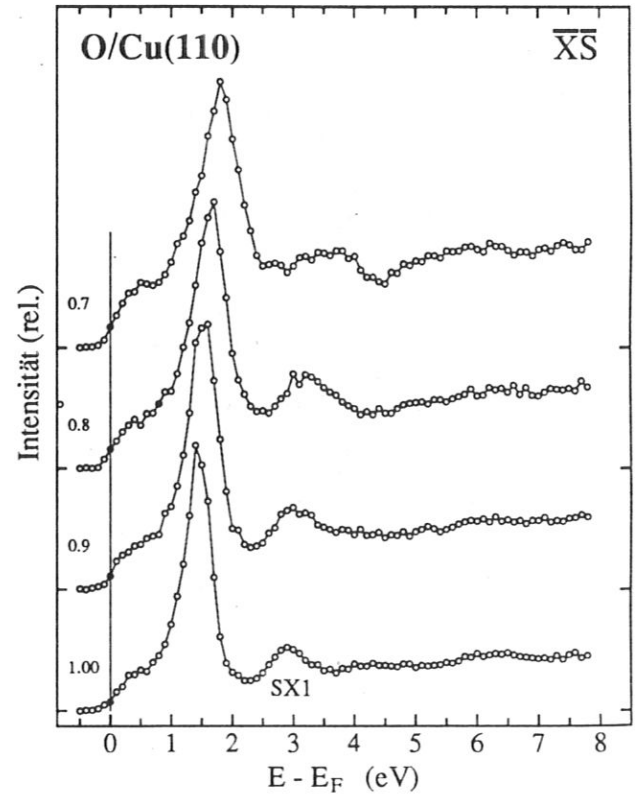
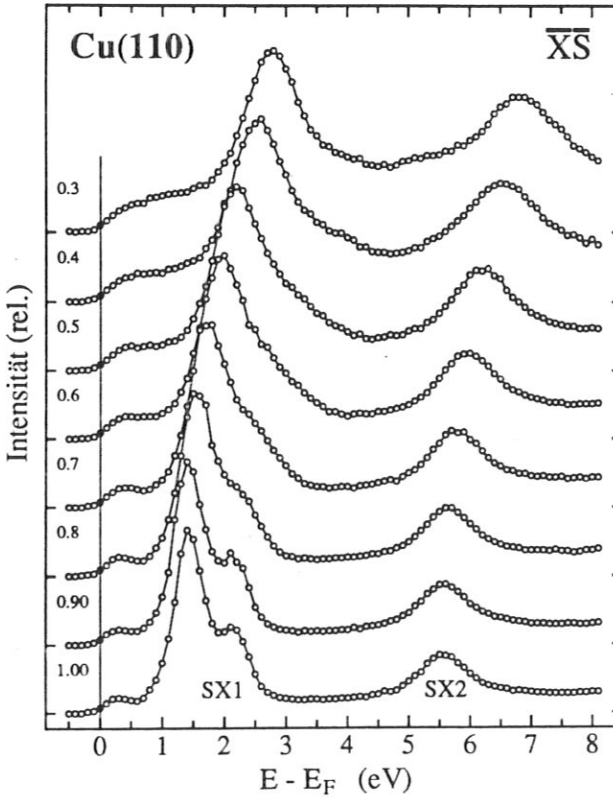


Abb. 7.2

Oberflächenzustände SX1 und SX2  
in ARIPE-Spektren von Cu(110)  
und O/Cu(110)-(2x1)

Die Spektren sind bei konstantem  $k_{\text{par}}$   
längs  $\bar{X}\Gamma$  bzw.  $\bar{X}\bar{S}$  aufgenommen.  
 $k_{\text{par}}$  ist in Einheiten dieser Strecken  
angegeben (1.00 entspricht  $\bar{X}$ ).

Photonenenergie  $h\nu=9.4$  eV  
Photonennachweiswinkel  $\alpha=40^\circ$   
Elektroneneinfallswinkel  $\vartheta \leq 70^\circ$



