

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Adsorbatinduzierte Veränderung von
Oberflächenzuständen und Rekonstruktion
an Metalloberflächen

Adsorbate Induced Changes of Surface States and
Reconstruction of Metal Surfaces

Peter Sandl

IPP 9/98

Februar 1993

*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.*

Februar 1994

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden elektronische Oberflächenzustände an den Systemen H/Cu(110), Na/Cu(110) und Br/Pt(110) untersucht. Ziel der Studie war es, den Einfluß der adsorbatinduzierten „missing-row“ (mr)-Rekonstruktion auf die Oberflächenzustände, bzw. die Rolle der Oberflächenzustände bei der Stabilisierung der mr-rekonstruierten Oberfläche aufzuklären. Neben üblichen Methoden zur Oberflächencharakterisierung wurden zur kombinierten Messung von besetzter und unbesetzter elektronischer Bandstruktur winkelaufgelöste Photoemission und Inverse Photoemission eingesetzt.

Am System H/Cu(110) sind die gemessenen energetischen Verschiebungen der unbesetzten Oberflächenzustände zum Teil sogar quantitativ mit denen des zuvor untersuchten Systems H/Ni(110) vergleichbar. Im Fall der wasserstoffinduzierten mr-Rekonstruktion von Cu(110) deutet das Verhalten der Oberflächenzustände auf Inselwachstum der rekonstruierten Phase hin. Ein besetzter Oberflächenzustand liegt auf den rekonstruierten Inseln energetisch tiefer als auf den nichtrekonstruierten Bereichen und trägt so zur Stabilisierung der mr-rekonstruierten Phase bei.

Auch das System Na/Cu(110) verhält sich sehr ähnlich wie das System Na/Ni(110). Adsorption von Alkalimetallen auf der nichtrekonstruierten Oberfläche führt zu einer energetischen Absenkung, die alkaliinduzierte mr-Rekonstruktion hingegen zu einer Anhebung der Oberflächenzustände. Die mr-rekonstruierte Phase wird daher nicht durch die beobachteten Oberflächenzustände stabilisiert. Die Untersuchung dieses Systems lieferte den Anstoß zu einer symmetriegerechten Darstellung der Oberflächenzustände basierend auf der linearen Kombination von Atomorbitalen (LCAO). Die Darstellung erlaubt eine anschauliche, chemische Interpretation der Oberflächenzustands-Wellenfunktionen und der energetischen Verschiebungen aufgrund von Adsorption und Rekonstruktion.

Pt(110) rekonstruiert im Gegensatz zu Cu(110) bereits spontan, d.h. ohne Adsorbat. Die Adsorption von Brom führt in bestimmten Bedeckungsbereichen jedoch zu einer thermisch aktivierten Aufhebung der Rekonstruktion. Für die Pt(110)/Br(2x2)-Phase, bei der die Rekonstruktion aufgehoben ist, zeigen unbesetzte Oberflächenzustände eine Aufwärtsverschiebung relativ zur reinen Oberfläche. Die Verschiebung erfolgt aber nicht kontinuierlich mit wachsender Bedeckung, sondern durch einen Intensitätsaustausch zwischen koexistierenden Oberflächenzuständen.

* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Juli 1993 an der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

February 1994

Abstract

This report describes the investigation of the electronic surface states of the systems, H/Cu(110), Na/Cu(110), and Br/Pt(110). The aim of the study was, to solve whether adsorbate-induced "missing-row" (mr) reconstruction has an influence on the surface states and whether the surface states play a stabilizing role for the mr-reconstructed surface. In addition to the usual methods of surface characterization, angle-resolved photoemission and inverse photoemission were used to determine occupied and unoccupied electronic bandstructure.

The measured electronic shifts of the unoccupied surface states of the system H/Cu(110) are, in part, even quantitatively comparable to those of the previously examined system H/Ni(110). In the case of hydrogen-induced mr reconstruction of Cu(110) the behaviour of the surface states indicates island growth of the reconstructed phase. The occupied surface state, which is characteristic of the reconstructed islands, lies energetically lower than that of the unreconstructed regions. This means it stabilizes the mr-reconstructed phase.

The system Na/Cu(110) also behaves quite similarly to the Na/Ni(110) system. Adsorption of alkali metals on the unreconstructed surface lowers the surface states energetically, whereas alkali-induced mr reconstruction raises them. This means the observed surface states do not stabilize the mr-reconstructed phase. The investigation of this system prompted a symmetry adapted representation of the surface states. This representation is based on linear combination of atomic orbitals (LCAO) and allows an illustrative, chemical interpretation of the surface state wave functions and the energetic shifts of these states due to adsorption and reconstruction.

In contrast to Cu(110), Pt(110) already reconstructs spontaneously, i.e. without adsorbate. The surface shows, however, a thermally activated lifting of the reconstruction after adsorption of certain amounts of bromine. The Pt(110)/Br(2×2) phase, a phase with lifted reconstruction, shows unoccupied surface states energetically upward-shifted with respect to their position on the clean surface. The shift does not occur continuously with growing coverage, but by intensity exchange between coexisting surface states.

* This report is identical to a PhD thesis with the same title which was submitted to the University of Bayreuth in July 1993.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Motivation	3
2	Oberflächenzustände und Rekonstruktion	5
2.1	Elektronische Oberflächenzustände	5
2.1.1	Oberflächenzustände im NFE-Modell	5
2.1.2	Kristallinduzierte Oberflächenzustände im Bild linear kombinierter Atomorbitale	9
2.1.3	Oberflächenzustände der Cu(110)-Oberfläche bei \bar{Y}	11
2.2	Rekonstruktionen der fcc(110)-Oberflächen	16
3	Grundlagen und Experiment	20
3.1	Grundlagen der Photoemissions- und der Inversen Photoemissionsspektroskopie	20
3.2	Das Experiment	25
3.2.1	Vakuumsystem und Aufbau des Rezipienten	25
3.2.2	Werkzeuge zur Präparation und Charakterisierung der Oberfläche	27
3.2.3	UPS und IPE im Experiment	31
4	Systeme	34
4.1	Einleitung	34
4.2	H/Cu(110)	36
4.2.1	Adsorption von Wasserstoff	36
4.2.2	Präparation	38
4.2.3	Ergebnisse	39
4.3	Na/Cu(110)	49
4.3.1	Präparation	49
4.3.2	Geometrische Struktur von Na/Cu(110)	50
4.3.3	Oberflächenzustände	53
4.4	Br/Pt(110)	60
4.4.1	Präparation	60
4.4.2	Oberflächenphasen	61
4.4.3	Unbesetzte elektronische Struktur	70
5	Zusammenfassung	81
	Abbildungsverzeichnis	84
	Literaturverzeichnisverzeichnis	86

A	Elektronische Spektren der reinen Cu(110)-Oberfläche in $\overline{\Gamma Y}$ -Ausrichtung	94
B	Subtraktion von Satelliten in UPS-Spektren	97
C	LEED-Aufnahmen Na/Cu(110)	100
D	LEED-Aufnahmen Br/Pt(110)	102
E	IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)	104

Kapitel 1

Einführung und Motivation

Die Einführung der Oberfläche als Abschluß periodischer Festkörper ruft Umwandlungen in der elektronischen Struktur hervor. Neben der Veränderung bestehender elektronischer Zustände, wird dadurch die Existenz ganz neuer Zustände — der Oberflächenzustände — möglich. Sie sind stark an und oft sogar vor der Oberfläche lokalisiert und klingen in den Festkörper hinein exponentiell ab. Energetisch liegen sie in projizierten Bandlücken der kristallinen Bandstruktur und sind deshalb mit den gegebenen experimentellen Methoden eindeutig zu identifizieren. In vielen Fällen liegen diese Oberflächenzustände noch dazu in einem engen Energiebereich an der Fermienergie und tragen dort wesentlich zur lokalen Zustandsdichte an der Oberfläche bei. Gerade diese Eigenschaften machen die Oberflächenzustände zu empfindlichen Sensoren und nichtzuletzt auch zu aktiv teilnehmenden Elementen von Vorgängen an der Oberfläche.

Neue Methoden Schon die Oberflächenzustände der sauberen Oberfläche spielen bei der Interpretation von Daten, die mit dem Rastertunnelmikroskop gewonnen werden, eine bedeutende Rolle [9]. Der Strom in oder aus Oberflächenzuständen trägt wesentlich zum gemessenen Gesamtstrom bei, da erstens die Wellenfunktionen dieser Zustände sehr weit in das Vakuum hinausragen und deshalb zum größten Überlappungsintegral mit den elektronischen Zuständen der Tunnelspitze führen. Zweitens ist der Tunnelstrom abhängig von der Oberflächenzustandsdichte der Probe im Bereich von etwa ± 3 eV um die Fermienergie. Je nach Betriebsart geht entweder der besetzte Teil oder der unbesetzte Teil dieser Zustandsdichte in den Betrag des Tunnelstromes ein [39]. In diesem Energieintervall tragen Oberflächenzustände aber maßgeblich zur lokalen Zustandsdichte bei. Eine zusätzliche Einflußnahme auf den Tunnelstrom resultiert aus der örtlichen Veränderung der Oberflächenzustände. Auf vielen metallischen Oberflächen sind sie im reziproken Raum in einer projizierten Bandlücke am Rand der Brillouinzone angesiedelt. Daraus resultiert ein Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion wenn man an der Oberfläche in die korrespondierende Richtung um eine Elementarzelle fortschreitet. Nachdem der Zustand in das Tunnelübergangsmatrixelement eingeht [39], wird dadurch der räumliche Kontrast mitbestimmt.

Möglicherweise spielen die Oberflächenzustände auch bei der Interpretation von experimentellen Daten eine große Rolle, die mit der optischen Frequenzverdopplung an Oberflächen¹, einer ebenso jungen Methode, gewonnen werden [42, 96]. Mit der Einstrahlung von hochintensivem Licht werden bei der SHG an der bestrahlten Grenzfläche Photonen mit der doppelten Energie der einfallenden Photonen erzeugt. Es handelt sich dabei um

¹kurz SHG für „Second Harmonic Generation“

einen nichtlinearen Prozeß zweiter Ordnung, der durch die fehlende Inversionssymmetrie der Grenzfläche möglich wird [66]. An alkalibedeckten Metalloberflächen kommt es zu resonanzartigen Überhöhungen in der Intensität des SHG-Signales, die im Rahmen der Näherung mit elektrischen Dipolen nicht erklärt werden können [95, 81, 42]. Mit Übergängen zwischen elektronischen Zuständen aufgrund von Mehrphotonenprozessen gibt es jedoch einen interpretativen Zugang. Wie in [67] gezeigt ist und man im Kap. 4.3 sehen wird, sind gerade dafür die Oberflächenzustände potentielle Kandidaten, da sie in Abhängigkeit von der Alkalibedeckung ihre energetische Position verändern und so zu einer „Durchstimmung“ von optischen Übergängen führen, an denen sie beteiligt sind.

Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung Frühere Untersuchungen an metallischen Oberflächen zeigten, daß schon die Chemisorption geringster Adsorbatmengen zum Verschwinden der Oberflächenzustände Anlaß gab [60, S. 109]. Gerade auch neuere Experimente [74, 67, 10] machen jedoch deutlich, daß die Präsenz von Adsorbaten nicht notwendigerweise die Unterdrückung dieser Zustände zur Folge hat. Da sich die chemische Verbindung zwischen Adsorbat und Substrat in der Wechselwirkung ihrer elektronischen Struktur manifestiert und sich dabei die wesentlichen Modifikationen im Energiebereich vollziehen, wo besetzte in unbesetzte Zustände übergehen, d.h. an der Fermienergie, ist die Annahme naheliegend, daß auch über die Oberflächenzustände wichtige Beiträge zur Bindung vermittelt werden. Neben der energetischen Lokalisierung ist natürlich auch hier die örtliche Lokalisierung an der Oberfläche, als primärer Ort der Wechselwirkung von Bedeutung.

Von Interesse ist die Wechselwirkung von Adsorbaten mit dem Substrat insbesondere dann, wenn durch die Adsorption sogar eine Rekonstruktion der Unterlage, das ist eine Umordnung der oberen Kristallschichten, induziert wird. Memmel [67] beobachtete eine, für die alkaliinduzierte Rekonstruktion von bestimmten fcc(110)-Oberflächen, spezifische energetische Verschiebung der unbesetzten Oberflächenzustände, die er im Rahmen des Phasenakkumulationsmodelles sogar quantitativ interpretieren konnte. Dabei blieben aber einige Fragen offen:

- Gibt es einen energetischen Beitrag von den Oberflächenzuständen zur Rekonstruktion oder sind sie nur Sensor der Rekonstruktion?
- Ist das Verhalten der Oberflächenzustände spezifisch für die Adsorption von Alkalimetallen oder ist es verallgemeinerbar? Ist dabei der Einsatz des bisher verwendeten Modelles noch möglich?
- Gibt es konkurrierende Modelle, die eine konsistente Erklärung erlauben?