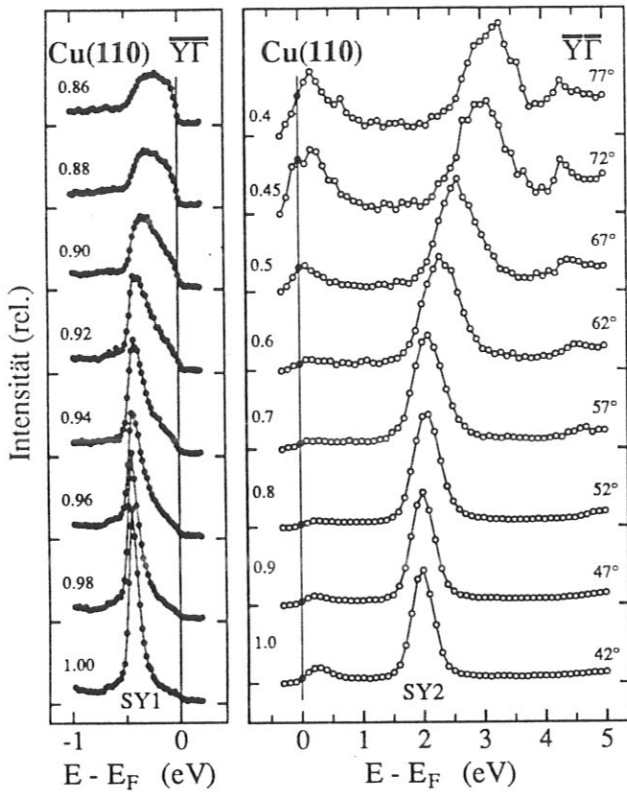


Abb. 7.3

Oberflächenzustände SY1 und SY2  
in ARUPS- und ARIPE-Spektren  
von Cu(110) und O/Cu(110)-(2x1)

Die Spektren sind mit Ausnahme der ARIPE-Spektren für Cu(110)  $\bar{Y}\Gamma$  bei konstantem  $k_{\text{par}}$  längs  $\bar{Y}\Gamma$  bzw.  $\bar{Y}\bar{S}$  aufgenommen.

$k_{\text{par}}$  ist in Einheiten dieser Strecken angegeben (1.00 entspricht  $\bar{Y}$ ).

Die ARIPE-Spektren für Cu(110)  $\bar{Y}\Gamma$  sind bei konstantem Elektroneneinfallswinkel aufgenommen.

ARUPS:

Photonenenergie  $h\nu=16.85$  eV

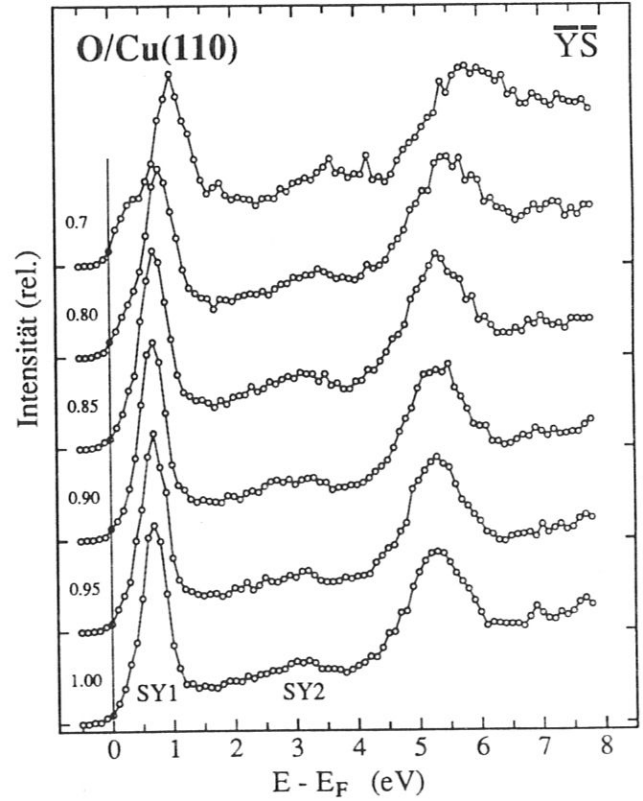
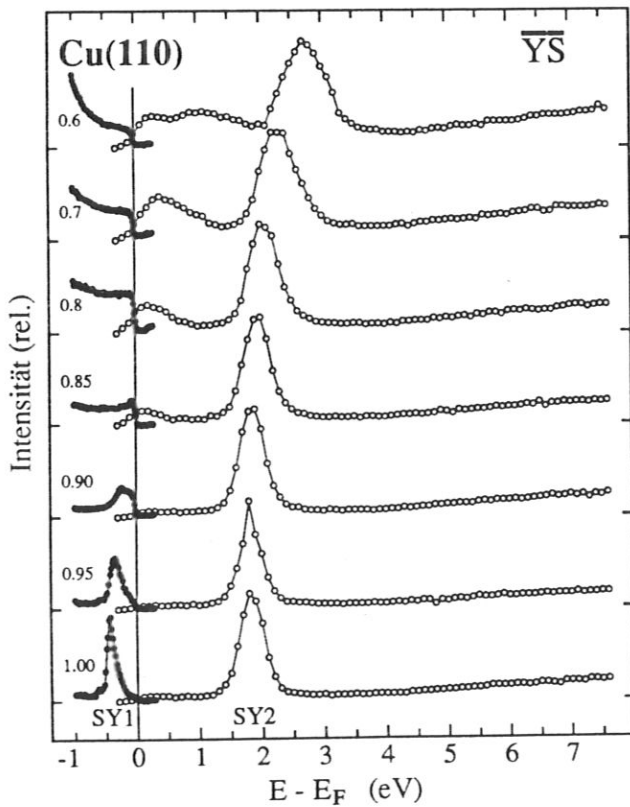
Photonennachweiswinkel  $\alpha=40^\circ$

ARIPE:

Photonenenergie  $h\nu=9.4$  eV

Photonennachweiswinkel  $\alpha=40^\circ$

Elektroneneinfallswinkel  $\vartheta \leq 70^\circ$





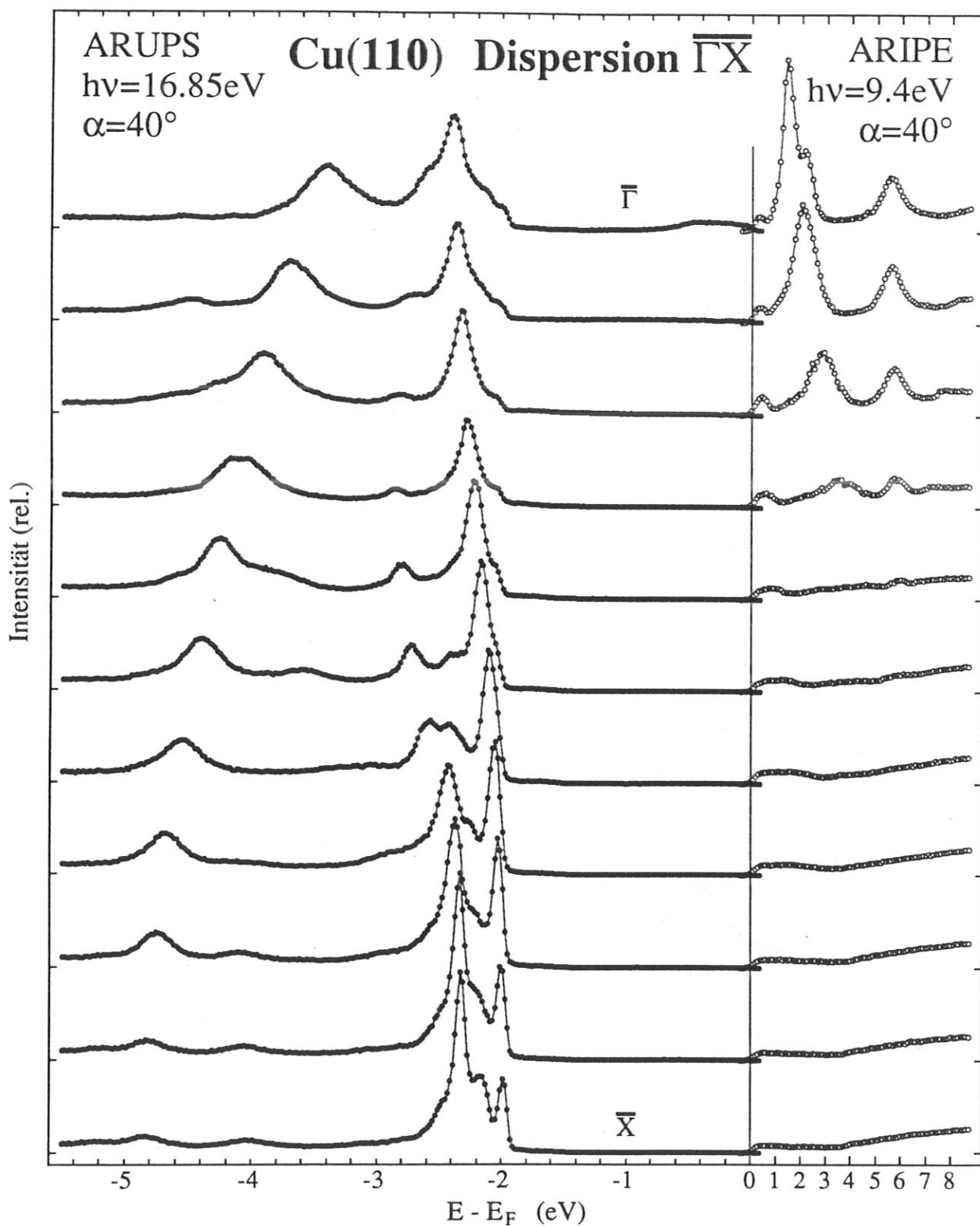


Abb. 7.4 ARUPS- und ARIPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im  $\overline{\Gamma\bar{X}}$ -Azimut  
Die Spektren wurden in äquidistanten Schritten von  $k_{\text{par}}$  aufgenommen.