Als Beitrag zur Beantwortung obiger Fragen wurden im Rahmen dieser Arbeit die Adsorbatsysteme H/Cu(110), Na/Cu(110) und Br/Pt(110) untersucht. Wasserstoff und Natrium können besagte Rekonstruktion induzieren, unterscheiden sich aber im chemischen Verhalten erheblich. Mit der Adsorption von Brom wurde die Einflußnahme auf die spontan rekonstruierende Pt(110)-Oberfläche untersucht.

Wie bereits begründet, ist für obige Problemstellungen sowohl die Untersuchung der besetzten als auch der unbesetzten Oberflächenbandstruktur notwendig. Um dies zu ermöglichen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Apparatur konzipiert und in Betrieb genommen, die einen wesentlich erweiterten Umfang an Experimentiermöglichkeiten zur Verfügung stellt. Sie erlaubt beide Messungen an einem Kristall und sogar an einer Oberflächenpräparation.

Kapitel 2

Oberflächenzustände und Rekonstruktion

2.1 Elektronische Oberflächenzustände

Viele theoretische Behandlungen der elektronischen Struktur kristalliner Festkörper gehen von einem unendlich ausgedehnten Kristall aus. Die Einführung einer Oberfläche mit entsprechenden Randbedingungen führt zu einem neuen, oberflächenspezifischen Lösungstyp. Die Wellenfunktionen dieser Lösungen sind stark an der Oberfläche lokalisiert. Die Energieeigenwerte liegen in den Energielücken des Kristalls. Anhand des NFE¹-Modells [3, Kap. 9] werden im folgenden qualitativ die Eigenschaften und Energieeigenwerte dieser Oberflächenzustände diskutiert. Da die Einführung der Oberfläche in diesem Modell nur eine Raumrichtung betrifft, sind auch die folgenden Darstellungen nur eindimensional angelegt. Außerdem ist die Diskussion der Lösungen auf gebundene Zustände beschränkt.

Im Anschluß daran wird, unter Zuhilfenahme von Symmetrieargumenten eine bildlichere Präsentation der Oberflächenzustände entwickelt. Auf der Basis der linearen Kombination von atomaren Orbitalen entsteht dabei ein qualitatives Bild der Wellenfunktionen dieser Zustände.

2.1.1 Oberflächenzustände im NFE-Modell

Unendlich ausgedehnter Kristall Die theoretische Behandlung des unendlich ausgedehnten Festkörpers im Rahmen der NFE-Näherung umfaßt die störungstheoretische Lösung einer Einelektron-Schrödinger-Gleichung mit einem effektiven Potential, das die Wechselwirkung mit den Ionenrümpfen und allen anderen Valenzelektronen modelliert. Dieses effektive Potential ist gitterperiodisch und, zumindest für sp-Band-Metalle, nur schwach moduliert (vgl. Abb. 2.1). Wegen der eingeschränkten Translationssymmetrie des Hamiltonoperators ergeben sich, schon in der Zweibandnäherung [3, S. 156], Lücken im Energieeigenwertspektrum. Die resultierenden Lösungen sind Bloch-Wellenfunktionen und ergeben sich dabei aus einem Ansatz von nur zwei ebenen Wellen.

Einfaches Oberflächenmodell Einfachstes Modell einer Oberfläche ist der Anschluß einer konstanten Potentialbarriere an das effektive Potential des Kristalls, in der Koordinatenrichtung senkrecht zur Oberfläche, [100, S. 63] [15] (vgl. Abb. 2.2). An der Sprungstelle des Potentials müssen die Lösungsfunktionen für Kristall und Vakuum stetig und differenzierbar

¹Nearly Free Electron

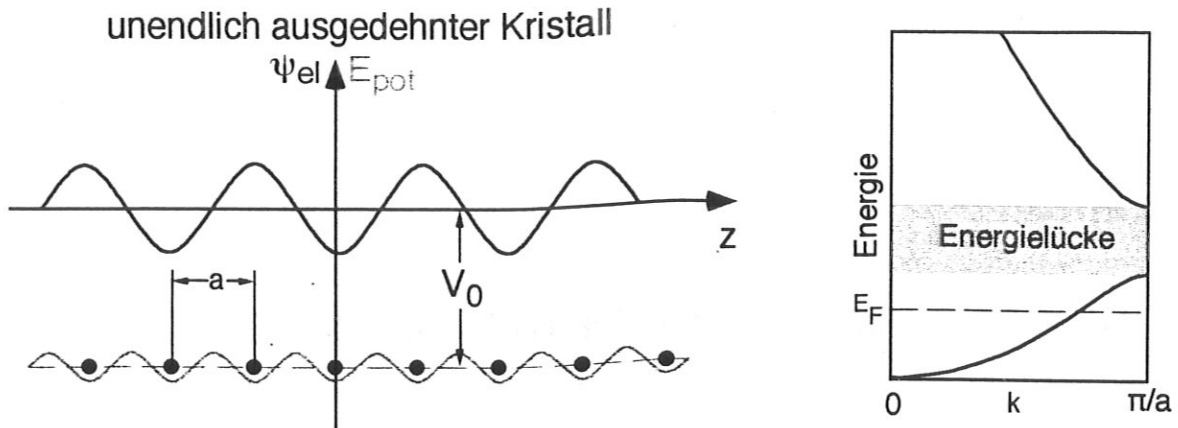


Abbildung 2.1: Potentielle Energie, eine mögliche Wellenfunktion und Energieeigenwerte des unendlich ausgedehnten Kristalls in der NFE-Näherung. Dargestellt ist das effektive Modellpotential, das ein Elektron im Feld aller anderen Ladungen spürt. Die rechte Abbildung zeigt das Energieeigenwertspektrum in Form einer Dispersionskurve.

ineinander übergehen. Durch diese neue Randbedingung werden Lösungen der Schrödingergleichung, die zwar formal schon im unendlich ausgedehnten Kristall existierten, aber dort die geforderte periodische Randbedingung nicht erfüllen konnten, zu physikalisch sinnvollen Lösungen des Problems. Es handelt sich dabei um Wellenfunktionen, die im Inneren des Kristalls exponentiell ansteigen oder abfallen. Der Realteil des nun komplexen Wellen-

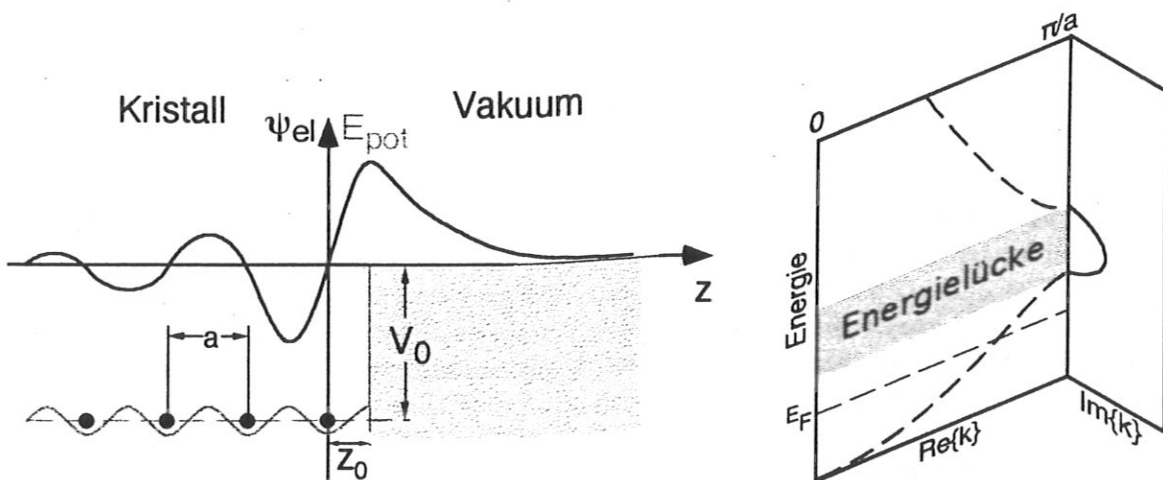


Abbildung 2.2: Einfaches Modell einer Oberfläche im Rahmen des NFE-Modells. Modellierung einer Oberfläche durch Beschränkung des Kristalls auf den halbumendlichen Raum und Einführung einer Potentialstufe. Wellenfunktionen, die im Kristall mit z exponentiell ansteigen und im Vakuum mit z exponentiell abklingen, erfüllen die neue Randbedingung. Diese Zustände sind durch einen komplexen Wellenvektor charakterisiert. Ihre Energieeigenwerte liegen in der Bandlücke des Kristalls.

vektors liegt am Rand der Brillouinzone. Der Imaginärteil führt auf Energieeigenwerte in der Bandlücke des ungestörten Kristalls. Wegen des konstanten, vakuumseitigen Potentials, besteht die Lösung in diesem Bereich aus einfachen Exponentialfunktionen. Durch die Anschlußbedingungen kommen im Festkörper aus obiger Lösungsschar lediglich Funktionen in Frage, die mit z ansteigen, im konstanten Potential nur jene die mit z abfallen. Die daraus kombinierten Lösungen bleiben deshalb endlich. Wie man in Abb. 2.2 erkennt, führt schon dieses sehr einfache Modell einer Oberfläche zu Wellenfunktionen, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche besonders hoch ist und sowohl in den Kristall hinein als auch Richtung Vakuum exponentiell abfällt. Derartige Zustände nennt man *Oberflächenzustände*. Wegen der energetischen Lokalisierung in der Bandlücke des Kristalls sind sie eindeutig von reinen Kristallzuständen zu unterscheiden.

Modifikation für metallische Oberflächen Das oben beschriebene Oberflächenmodell kann zu Diskussion von Effekten an metallischen Oberflächen noch verfeinert werden. Wegen der nahezu freien Verschiebbarkeit der Elektronen in Metallen, erzeugt ein Elektron, daß sich im Vakuum vor der Oberfläche befindet eine Ladungsverschiebung, deren Potential im Bereich vor der Oberfläche mit der Bildladungsmethode beschrieben werden kann. Zwischen Ladung und Bildladung kommt es zu einer Coulombanziehung, die durch eine Modifikation der Vakuum-Potentialschwelle in die Betrachtung einbezogen wird. Das von der Coulombkraft erzeugte Potential ist proportional zu $\frac{1}{4z}$ und nähert sich asymptotisch der Vakuumenergie.

Eine Möglichkeit zur stetigen Verbindung von Kristall- und Bildkraftpotential besteht im Einfügen eines konstanten Zwischenpotentials (vgl. Abb. 2.3). Da man Zustände untersucht, deren Eigenwerte in der Energielücke des Kristalls liegen und dort keine passenden Blochzustände zur Ankopplung zur Verfügung stehen (siehe oben), verhält sich der Übergang in das Kristallpotential quasi wie eine Barriere. Zwischen Bildladungspotential und Kristallpotential existieren also gebundene, elektronische Zustände. Mit einem Ansatz aus der Streutheorie läßt sich die Schrödingergleichung für dieses Potential lösen. Man untersucht dabei das Reflexionsverhalten der Kristallbarriere und des Bildkraftpotentials. Lösungen ergeben sich dann, wenn die vielfach an Kristall- und Bildpotential reflektierte Wellenfunktion im Zwischenbereich konstruktiv interferiert [75].