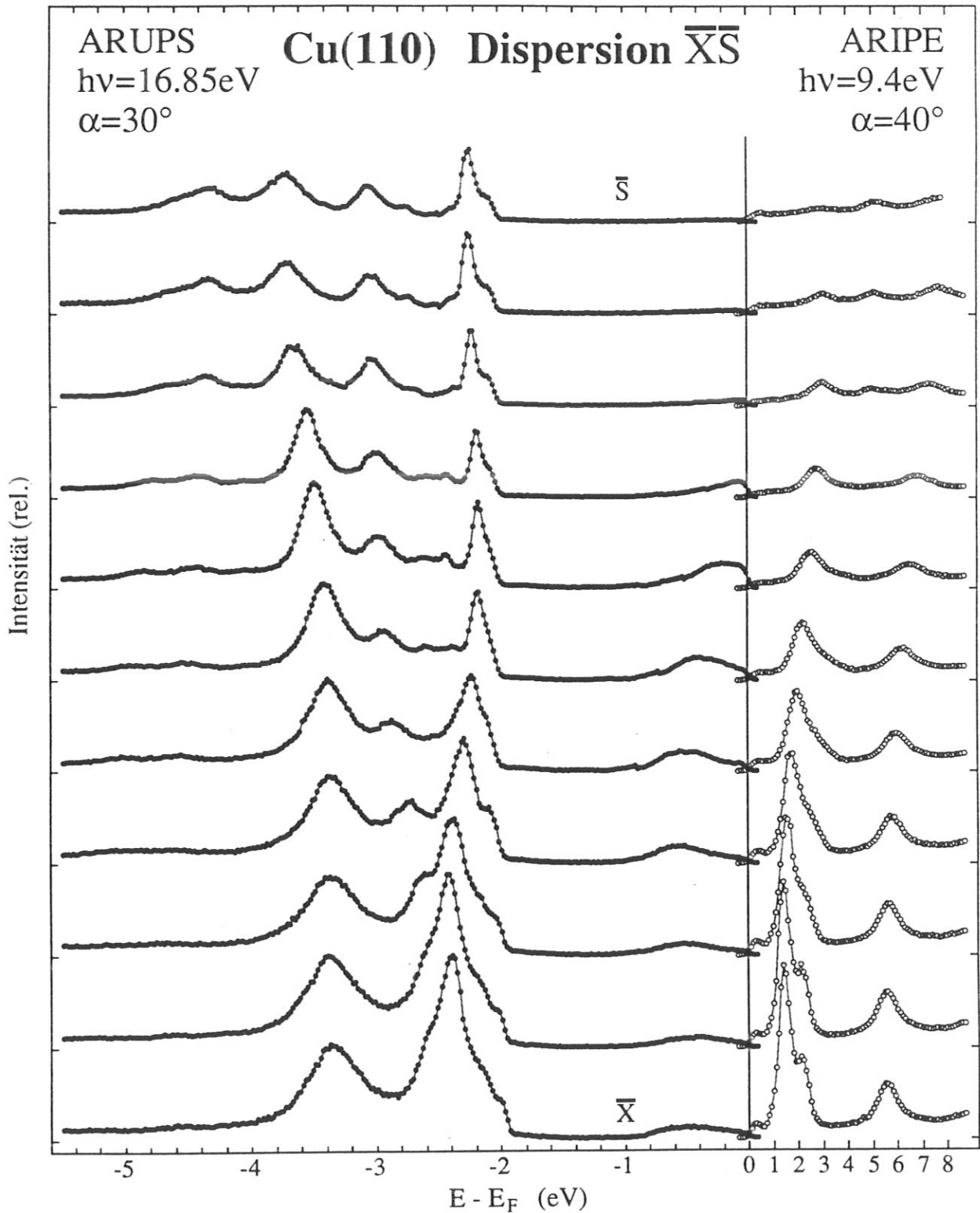


Abb. 7.5 ARUPS- und ARIPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im  $\bar{X}\bar{S}$ -Azimut  
Die Spektren wurden in äquidistanten Schritten von  $k_{\text{par}}$  aufgenommen.

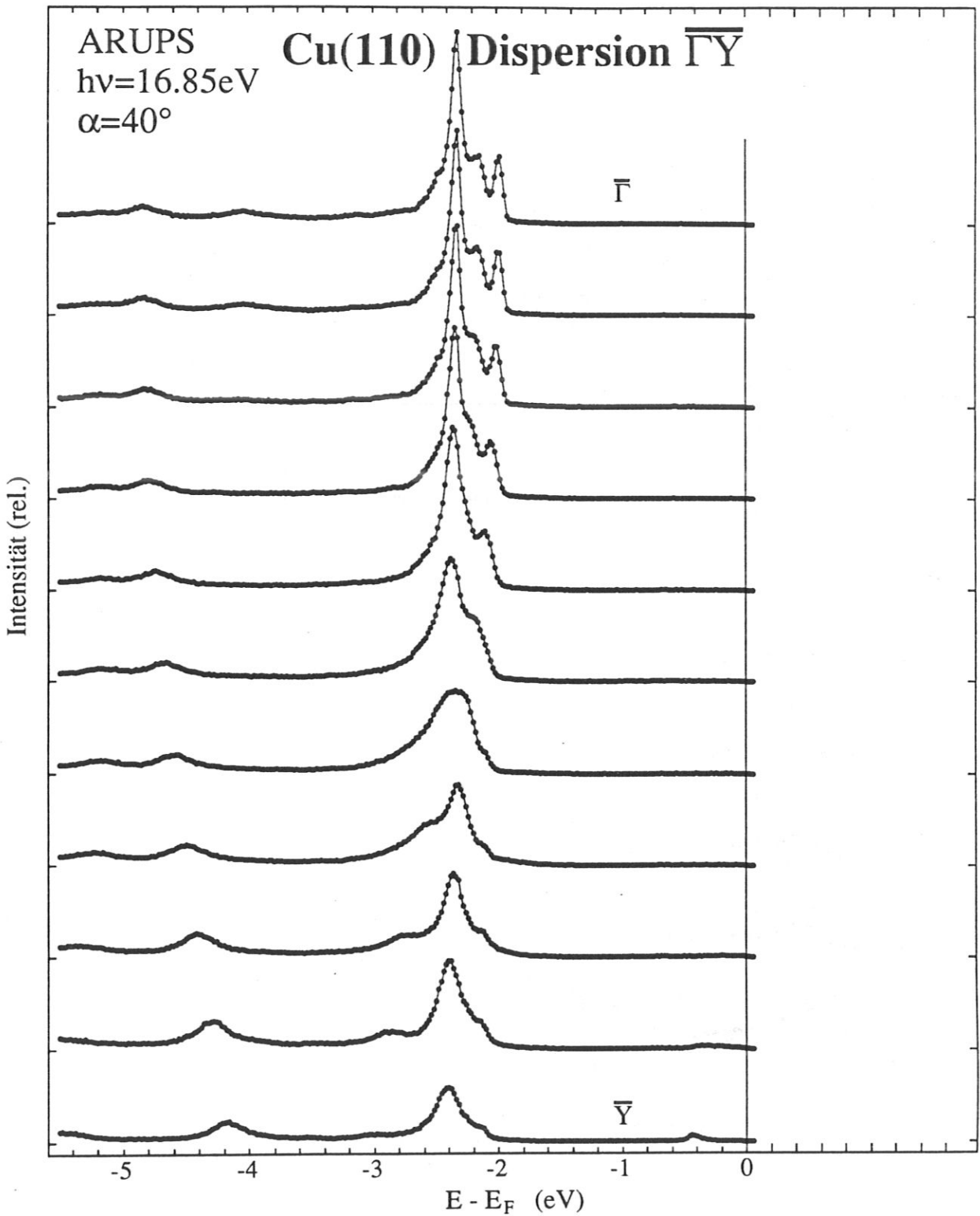


Abb. 7.6 ARUPS-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im  $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Azimut  
 Die Spektren wurden in äquidistanten Schritten von  $k_{\text{par}}$  aufgenommen.