Das hier zugrundeliegende Potential gleicht in seiner Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche der radialen Abhängigkeit des Potentials eines Wasserstoffatoms. Man erhält deshalb eine ganz ähnliche Serie von Eigenzuständen, die ebenso mit einer Quantenzahl n durchnummeriert werden können. Da die Wellenfunktionen der energetisch am tiefsten liegenden Zustände noch zu hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Kristall führen, werden diese Zustände merklich von den Kristalleigenschaften beeinflusst (siehe Abb. 2.3). Sie werden deshalb häufig als *kristallinduziert* bezeichnet. Die energetisch höherliegenden Zustände gehören zu Energieeigenwerten, die durch einen mit etwa $\frac{1}{n^2}$ proportionalen, energetischen Abstand von der Vakuumenergie charakterisiert sind. Sie kumulieren, ebenso wie im Wasserstoffatom in einer Rydberg-artigen Serie an der Vakuumenergie. Weil die Wellenfunktionen dieser Zustände stark an bzw. sogar vor der Oberfläche lokalisiert sind, werden ihre Eigenschaften in erster Linie durch das Bildkraftpotential bestimmt. Man nennt sie deshalb auch *bildkraftinduziert*. Mit einem leicht modifizierten Bildladungspotential unter Berücksichtigung der Beiträge parallel zur Oberfläche reproduzierten Chen und Smith [13] die energetische Lage und die Dispersion mit dem zur Oberfläche parallelen Wellenvektor

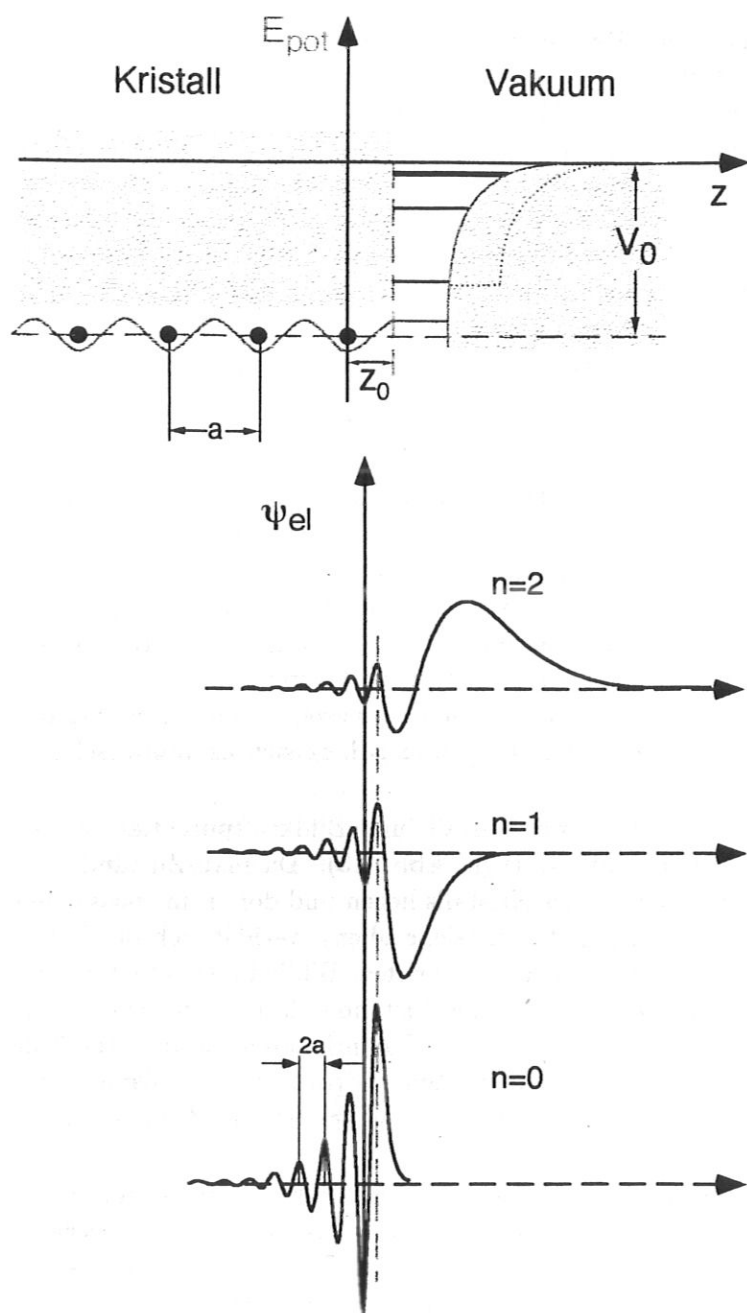


Abbildung 2.3: *Modifiziertes Oberflächenmodell für Metalle. Die Oberflächenpotentialstufe bei Metallen muß, wegen der leicht verschiebbaren Elektronen im Metall modifiziert werden. Hier ist sie durch eine konstante Verbindung an das Kristallpotential angeschlossen. Im Zwischenbereich sind energetische Positionen der Oberflächenzustände markiert. Zur Beschreibung von Alkaliadsorbaten wird eine weitere Potentialstufe eingeführt, deren Breite ein Maß für die Schichtdicke des Adsorbates ist (punktierte Linie). Wie die Darstellung der Wellenfunktionen dieser Zustände zeigt, besitzen sie nicht nur im Kristall sondern auch vakuumseitig Knotenstruktur (unten).*

der Oberflächenzustände der Cu(110)- und der Ni(110)-Oberfläche in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Lindgren und Walldén [65] berechneten anhand dieses Modells die energetische Position von Oberflächenzuständen der alkalibedeckten Cu(111)-Oberfläche, zur Interpretation von Photoemissionsdaten. Dazu wurde das Bildkraftpotential durch eine weitere Stufe zur Modellierung der Adsorbatschicht erweitert (vgl. Abb. 2.3). Die Breite des eingefügten, konstanten Potentials entspricht dabei der Dicke der Adsorbatschicht.

Mommel et al. [68] gelang mit diesem Modell die Interpretation der Energieverschiebung

gen der unbesetzten Oberflächenzustände der Ni(110)-Oberfläche, die während der Adsorption von Natrium auftreten. Dort kommt es zu einer adsorbatinduzierten „missing-row“-Rekonstruktion der Nickeloberfläche, die in Abhängigkeit von der Natriumbedeckung durch eine Veränderung des zahlenmäßigen Verhältnisses von Natrium- zu Nickelatomen in der obersten Lage gekennzeichnet ist (siehe auch Kap. 2.2).

2.1.2 Kristallinduzierte Oberflächenzustände im Bild linear kombinierter Atomorbitale

Einen alternativen Zugang zur Beschreibung der elektronischen Struktur kristalliner Festkörper erhält man, wenn man die Wellenfunktionen ψ_k nicht wie im oben dargestellten NFE-Modell als eine Entwicklung ebener Wellen ansetzt, sondern als eine Überlagerung von atomaren Wellenfunktionen χ betrachtet [51]. Wegen der Translationssymmetrie ist eine Darstellung als Bloch-Wellenfunktion erforderlich:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \chi(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.1)$$

\vec{R} ist der Ortsvektor der Atome an den Gitterplätzen des Kristalls. Unter χ hat man sich gewichtete Linearkombinationen der atomaren Basisfunktionen ϕ vorzustellen [3]:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_n b_n \phi_n(\vec{r}) \quad (2.2)$$

Laterale Entwicklung Da Oberflächenzustände in den Kristall hinein sehr schnell abklingen, wird zunächst anhand der Kombination reiner, atomarer s-Wellenfunktionen die laterale Entwicklung derartiger Zustände in einem rechteckigen Oberflächengitter schematisch dargestellt. Abb. 2.4 zeigt die zweidimensionale Einheitszelle im Ortsraum und die dazugehörige Brillouinzone im reziproken Raum.

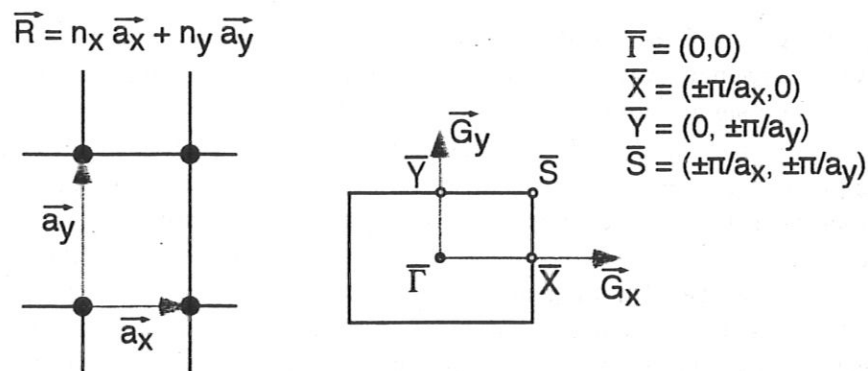


Abbildung 2.4: Einheitszelle eines zweidimensionalen, rechteckigen Gitters in Ortsraum und im reziproken Raum. Die Einheitsvektoren sind deutlich hervorgehoben. In der Brillouinzone sind Hochsymmetriepunkte mit der üblichen Nomenklatur markiert.

An den Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone $\bar{\Gamma}$, \bar{X} , \bar{Y} und \bar{S} nehmen die Wellenfunktionen besonders anschauliche Formen an. Der Wellenvektor dieser Punkte führt im exponentiellen Vorfaktor in der Gln. 2.1 auf einen Wert von ± 1 , wenn man im Ortsraum

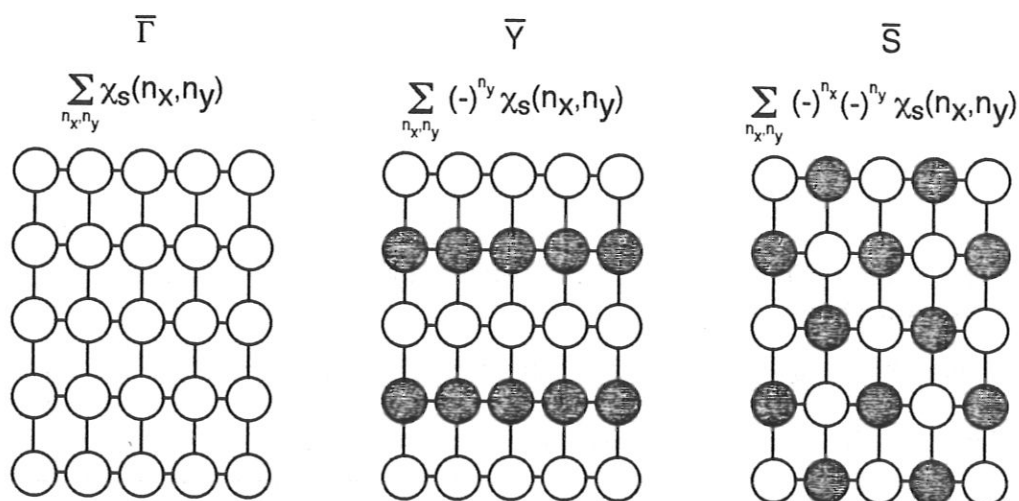


Abbildung 2.5: Zustände an den Hochsymmetriepunkten der zweidimensionalen Brillouinzone. Dargestellt ist jeweils ein Zustand der aus reinen atomaren s-Wellenfunktionen zusammengesetzt ist. Weiß dargestellte Kreise symbolisieren s-Orbitale mit positivem, grau dargestellte mit negativem Vorzeichen.

zum benachbarten Gitterplatz wechselt. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.5 für den $\bar{\Gamma}$ -, den \bar{Y} - und den \bar{S} -Punkt schematisch skizziert.

Die Kreise symbolisieren die atomaren s-Wellenfunktionen, wobei die Einfärbung Ausdruck für das Vorzeichen ist. Zur Abkürzung wird $\chi(\vec{r} - \vec{R})$ im Hinblick auf die Definition von \vec{R} nur mehr mit $\chi(n_x, n_y)$ bezeichnet. Am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ändert sich das Vorzeichen der Wellenfunktion überhaupt nicht. Der dem \bar{Y} -Punkt entsprechende \vec{k} -Vektor verursacht einen Vorzeichenwechsel, wenn man im Gitter um einen Basisvektor in y-Richtung fortschreitet. Entsprechendes gilt für den \bar{X} -Punkt in x-Richtung. Am \bar{S} -Punkt wechselt die Wellenfunktion ihr Vorzeichen, wenn man entweder n_x oder n_y um eins verändert.

Die Abkopplung von Volumenbändern Welche atomaren Wellenfunktionen letztendlich für die Oberflächenzustände in Frage kommen, hängt vom Symmetrietyp des Volumenbandes ab, von dem sie abkoppeln.

Nach [91] kommen dafür die Bänder in Betracht, welche die Energielücke begrenzen. Der Abkopplungsprozeß kann sehr gut beobachtet werden, wenn man die atomaren Niveaus einer endlichen, linearen Kette von Atomen in Abhängigkeit vom Bindungsabstand a untersucht (vgl. Abb. 2.6). Für die Rechnung zu dieser Abbildung verwendete Shockley [91] eine achtatomige Kette. Bei großen Bindungsabständen, gibt es nur atomare Zustände. Verringert man den Abstand nächster Nachbarn a führt das zunächst zur Wechselwirkung der atomaren Orbitale gleichen Typs, was eine energetische Aufspaltung zur Folge hat. Komprimiert man die Kette weiter, können Zustände verschiedenen atomaren Ursprungs miteinander wechselwirken. In diesem Bereich beobachtet man das Aufspannen einer Energielücke und die Abkopplung der Randatomzustände. Die Abkopplung der Oberflächenzustände ist zum einen auf die geringere Wechselwirkung der Randatome wegen der vakuumseitig fehlenden Bindungspartner zurückzuführen. Ein anderer Grund ist in der Reduzierung der Symmetrie durch die Einführung der Oberfläche zu sehen. Die Hybridisierung von Zuständen, die im perfekten Kristall verboten war, wird damit möglich.