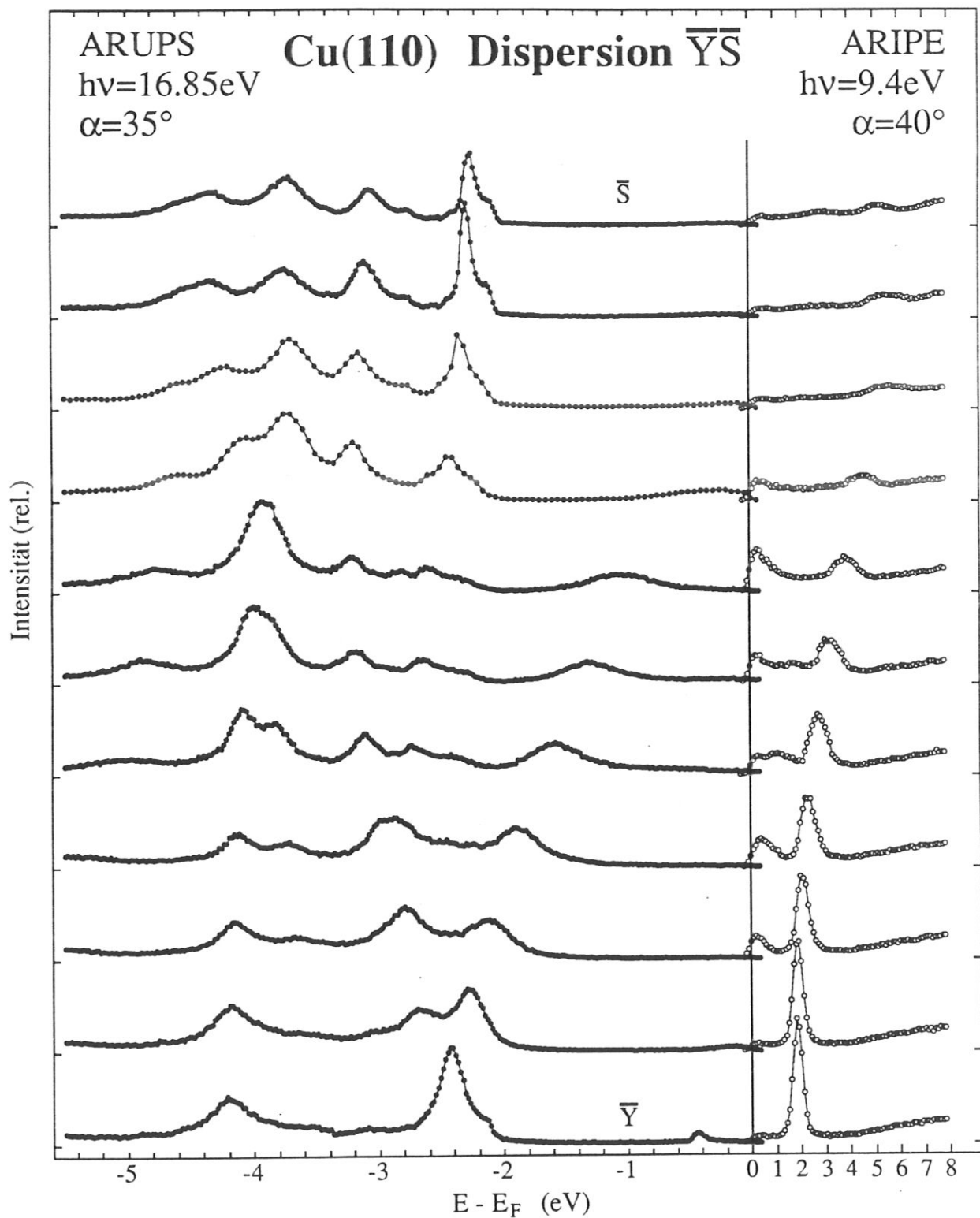


Abb. 7.7 ARUPS- und ARIPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche im  $\bar{Y}\bar{S}$ -Azimut  
Die Spektren wurden in äquidistanten Schritten von  $k_{\text{par}}$  aufgenommen.

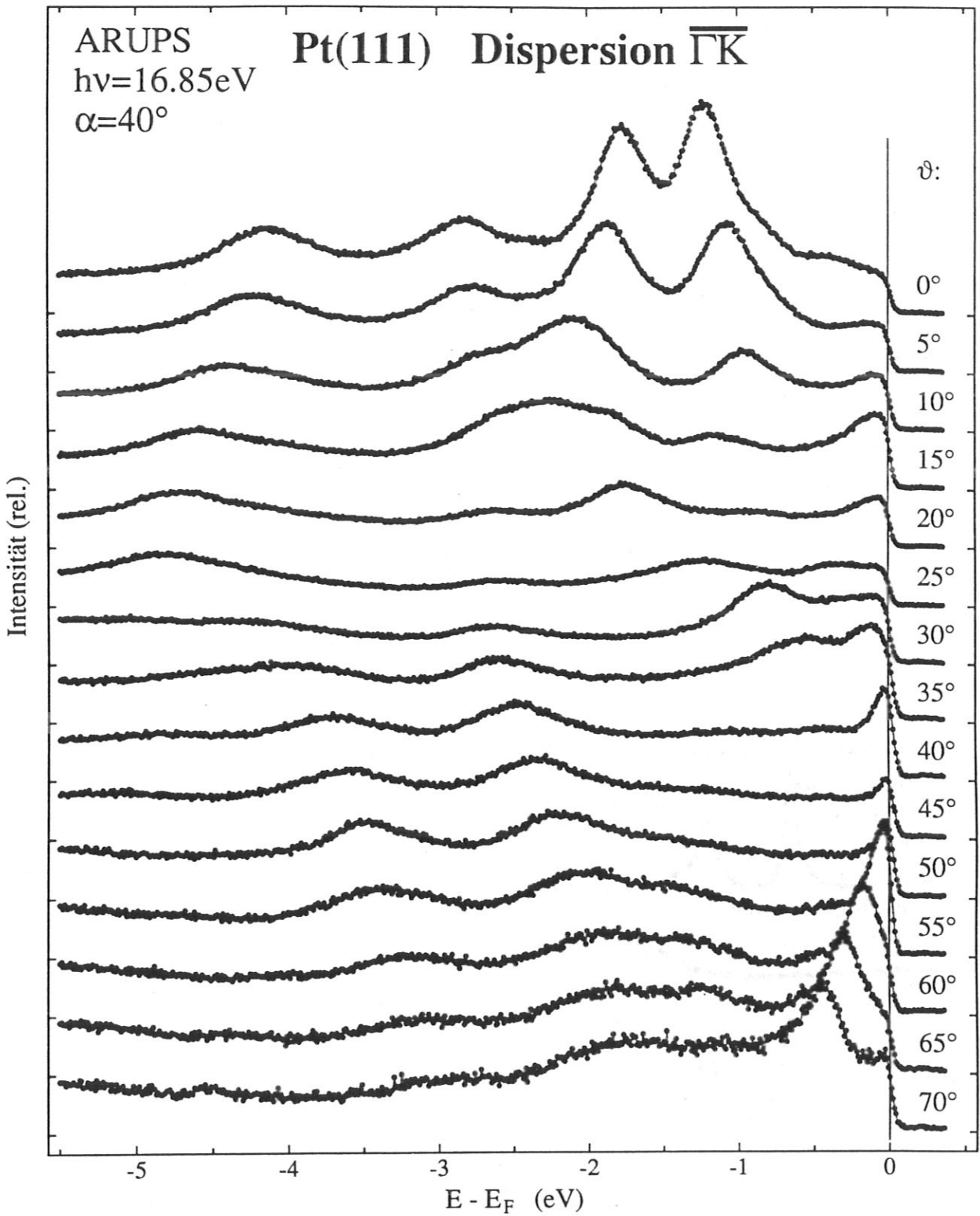


Abb. 7.8 ARUPS-Spektren von Pt(111) im  $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Azimut



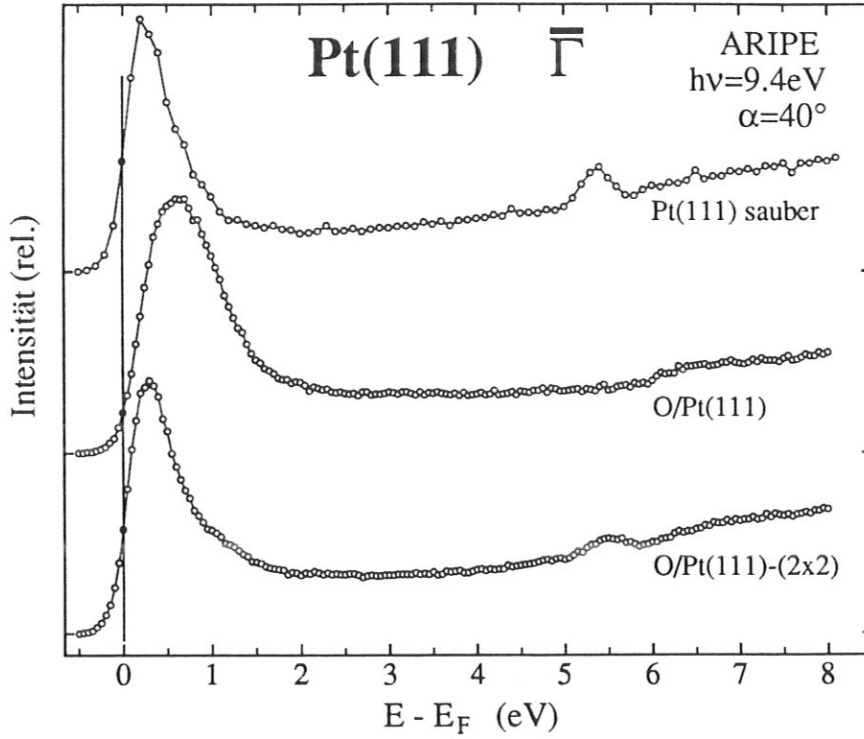


Abb. 7.9

ARIPE-Spektren von Pt(111) und O/Pt(111)