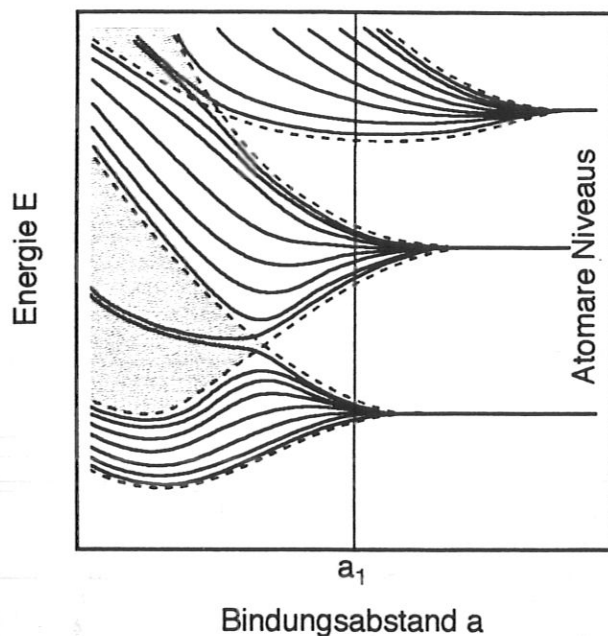


Abbildung 2.6: Energiespektrum einer achtatomigen, linearen Kette als Funktion des Bindungsabstandes. Nach [91].

2.1.3 Oberflächenzustände der Cu(110)-Oberfläche bei \bar{Y}

Ausgangspunkt für die Untersuchung von Oberflächenzuständen adsorbatbedeckter Kristalle ist die genaue Kenntnis dieser Zustände an der sauberen Oberfläche. Viele der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden an der (110)-Oberfläche am Substratmaterial Kupfer durchgeführt. Aus diesem Grund werden die Oberflächenzustände an diesem Material hinsichtlich obiger Ausführungen dargestellt. Da diese Zustände sowohl experimentell als auch theoretisch gut dokumentiert sind, konnten ihre Messungen auch als erster Test für das neu aufgebaute, kombinierte UPS-IPE-Meßsystem verwendet werden.

Bei Kupfer handelt es sich um ein Metall mit einer fcc^2 -Einheitszelle. Die (110)-Oberfläche dieses Kristalls besteht aus dichtgepackten Atomreihen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, die in $[001]$ -Richtung mit parallel laufenden Trögen abwechseln (vgl. Abb. 2.10a). Die Einheitszelle der Oberfläche entspricht einem Rechteck, dessen lange Seite mit der Gitterkonstante übereinstimmt. Wie die Abb. 2.7 zeigt, resultiert die zugehörige Oberflächen-Brillouinzone aus der Projektion der periodisch angeordneten Volumen-Brillouinzone im Impulsraum. Der zum Normalenvektor der Oberfläche korrespondierende reziproke Gittervektor definiert dabei die Projektionsrichtung. Zusätzlich sind in diese Abbildung die Bezeichnungen für die Hochsymmetriepunkte sowohl der Volumen- als auch der Oberflächenbrillouinzone eingetragen. Abb. 2.8 zeigt ein $E(k_{\parallel})$ -Diagramm entlang der Hochsymmetrielinie $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ der Oberflächenbrillouinzone. Die Daten der dort auftretenden projizierten Bandlücke, die für die Existenz der Oberflächenzustände notwendig ist, wurden aus Bandstrukturrechnungen [25] entnommen. Die Lücke ist als weiße Fläche gekennzeichnet. Grau hinterlegt ist der Bereich erlaubter Volumenzustände. Ebenso sind die Äste der vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt parabolisch aufwärts dispergierenden „Entkommenergie“ dargestellt. Sie gibt die kinetische Energie an, die ein Elektron zum Verlassen des Kristalls benötigt, wenn es mit einem bestimmten Parallelimpuls $\hbar\vec{k}_{\parallel}$ aus der Oberfläche austritt. Es handelt sich dabei um die Austrittsarbeit, modifiziert

²kubisch flächenzentriert

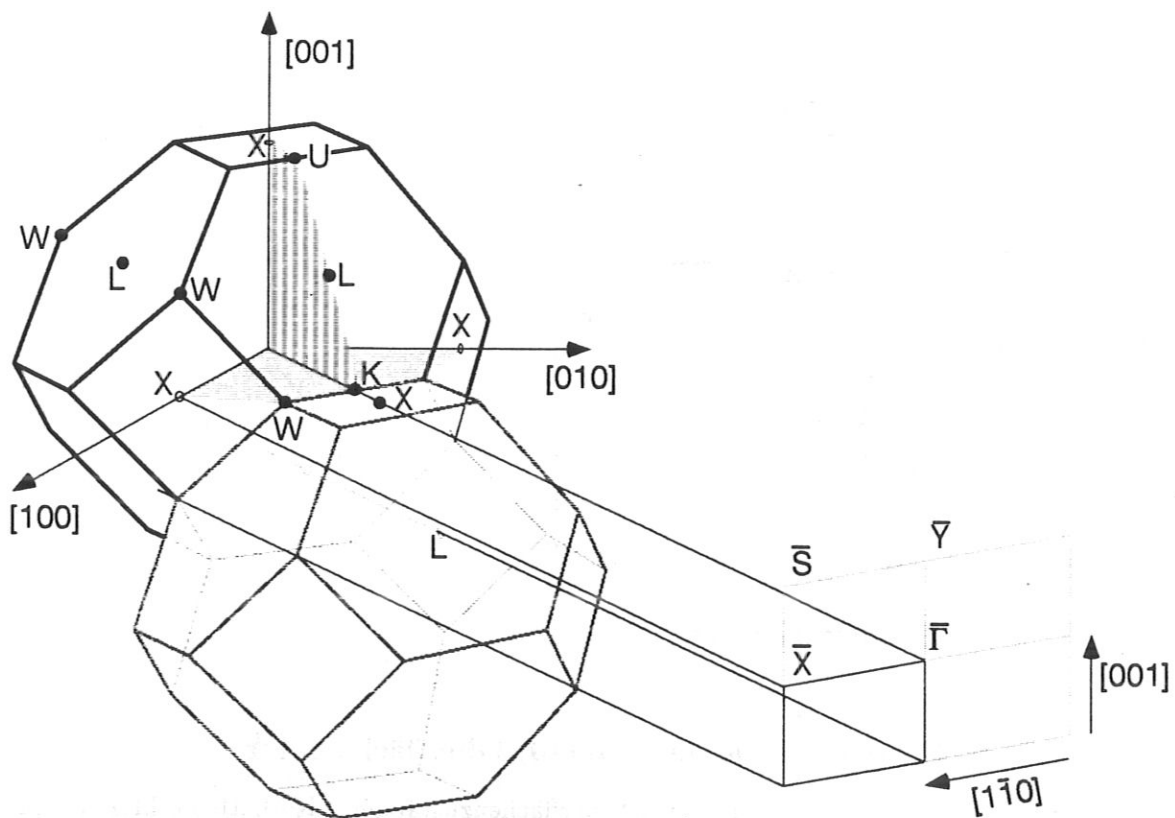


Abbildung 2.7: Kombination von zwei Volumen-Brillouin-zonen und die, durch Projektion entstehende Oberflächen-Brillouinzone für die (110)-Oberfläche.

um den Energiebeitrag, der sich aus dem Impuls der Elektronen parallel zur Oberfläche errechnet. Offene Kreise symbolisieren Meßpunkte aus IPE-Messungen, die ausgefüllten Punkte wurden mit UPS ermittelt. Die dem Diagramm zugrunde liegenden Spektren sind im Anhang A dargestellt. Die gemessenen Punkte lassen sich zu drei Bändern zusammenfassen. Zwei davon dispergieren symmetrisch um den \bar{Y} -Punkt, wobei das tieferliegende sogar unter die Fermienergie taucht. Bei diesen Bändern handelt es sich um kristallinduzierte Oberflächenzustände. Die Minima dieser Zustände liegen am \bar{Y} -Punkt bei -0.41 eV und 1.95 eV. Die Unzulänglichkeit in der Übereinstimmung beider Meßmethoden am teilweise besetzten Oberflächenzustand in der Nähe der Fermienergie ist auf das im Vergleich zur UPS geringere Auflösungsvermögen des IPE-Spektrometers zurückzuführen.

Wegen der schlechteren Energieauflösung ist eine verlässliche Bestimmung eines Übergangs im Energiebereich von 0 bis 0.5 eV über E_{Fermi} schwer möglich [17]. Die etwas geringere Winkelauflösung führt wegen des Zusammenhangs zwischen dem Wellenvektor \vec{k} und dem Einfallswinkel der Elektronen (siehe Gln. 3.12) zu einer größeren Streuung der möglichen Wellenvektoren. Das hat zur Folge, daß Übergänge benachbarter Punkte im reziproken Raum zur gemessenen Intensität beitragen. Beim dritten, eingezeichneten Übergang handelt es sich um die bildkraftinduzierte Zustandsserie, die hier nicht aufgelöst wird. Der Übergang dispergiert parabolisch entlang der Entkommenergie. Die beitragenden Zustände sind in diesem Fall so massiv vom Bildkraftpotential geprägt, daß sie sogar aus der Energielücke dispergieren. Die gemessenen Daten stimmen sehr gut mit anderen experimentellen

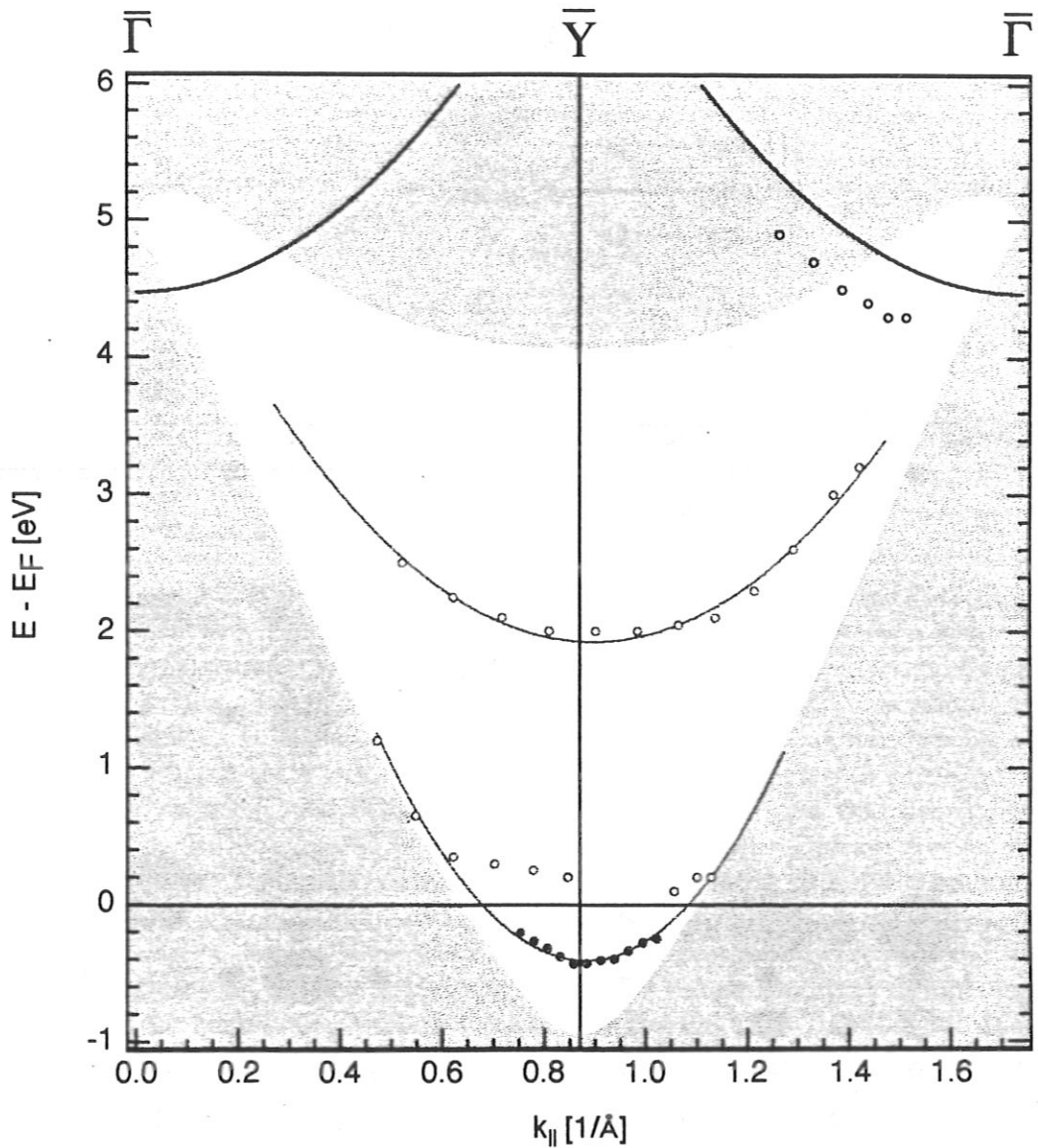
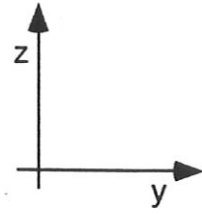
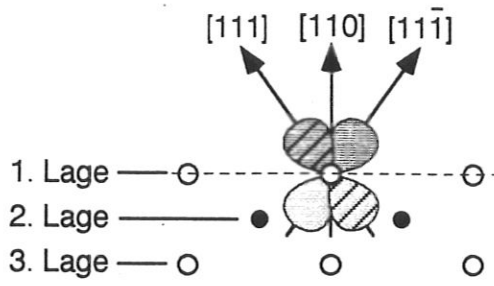


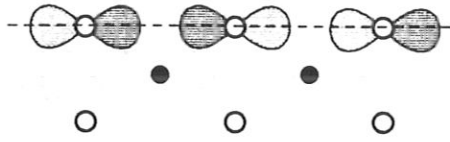
Abbildung 2.8: $E(k_{||})$ -Diagramm entlang der Hochsymmetrielinie $\overline{\Gamma Y \Gamma}$ für die Cu(110)-Oberfläche. Die im Diagramm grau gehaltene Fläche ist der Bereich möglicher Volumenübergänge, die weiße Fläche entspricht der projizierten Energielücke. Die eingezeichneten Dispersionen der Oberflächenzustände wurde experimentell mit UPS (volle Punkte) und IPE (leere Punkte) ermittelt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den bestangepaßten Parabeln.