**Oben:**  
Saubere Oberfläche

**Mitte:**  
Nach Dosierung von 5L Sauerstoff bei einer Proben-temperatur von 150K.

**Unten:**  
Nach Dosierung von 5L Sauerstoff bei 115K und anschließend kurzem Heizen auf 100°C.

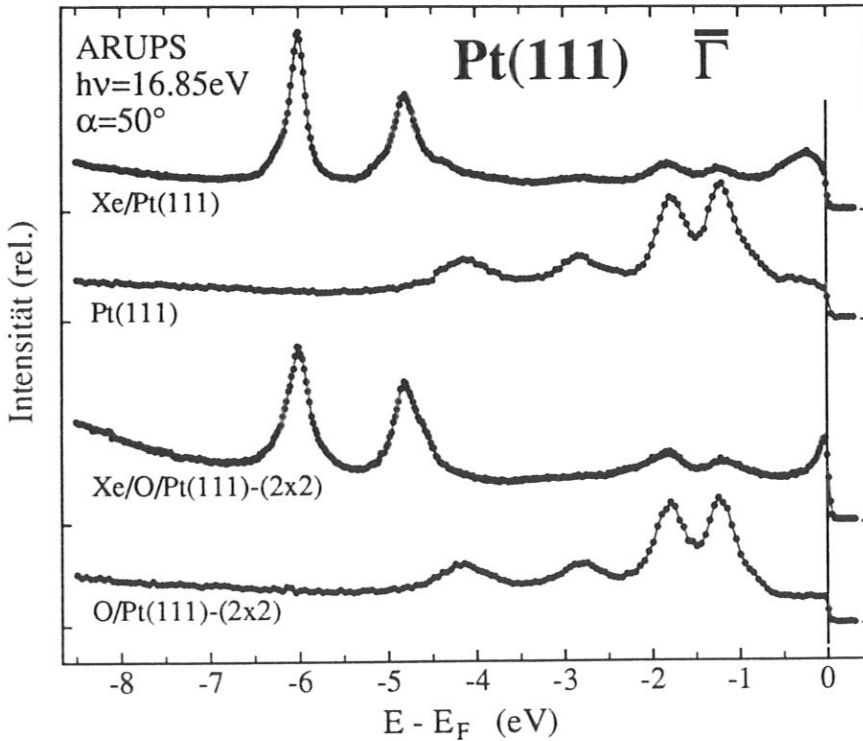


Abb. 7.10

ARUPS-Spektren von Pt(111) und O/Pt(111)-(2x2) bei Physisorption von Xe

## 8. Veröffentlichungen und Vorträge

P. ROOS, P. SANDL, E. BERTEL UND G. HÖRMANDINGER, *Quantenzustände in Natriumfilmen auf Cu(110)*, Vortrag Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Münster, 1994

[Verhandl. DPG (VI) 29, S. 1341, (1994)]

P. ROOS AND E. BERTEL, *Effective Mass Anisotropy of Surface States on Cu(110) and O/Cu(110)*, Poster 14th European Conference on Surface Science (ECOSS-14), Leipzig, 1994

[Abstracts ECOSS-14, Universität Leipzig, S. 53, (1994)]

P. ROOS, E. BERTEL, AND K. D. RENDULIC, *Observation of an sp-derived surface resonance on Pt(111) indicating the crucial role of surface states in physisorption*, Chem. Phys. Lett. 232 (1995) 537-541

E. BERTEL, P. ROOS, AND J. LEHMANN, *Promotion of catalytic reactions by depopulation of surface states*, submitted to Phys. Rev. Lett.

J. LEHMANN, P. ROOS UND E. BERTEL, *Einfluß von Oberflächenzuständen auf das Physisorptionspotential an Metallen*, Vortrag Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, 1995

[Verhandl. DPG (VI) 30, S. 1565-1566, (1995)]

P. ROOS UND E. BERTEL, *Anisotropie der effektiven Massen von Oberflächenzuständen auf Metallen und Adsorbatsystemen*, Vortrag Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, 1995

[Verhandl. DPG (VI) 30, S. 1592, (1995)]

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. E. Bertel am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik (IPP) in Garching. Zum Abschluß meiner Arbeit danke ich allen Mitarbeitern der Abteilung Oberflächenphysik für die freundliche Aufnahme, die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

- > *Herrn Prof. Dr. V. Dose* für die Möglichkeit, diese Arbeit in der "Grundlagengruppe" seiner Abteilung Oberflächenphysik durchzuführen, für die akademische Betreuung und sein förderndes Interesse an wissenschaftlich motivierenden Rahmenbedingungen für die Mitarbeiter.
- > *Herrn Prof. Dr. E. Bertel* für die hervorragende Betreuung und die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe ein interessantes Thema zu bearbeiten. Seine Erfahrung und die tatkräftige Unterstützung bei allen Fragen und Problemen war für den Fortgang der Arbeit von unschätzbarem Wert.
- > *Dr. P. Sandl* für die stets aufgebrachte Geduld, Fragen zu beantworten und bei technischen Problemen zur Seite zu stehen. Seine gründliche Art, den Problemen beherzt auf den Grund zu gehen, wurde mir Vorbild.
- > *J. Cramer, P. Hanesch* und *J. Lehmann* für die angenehme Zusammenarbeit im Labor und nutzbringende Diskussionen über Experiment, Physik und auch Alltägliches.
- > *Dr. C. Linsmeier* und *S. Labich* für die spontane und engagierte Unterstützung bei Computer-Problemen.
- > *Dr. N. Memmel* für die Bereitstellung von Software.
- > *Herrn H. Wacker* und seiner gesamten Werkstattmannschaft für die fachmännische Ausführung mechanischer Arbeiten.
- > *K. Kutscher* für die unerschütterlich freundliche Art, die Dinge im Sekretariat zu erledigen.
- > *R. Kühnert* für viele philosophische und erlebnisreiche Auseinandersetzungen.
- > "*ADAM II*" für das vorurteilsfreie Abliefern von Daten. Der Charme dieser UHV-Apparatur bestand in ihrer Zuverlässigkeit.

Desweiteren danke ich allen, die indirekt zu dieser Arbeit beigetragen haben.

- > *Frau M. Treske* für die Erstellung und Bearbeitung einiger Bilder.
- > *Dr. G. Hörmandinger* für die Durchführung von Bandstrukturechnungen.
- > *Herrn Prof. Dr. A. Goldmann, Herrn Dr. G. Meister* und allen weiteren Mitgliedern des Bereichs Experimentalphysik II an der Hochschule Kassel für einen interessanten und lehrreichen Gastaufenthalt.

Die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 338 sowie der Max-Planck-Gesellschaft wird hier dankbar anerkannt.