Ergebnissen von Kevan [58] und Schneider [86] überein.

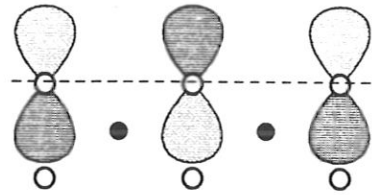
Um ein Bild der Wellenfunktionen dieser Oberflächenzustände im Sinne von Kap. 2.1.2 zu bekommen, müssen die Volumenbänder, welche die Bandlücke begrenzen, nach ihrer Symmetrie analysiert werden. Die untere Kante der Bandlücke wird von einem Volumenband mit der Symmetrie $L_{2'}$ bestimmt [25].



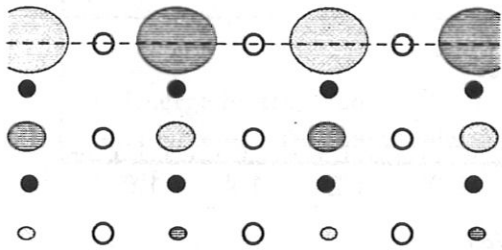
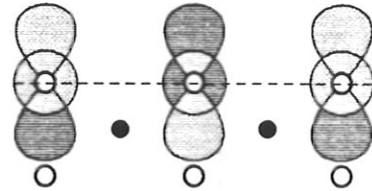
a



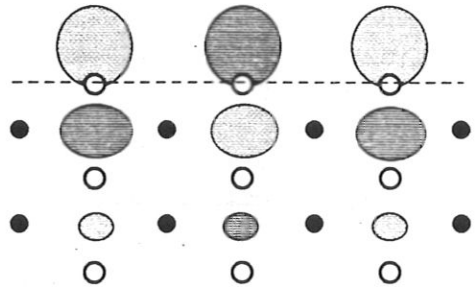
b1



b2



c



d

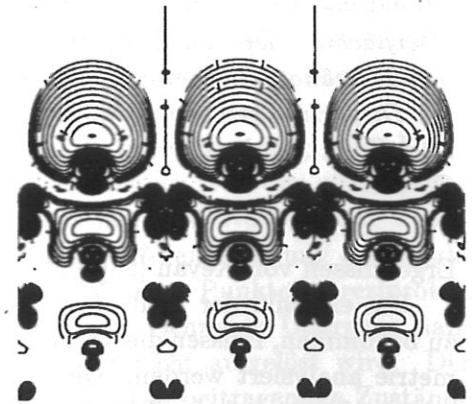


Abbildung 2.9: Orbitaldarstellung der Oberflächenzustände am \bar{Y} -Punkt. Weiße und schwarze Punkte symbolisieren Atomrümpfe. Die schwarz gekennzeichneten Atomrümpfe liegen dabei nicht in der Zeichenebene. Die unterschiedliche Farbe der Orbitale indiziert unterschiedliches Vorzeichen.

a – Die Symmetrie der Bandlückenkanten gibt vor aus welchen atomaren Orbitalen die Oberflächenzustände zusammengesetzt sind.

b1, b2 – Oberflächensymmetrie-adaptierte Orbitale, versehen mit der, für diesen \bar{k} -Punkt spezifischen Phasenverschiebung, dienen als Ausgangspunkt für die Orbitaldarstellung der Oberflächenzustände.

c – Die Kombination aus b1 und b2 liefert unter Berücksichtigung der exponentiellen Dämpfung ein qualitatives Bild des Oberflächenzustands.

d – Der unbesetzte Oberflächenzustand als Ergebnis einer first principles-Rechnung. Der Schnitt geht dabei allerdings entlang der Diagonale der Oberflächeneinheit zelle. Nach [80].

Das ist eine Blochwelle, die vorwiegend aus p-Orbitalen in $[111]$ - und $[11\bar{1}]$ -Richtung besteht, wie sie in Abb. 2.9a dargestellt sind. Aus diesen Wellenfunktionen werden symmetrische bzw. antisymmetrische Linearkombinationen gebildet, um sie an die Symmetrie der Oberfläche zu adaptieren. Abbildung 2.9b1 zeigt, daß daraus Zustände resultieren, die aus p_y - und p_z -artigen Orbitalen aufgebaut sind. Werden die Orbitale mit dem für den \bar{Y} -Punkt richtigen Phasenfaktor gekoppelt und berücksichtigt man zusätzlich eine exponentiell gedämpfte Entwicklung in den Festkörper hinein, so erhält man das Bild der zwei unterschiedlichen, periodischen Oberflächenzustandswellenfunktionen. Der aus den p_y -artigen Orbitalen kombinierte Zustand ist durch eine σ -Bindung von Reihe zu Reihe charakterisiert. Diese führt zu einer Erhöhung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Reihen (vgl. Abb. 2.9c links). Der p_z -artige Oberflächenzustand hat hingegen von Reihe zu Reihe antibindenden π -Charakter (vgl. Abb. 2.9c rechts). Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, daß der energetisch tieferliegende Oberflächenzustand der Cu(110)-Oberfläche mit dem p_y -artigen Zustand zu identifizieren ist. Der energetisch höherliegende, vollständig unbesetzte Zustand entspricht dann dem p_z -artigen Zustand.

Da der höherliegende Oberflächenzustand schon sehr weit von der unteren Kante der Energielücke entfernt ist, müssen ebenfalls Beiträge aus dem Band berücksichtigt werden, das die Energielücke nach oben hin begrenzt. Dieses Volumenband hat L_1 -Symmetrie und ist in erster Linie aus s-Orbitalen kombiniert. Sie sind in der Abb. 2.9b2 zusätzlich dargestellt. Die Wellenfunktion des unbesetzten, kristallinduzierten Oberflächenzustandes besteht deswegen aus einer Mischung von p_z - und s-Orbitalen (vgl. Gln. 2.2). Als Konsequenz dieser rein qualitativen Betrachtung verschiebt sich lediglich die Knotenebene in Richtung des Kristalls, wie in Abb. 2.9c rechts dargestellt.

Abb. 2.9d stellt den nichtbesetzten Oberflächenzustand als Ergebnis von selbstkonsistenten Rechnungen dar, die von Redinger et al. [80] durchgeführt worden sind. Ein Vergleich zeigt, daß man trotz einer nur auf Symmetrieargumenten basierenden Konstruktion dieses Zustandes, zu einem Bild gelangt, das in wesentlichen Zügen mit dem Ergebnis oben zitierter Rechnung übereinstimmt. Die dort zum Zustand beitragenden, stark lokalisierten d-Orbitale wurden in dieser einfachen Betrachtung nicht berücksichtigt.

2.2 Rekonstruktionen der fcc(110)-Oberflächen

Einführung Die idealisierte Vorstellung einer Festkörperoberfläche ist ein Schnitt durch eine perfekte Kristallstruktur. Da den Atomen in der obersten Lage dann Bindungspartner fehlen, ist die ideale, „abgeschnittene“ Kristallgeometrie nicht mehr die energetisch günstigste Konfiguration. Zur Minimierung der Gesamtenergie resultiert daraus eine Umordnung der oberflächennahen Schichten. In vielen Fällen beschränkt sich diese Umordnung lediglich auf eine Verkürzung der Bindungsabstände senkrecht zur Oberfläche. Üblicherweise nennt man diesen Vorgang *Relaxation*. Betrifft diese Verkürzung der Bindungsabstände nicht jedes Oberflächenatom in gleichem Maß, so daß sich die Periodizität der Oberfläche ändert, oder werden Atome der obersten Schicht lateral verschoben, so spricht man von *Rekonstruktion*.

Bei Metallen ist die Rekonstruktion der sauberen Oberfläche, im Gegensatz zu Halbleitermaterialien, eher die Ausnahme als die Regel [76]. Häufig wird sie aber auf Metallen durch Adsorbate induziert. Gerade die sehr offenen (110)-Oberflächen der fcc-Metalle neigen besonders zur Ausbildung von Rekonstruktionen.

Beispiele Wasserstoff induziert bei Temperaturen von etwa 100 K auf der Ni(110)-Oberfläche eine „pairing-row“-, auf der Cu(110)-Oberfläche eine „buckling-row“-Rekonstruktion. Bei der „pairing-row“-Rekonstruktion rücken immer zwei nebeneinander liegende, dichtgepackte Substratreihen paarweise näher zusammen (vgl. Abb. 2.10b). Der „buckling-row“-Typ entsteht durch Verschiebungen dichtgepackter Reihen senkrecht zur Oberfläche.

Alkalimetalle induzieren, schon bei sehr kleinen Bedeckungen, auf den Metallen Nickel,

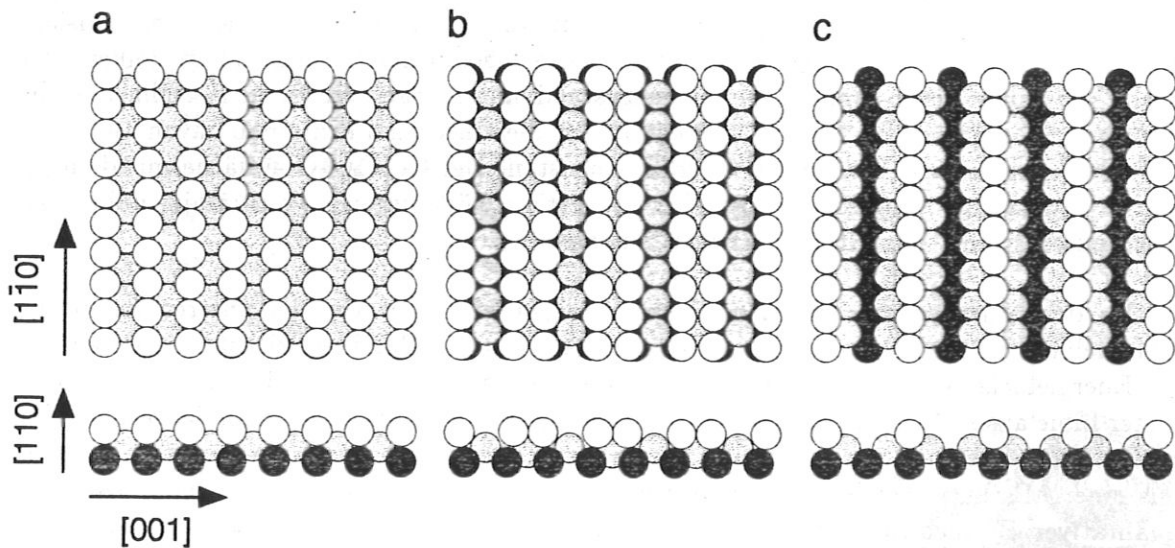


Abbildung 2.10: Beispiele für fcc(110)-Oberflächenmodifikationen, dargestellt in Aufsicht und Schnitt.

a – nicht rekonstruierte Oberfläche als idealer Schnitt durch den Kristall.

b – „pairing-row“-Rekonstruktion. Nebeneinanderliegende, dichtgepackte Reihen der obersten Lage rücken paarweise zusammen.

c – (1×2)- „missing-row“-Rekonstruktion. Jede zweite, dichtgepackte Reihe der obersten Lage des Substrates ist entfernt.

Kupfer, Palladium und Silber sogenannte „missing-row“³-Rekonstruktionen. Das Charakteristische dieser Rekonstruktion ist, daß ganze dichtgepackte Reihen der Substratoberfläche entfernt werden und damit die Dichte der Substratome in der obersten Schicht abnimmt. Am häufigsten tritt die (1×2) -mr-Rekonstruktion auf, dort fehlt jede zweite Reihe des Unterlagenmaterials (vgl. Abb. 2.10c). Die (110)-Oberflächen der Metalle Platin und Gold liegen sogar bereits im sauberen Zustand in dieser Rekonstruktionsart vor [40].

Sauerstoff ruft auf der Cu(110)-Oberfläche eine Rekonstruktion hervor, bei der in $[001]$ -Richtung, das ist senkrecht zu den Reihen des Substrates, neue Ketten wachsen, in denen Kupfer- und Sauerstoffatome abwechseln [99].

Energetik der mr-Rekonstruktion Bei der „buckling-row“- oder der „pairing-row“-Rekonstruktion müssen die Substratome während des Umordnungsprozesses Entfernungen zurücklegen, die in der Größenordnung des Bindungsabstandes liegen. Ganz anders ist die Situation bei der mr-Rekonstruktion. Dort diffundieren Substratome von und zu Stufenkanten der Oberfläche. Das heißt, Stufen fungieren dort als Quellen und Senken für Substratome. Bei gut präparierten Oberflächen können die Entfernungen zwischen Stufen mehrere 100 Å betragen. Der Massentransport über derart große Distanzen ist aber nur bei einer genügend hohen Beweglichkeit der Atome zu bewerkstelligen. Aus diesem Grund ist die Ausbildung dieser Art von Rekonstruktion bei Temperaturen um 100 K verhindert — die adsorbatbedeckte Oberfläche ist metastabil. Das Aufheizen des Systems entspricht der Zufuhr thermischer Energie, führt zur Überwindung der Aktivierungsbarriere und induziert die irreversible Rekonstruktion der Oberfläche.

Abgesehen von der Aktivierungsenergie zur Phasenumwandlung ist der Unterschied in der Gesamtenergie zwischen mr-rekonstruierter und nicht rekonstruierter Oberfläche gering. Er beträgt größenordnungsmäßig 20 meV pro (1×1) -Einheitszelle [53], wobei das Vorzeichen darüber entscheidet, ob die Oberfläche im sauberen Zustand rekonstruiert oder nicht rekonstruiert vorliegt.

Von seiten der Theorie werden für die treibende Gesamtenergieabsenkung, die letztlich zur Rekonstruktion führt, mehrere Vorschläge gemacht. Jacobsen und Nørskov [53] finden durch Rechnungen zur Kaliumadsorption auf der Cu(110)-Oberfläche im Rahmen der *Effective-Medium-Theory* einen höheren Gewinn an Chemisorptionsenergie bei Adsorption auf der mr-rekonstruierten als auf der nichtrekonstruierten Unterlage. Der resultierende Betrag stimmt bei niedrigen Bedeckungen gut mit dem Energiebedarf, der zur Umordnung der Oberfläche erforderlich ist, überein. Andererseits nimmt der Gewinn an Chemisorptionsenergie mit wachsender Bedeckung wegen der hinzukommenden, abstoßenden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung stark ab und trägt damit dem experimentellen Ergebnis Rechnung, daß bei dichten, adsorbierten Alkalischichten das Substrat nichtrekonstruiert vorliegt (vgl. Kap. 4.3).

Ausgehend von der Tatsache, daß Metalle mit 5d-Valenzelektronen, wie Platin und Gold, schon im sauberen Zustand, die Metalle mit 4d- oder 3d-Valenzelektronen erst adsorbatinduziert umordnen, untersuchen Ho und Bohnen [50] die Bedeutung der d-Valenzelektronen für die Rekonstruktion. Nach ihren *first-principles*-Superzellen-Rechnungen komprimieren die Bindungen, die aus den 5d-Zuständen resultieren, den Festkörper so stark, daß eine kritische sp-Elektronendichte überschritten wird, und zur Minimierung der kinetischen Energie dieser sp-Elektronen eine Umordnung der Oberfläche eintritt. Ihrer Ansicht nach ist auch im Fall

³im folgenden abgekürzt als mr

der alkali-induzierten Rekonstruktionen ein Überschreiten dieser kritischen Ladungsdichte der Auslöser für die Umordnung der Oberfläche. Dort wird sie durch einen Ladungstransfer vom Adsorbat zum Substrat erreicht.

Besenbacher [8] macht die Ausbildung stabiler, gerichteter Bindungen für die (2×1) -Rekonstruktion des Systems O/Cu(110) verantwortlich.

Wachstumsformen der mr-Rekonstruktion Für die mr-Rekonstruktion sind bisher zwei unterschiedliche Wachstumsarten beobachtet worden. Anhand der Ergebnisse von RTM⁴-Untersuchungen an K/Cu(110) [88] und H/Ni(110) [72] werden die Unterschiede im folgenden kurz erläutert.

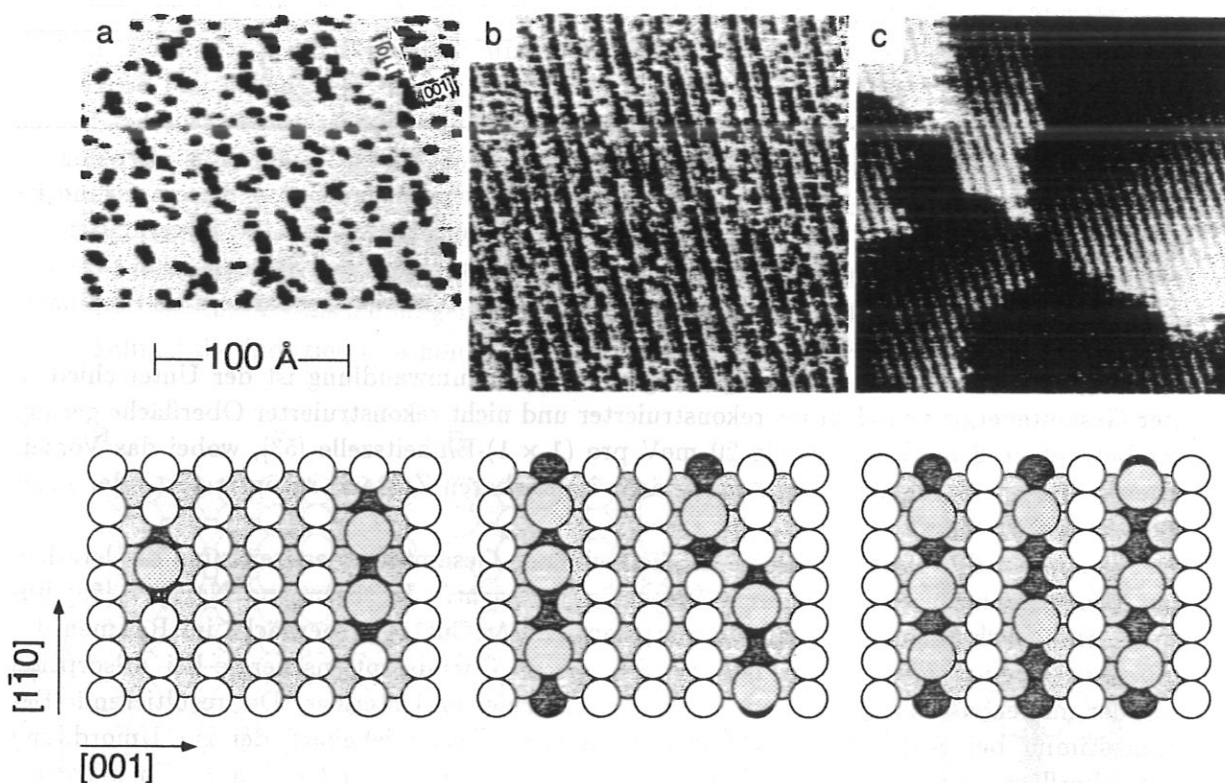


Abbildung 2.11: RTM-Aufnahmen der kaliumbedeckten Cu(110)-Oberfläche bei unterschiedlichen Bedeckungen und die zugehörigen Strukturvorschläge. Der eingezeichnete Maßstab trifft nur für Bild a zu. Bild b und c entsprechen einem Ausschnitt von $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$. Nach [88].

a - Statistisch auf der Oberfläche (grau) verteilte Rekonstruktionskeime (schwarz). Jeder Keim wird durch ein oder zwei Kaliumatome gebildet, die Kupferatome der dichtgepackten Reihen ersetzen ($\theta^* = 0.05 \text{ ML}$).

b - Die Rekonstruktionskeime ordnen sich zu Gräben und formieren lokal (1×3) - und (1×4) -Rekonstruktionen ($\theta^* = 0.13 \text{ ML}$).

c - Vollständig entwickelte (1×2) -mr-Rekonstruktion ($\theta^* = 0.2 \text{ ML}$).

⁴Rastertunnelmikroskopie

Wird Kalium auf der Cu(110)-Oberfläche adsorbiert, beobachtet man bei kleinen Bedeckungen ($\theta^* = 0.05 \text{ ML}^5$) statistisch über die ganze Fläche verteilte Rekonstruktionskeime. Sie bestehen aus einzelnen Kaliumatomen, die zwei oder drei Kupferatome aus den dichtgepackten Reihen entlang der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung ersetzen (vgl. Abb. 2.11a). Die Verteilung der Rekonstruktionskeime ist von den Stufen der Substratoberfläche unabhängig. Nimmt die Kaliumbedeckung zu, kommt es zu einem bevorzugten Wachstum der Rekonstruktionskeime entlang der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung und zu einer Verringerung des mittleren Keimabstandes in $[001]$ -Richtung. Ab etwa $\theta^* = 0.13 \text{ ML}$ führt das anisotrope Wachstum zur Ausbildung ganzer Tröge entlang der dichtgepackten Reihen (vgl. Abb. 2.11b). Bei Bedeckungen um 0.2 ML liegt bereits eine vollständig ausgebildete (1×2) -mr-rekonstruierte Oberfläche vor (vgl. Abb. 2.11c).

Einen anderen Wachstumsmechanismus findet man bei der mr-Rekonstruktion, die vom Wasserstoff auf der Ni(110)-Fläche induziert wird. Schon bei sehr kleinen Dosierungen ($< 0.1 \text{ L}$) beobachtet man dort die Entwicklung wasserstoffstabilisierter Nickelketten in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung auf der Oberfläche. Der Bedarf an Nickelatomen wird durch die Ausbildung von Gräben parallel zu den entstehenden Reihen gedeckt (vgl. Abb. 2.12a). Eine weitere Wachstumsform wird zusätzlich an monoatomaren Stufen beobachtet. Nielsen et al. [72] finden, daß sich dort durch Entfernen von dichtgepackten Reihen, Gräben in die höherliegende Terasse „fressen“. Die anfallenden Substratome führen zum Aufbau von Reihen auf der niedrigeren Terasse, überraschenderweise mit perfekter zweifacher Periodizität entlang der $[001]$ -Richtung (vgl. Abb. 2.12b). Wegen der eigentümlichen Wachstumsart bezeichnet man diese Rekonstruktion auch als „added-row“-Rekonstruktion, die entstehende Flächenkonfiguration ist aber mit einer mr-Rekonstruktion identisch.

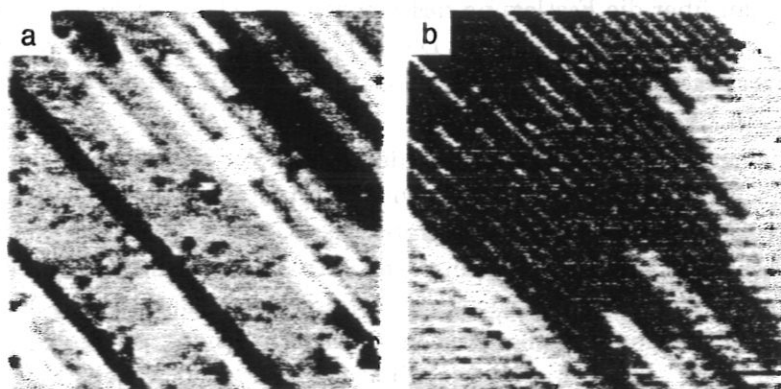


Abbildung 2.12: RTM-Aufnahmen der wasserstoffbedeckten Ni(110)-Oberfläche nach [72].
a – Rekonstruktion auf einer flachen Terasse. Weiße Streifen entsprechen angelagerten, dichtgepackten Reihen, schwarze Streifen Gräben in der Oberfläche.
b – Rekonstruktion an einer monoatomaren Stufe. Die tiefer liegende Terasse an der Stufe ist dunkel gehalten, die höher liegende hell.

⁵ θ^* gibt die Bedeckung in Bruchteilen einer dichtgepackten, einlagigen Adsorbatschicht an

Kapitel 3

Grundlagen und Experiment

3.1 Grundlagen der Photoemissions- und der Inversen Photoemissionsspektroskopie

Einleitung Bei der PES¹ und der IPE² handelt es sich um experimentelle Techniken, die es ermöglichen, elektronische Zustände von Festkörpern zu untersuchen. Mit der ersten Methode werden durch die Bestrahlung mit monochromatischem Licht Elektronen, sog. Photoelektronen, aus dem Festkörper ausgelöst und nachgewiesen. Bei der IPE wird ausgenutzt, daß bei Elektronenbeschuß des Festkörpers Photonen erzeugt werden, die man dann ebenfalls detektiert (vgl. Abb. 3.1 oben). Beide Techniken arbeiten, was die Elektronen betrifft, energieaufgelöst. In weiterentwickelten Versionen, so wie sie für diese Arbeit verwendet wurden, bestimmt man über die Festlegung des Winkels zwischen der Festkörperoberfläche und der Elektronenbahn sogar ihre Impulse. Die IPE stellt, wie der Name schon andeutet, zur PES den zeitinvertierten Prozeß dar. Es bietet sich deshalb eine gemeinsame Betrachtung der Grundlagen an.

Die wesentlichen Beiträge der dabei ablaufenden Prozesse können in der elektronischen Bandstruktur des Festkörpers als dipolerlaubte Interbandübergänge verstanden werden. Im Falle der PES wird ein Elektron eines besetzten Bandes durch Photoabsorption in ein unbesetztes Band über der Vakuumenergie angeregt und kann deshalb den Festkörper verlassen. Bei der IPE koppelt ein Elektron an ein unbesetztes Band oberhalb der Vakuumenergie an und vollzieht einen strahlenden Übergang in ein tieferliegendes, ebenfalls unbesetztes Band (vgl. Abb. 3.1 unten). Als Konsequenz ergibt sich, daß der energetische Bereich zwischen Fermienergie und Vakuumenergie für die PES und der Bereich unterhalb der Fermienergie für die IPE nicht zugänglich ist (vgl. Abb. 3.1 unten, die grau hinterlegten Flächen).

Oberflächensensitivität Die Oberflächenempfindlichkeit dieser Methoden wird durch die Austritts- bzw. Eindringtiefe der verwendeten Elektronen sichergestellt, die in diesen Experimenten kinetische Energien von etwa 5...40 eV haben.

Experimentelle Daten nach Seah und Dench [89] zeigen für verschiedenste Materialien ein Minimum von wenigen Monolagen in der mittleren freien Weglänge bei kinetischen Energien im Intervall von 10...100 eV (vgl. Abb. 3.2). Für bestimmte Übergangsmetalle wurde in

¹Photoemissionsspektroskopie

²Inversen Photoemissionsspektroskopie

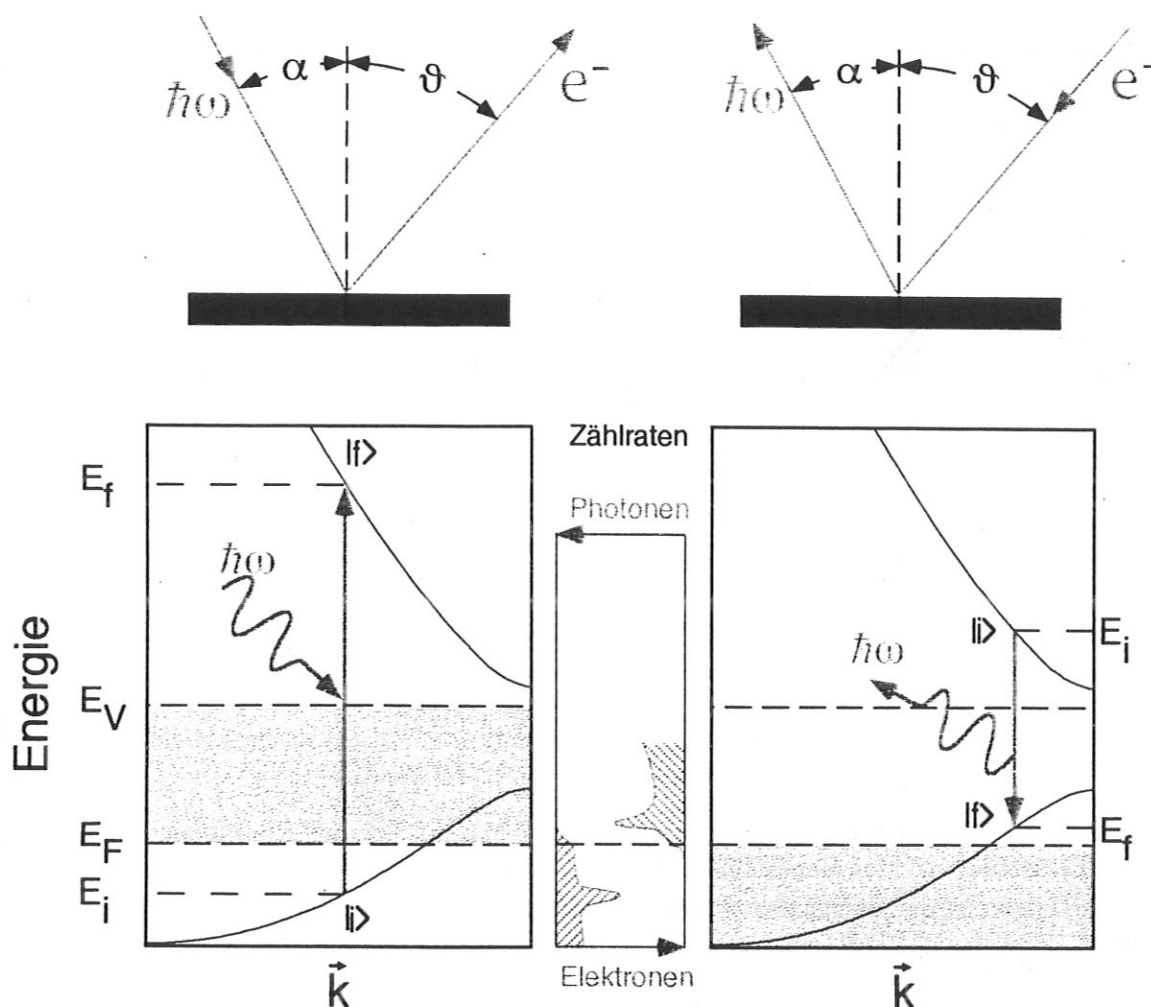


Abbildung 3.1: Skizze der Meßprinzipien im Ortsraum und im reziproken Raum, hier in einer Darstellung des reduzierten Zonenschemas. E_F bezeichnet die Fermienergie, E_V die Vakuumenergie. Im linken Teilbild ist ein direkter Übergang in der PES, rechts in der IPE dargestellt. Grau hinterlegt sind die nicht zugänglichen Bereiche der jeweiligen Methode. Direkte Übergänge führen zu Peaks in den Spektren (mittlerer Teil).

neueren Messungen sogar gezeigt, daß auch die Eindringtiefe von Elektronen mit Energien $< 10\text{eV}$ höchstens zwei Monolagen beträgt [18].

Erhaltungssätze Für derartige Übergänge müssen Energie- und Impulserhaltung erfüllt sein. In erster Näherung genügt die Betrachtung der Wechselwirkungen in einem vereinfachten Einteilchenbild, d.h. es werden nur Energie- und Impulseeigenwerte zu Einelektronenzuständen statt zur Gesamtwellenfunktion betrachtet [76]. Bei kristallinen Festkörpern mit periodischem Potential gilt die Impulserhaltung bis auf einen reziproken Gittervektoranteil $\hbar\vec{g}$. Da der Impuls durch $\hbar\vec{k}$ ausgedrückt werden kann, ist es möglich die Impulserhaltung durch die Erhaltung des Wellenvektors zu formulieren:

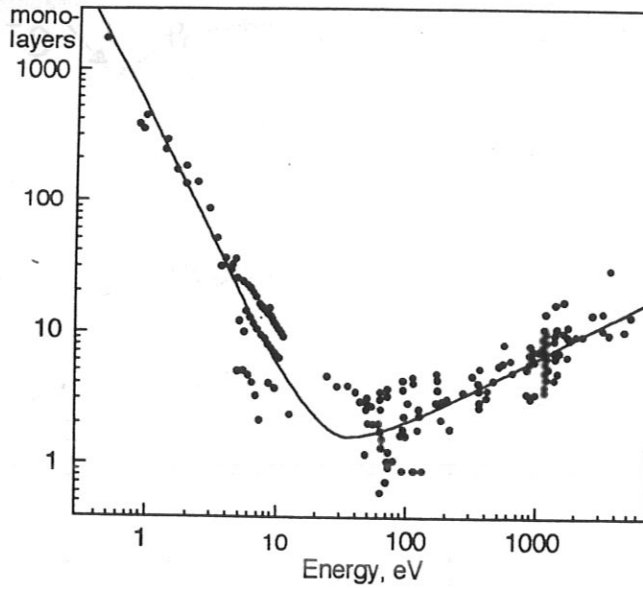


Abbildung 3.2: Mittlere freie Weglänge von inelastisch gestreuten Elektronen in Festkörpern als Funktion der Energie. Aus [28] nach [89].

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{\text{photon}} + \vec{g} \quad (\text{PES})^3 \quad (3.1)$$

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i - \vec{k}_{\text{photon}} + \vec{g} \quad (\text{IPE}) \quad (3.2)$$

Die Festlegung des Impulses und damit des \vec{k} -Vektors der am Experiment beteiligten freien Elektronen ist mit einem Fehler behaftet ($|\Delta\vec{k}| \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ bei $E_{\text{kin, Vak}} \approx 10 \text{ eV}$). Im Vergleich dazu ist der Betrag des \vec{k} -Vektors hier verwendeter Photonen sehr klein ($|\vec{k}_{\text{photon}}| \approx 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ bei $\hbar\omega \approx 10 \text{ eV}$) und kann deshalb vernachlässigt werden.

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{g} \quad (\text{PES}) \quad (3.3)$$

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{g} \quad (\text{IPE}) \quad (3.4)$$

Weil die Addition beliebiger Gittervektoren \vec{g} im reduzierten Zonenschema der elektronischen Bandstruktur des Kristalls implizit enthalten ist, erscheinen diese Übergänge als „senkrechte“ Bandübergänge (vgl. Abb. 3.1 unten):

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \quad (3.5)$$

Die zweite Bedingung für einen strahlenden Prozeß ist die Energieerhaltung:

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (\text{PES}) \quad (3.6)$$

$$E_f = E_i - \hbar\omega \quad (\text{IPE}) \quad (3.7)$$

Beim Passieren der Grenzfläche Festkörper–Vakuum wird wegen des Potentialsprungs an der Oberfläche die Komponente des \vec{k} -Vektors senkrecht zur Oberfläche k_{\perp} modifiziert. k_{\parallel} bleibt dabei bis auf reziproke Gittervektoren erhalten. Damit ist k_{\perp} innerhalb des Festkörpers der Messung nicht direkt zugänglich. Man beschränkt sich deshalb bei der Dokumentation der Ergebnisse auf die Angabe der Parallelkomponente des \vec{k} -Vektors. k_{\parallel} kann

³Allgemein übliche Konvention für die Indizes: i für initial, f für final

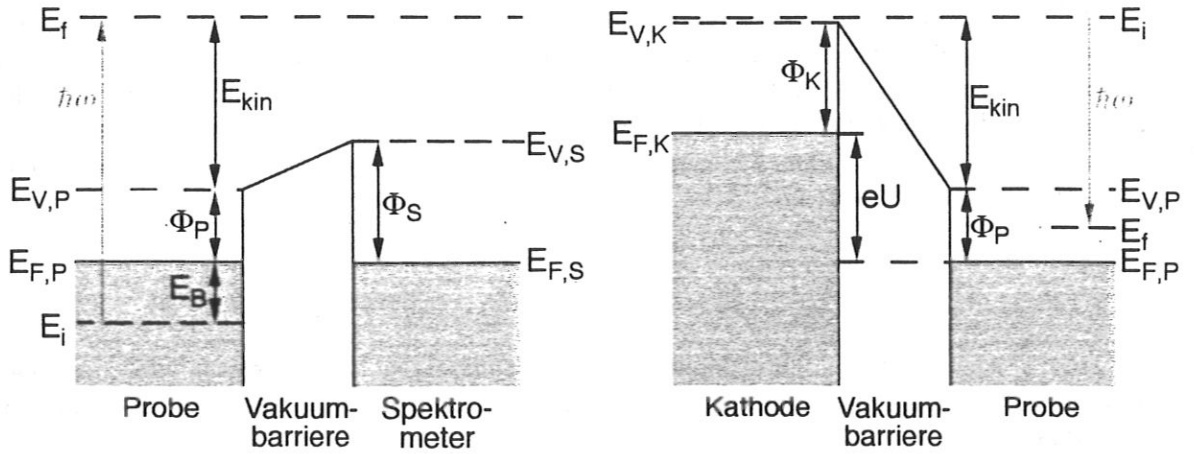


Abbildung 3.3: Darstellung der beiden Meßprozesse anhand der Potentialschemata. In der linken Bildhälfte ist die Situation für die UPS-Messung dargestellt, rechts das Schema zur IPE.

aus der kinetischen Energie der Elektronen vor der Oberfläche $E_{kin,Vak}$ und dem Winkel ϑ zwischen Probennormale und Elektronenbahn ermittelt werden.

$$|\vec{k}_{||}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin,Vak} \sin \vartheta} \quad (3.8)$$

Anhand der Potentialdiagramme für die beiden physikalischen Vorgänge in Abb. 3.3 findet man folgende Ausdrücke für die kinetische Energie:

$$E_{kin,Vak} = \hbar\omega - \phi_P + (E_i - E_F) \quad (PES) \quad (3.9)$$

$$E_{kin,Vak} = \hbar\omega - \phi_P + (E_f - E_F) \quad (IPE) \quad (3.10)$$

Setzt man diese Gleichungen in den Ausdruck 3.8 ein, ergibt sich der Zusammenhang zwischen $|\vec{k}_{||}|$ und Energie von End- bzw. Anfangszustand.

$$|\vec{k}_{||}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - \phi_P + (E_i - E_F) \sin \vartheta)} \quad (PES) \quad (3.11)$$

$$|\vec{k}_{||}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - \phi_P + (E_f - E_F) \sin \vartheta)} \quad (IPE) \quad (3.12)$$

In beiden hier verwendeten Techniken nimmt man die Spektren durch Variation der kinetischen Energie der Elektronen bei konstanter Photonenergie auf. Dabei ergeben direkte Übergänge Maxima in den gemessenen elektronischen bzw. photonischen Zählraten (vgl. Abb. 3.1 mitte). Der Untergrund ist auf Prozesse höherer Ordnung, z.B. Elektron-Loch-Paarbildung oder Elektron-Phonon-Streuung zurückzuführen [22].

Wie aus den Gln. 3.9, 3.10 hervorgeht ergeben sich bei Spektroskopie in Fermikantennähe, mit typischen kinetischen Energien der Elektronen von etwa 10 eV, Photonen im UV-Bereich. Die PES nennt man dann auch UPS⁴.

⁴Ultraviolet Photoemission Spectroscopy

Intensität – Symmetrieauswahlregeln – Photonenpolarisation Die bisherige Diskussion beschränkte sich nur auf die Interpretation der energetischen Lagen der detektierten Zustände. Eine weiterreichende Analyse dieser Techniken umfaßt aber auch die Deutung der Intensitäten der Strukturen in den Spektren. Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen optischen Übergang läßt sich gemäß Fermis Goldener Regel berechnen. Sie lautet beispielsweise für die PES [37]:

$$N(E_{kin}) \propto |M_{fi}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot \delta(\vec{k}_{\parallel,f} - \vec{k}_{\parallel,i} - \vec{g}_{\parallel}) \cdot \delta(E_{kin} + \phi_P - E_f) \quad (3.13)$$

Dabei beschreiben die δ -Funktionen die Erhaltungssätze. Die Intensität wird dagegen durch das aus optischen Übergängen bekannte Matrixelement M_{fi} bestimmt. Es lautet in Dipolnäherung:

$$M_{fi} = \vec{A} \langle f | \hat{p} | i \rangle \quad (3.14)$$

\vec{A} : Vektorpotential

\hat{p} : Impulsoperator

Ohne das Matrixelement explizit zu berechnen, können schon auf Grund von Symmetrieüberlegungen Aussagen über M_{fi} gemacht werden [37]. In der üblicherweise verwendeten Geometrie des Experimentes ist die Meßebeane, die von den Impulsvektoren einfallender und detektierter Teilchen aufgespannt wird, identisch mit einer Spiegelebene des Kristalls. Das Matrixelement M_{fi} kann dann in Komponenten bezüglich der **Spiegelebene** ausgedrückt werden:

$$M_{fi} = \vec{A}_{\perp} \langle f | \hat{p}_{\perp} | i \rangle + \vec{A}_{\parallel} \langle f | \hat{p}_{\parallel} | i \rangle \quad (3.15)$$

Der Anfangszustand der IPE bzw. der Endzustand der UPS muß bezüglich dieser Spiegelebene gerade (\oplus) Parität besitzen. Eine Ankopplung an einen ungeraden (\ominus) Zustand ist wegen der geraden Parität der Elektronenwelle im Vakuum nicht möglich [49]. Der Impulsoperator transformiert sich wie seine Koordinate, damit ergibt sich:

$$M_{fi} = \vec{A}_{\perp} \langle \oplus | \ominus | i \rangle + \vec{A}_{\parallel} \langle \oplus | \oplus | i \rangle \quad (PES) \quad (3.16)$$

$$M_{fi} = \vec{A}_{\perp} \langle f | \ominus | \oplus \rangle + \vec{A}_{\parallel} \langle f | \oplus | \oplus \rangle \quad (IPE) \quad (3.17)$$

Der erste Term verschwindet bei Anfangs- (End-)zuständen mit gerader, der zweite bei Zuständen mit ungerader Parität. Anhand der Polarisation der Photonen ist also eine Aussage hinsichtlich der Symmetrie der Anfangs- (End-)zustände möglich.

Da jedoch häufig weder eine Lichtquelle für polarisiertes Licht noch Detektoren, die auf die Polarisationsrichtung empfindlich sind, zur Verfügung stehen, zieht man den Zusammenhang zwischen Polarisation und Ausbreitungscharakteristik von Dipolstrahlung als Hilfsmittel heran. Letztlich heißt das, um Polarisations-eigenschaften der am Experiment beteiligten Photonen zu ermitteln, werden Intensitätsvariationen von Übergängen in Abhängigkeit vom Ein- bzw. Ausfallswinkel der Photonen α vermessen.

Für die Interpretation von derartigen Messungen mit UPS benutzt man, daß die Feldvektoren der elektromagnetischen Strahlung im Vakuum nur senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ausgerichtet sind. Bei unpolarisierter Strahlung ist also A_{\perp} für alle möglichen Einstellungen

α konstant, während \vec{A}_{\parallel} seine Richtung ändert. Ein ungerader Zustand würde demnach in Abhängigkeit von α keine Intensitätsvariation zeigen, während der Wirkungsquerschnitt für gerade Zustände mit dem Photoneinfallswinkel variieren kann.

Analog ist in der IPE unter der Annahme, daß es sich um Dipolstrahlung handelt, aus der Winkelverteilung der emittierten Photonen der Schluß auf die Symmetrie der beteiligten Zustände möglich [90, 19].

3.2 Das Experiment

3.2.1 Vakuumsystem und Aufbau des Rezipienten

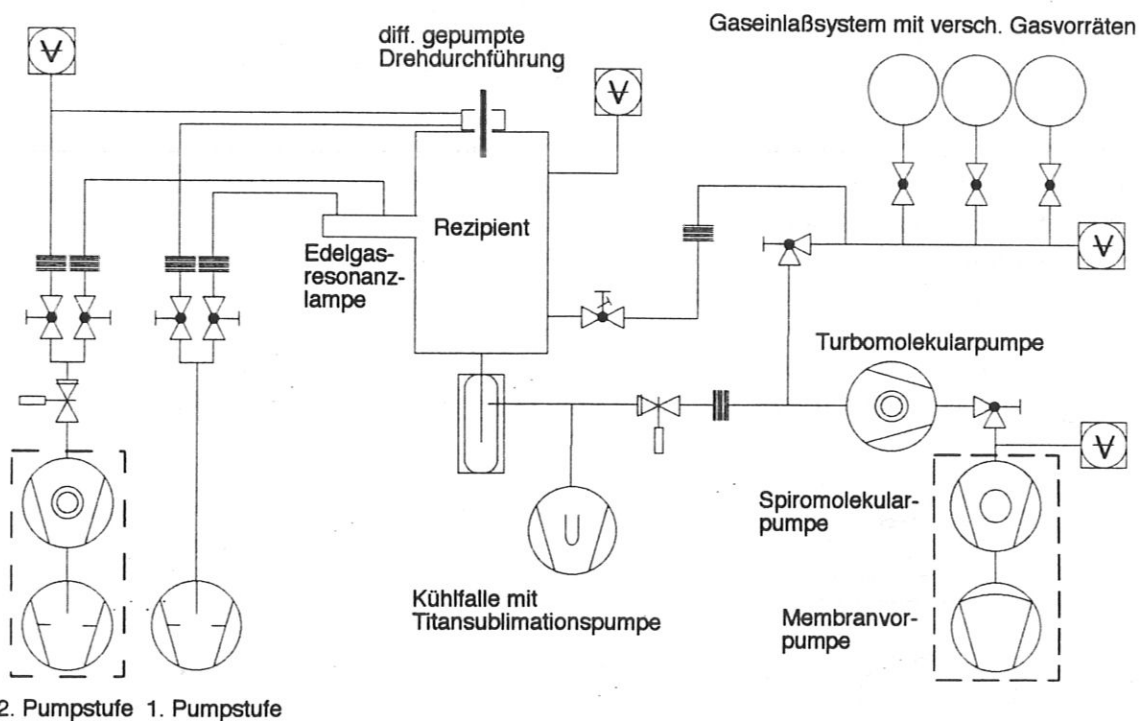


Abbildung 3.4: *Schema des vakuumtechnischen Aufbaus. Bestandteile neben dem Rezipienten sind das Hauptpumpsystem, die differentiellen Pumpstufen für Anbauten mit erhöhtem Gasanfall, und das Gaseinlaßsystem.*

Vakuumsystem Teil dieser und einer parallel verlaufenden Arbeit [10] war der Aufbau einer neuen UHV⁵-Apparatur. UHV ist für oberflächenphysikalische Experimente notwendig, da die Verunreinigung der Probenoberfläche durch Restgasadsorption die Meßzeit beschränkt. Mit dem erreichten Basisdruck von unter $4 \cdot 10^{-9}$ Pa konnte an einer einmal präparierten Oberfläche mehrere Stunden gemessen werden.

Abb. 3.4 zeigt das vakuumtechnische Schema der Apparatur. Der Rezipient wird von einer Stickstoffkühlfalle mit Titansublimationspumpe, einer Turbomolekularpumpe und in der jetzigen Ausbaustufe einem trockenlaufenden Vorpumpstand, bestehend aus einer Spiromolekularpumpe und einer Membranvorpumpe, evakuiert. Trockenlaufend bedeutet in diesem

⁵Ultrahochvakuum ($p < 10^{-5}$ Pa)

Zusammenhang, es wird kein Pumpenöl als Dichtmittel verwendet. Damit vermeidet man die sonst übliche Rückdiffusion von Öldämpfen in die Meßkammer, die dort an glühenden Filamenten gecrackt werden und in Form von Kohlenwasserstoffen zum Restgasspektrum beitragen. Die Folge ist ein höherer Anteil an reaktiven Bestandteilen in der Restgasatmosphäre und damit eine schnellere Verunreinigung der Probe.

Zwei Anbauten des Rezipienten, die Edelgasresonanzlampe (vgl. Kap. 3.2.3) und die Drehdurchführung des Manipulators, müssen zusätzlich zweistufig differentiell gepumpt werden, da während ihres Betriebes erhöhte Mengen an Gas anfallen. Dafür stehen eine konventionelle Drehschieberpumpe als erste Pumpstufe und ein Pumpstand aus einer Kombination von Drehschieber- und Turbomolekularpumpe als zweite Pumpstufe zu Verfügung.

Alle mechanischen Pumpen sind mit der Apparatur ausschließlich über Bälge verbunden und damit schwingungsmechanisch stark entkoppelt.

Bestimmte präparative Prozesse machen das Fluten des Rezipienten mit Gasen bei definierten Partialdrücken notwendig. Für diese Zwecke steht ein Gaseinlaßsystem zur Verfügung.

Rezipient Abschließend wird speziell auf den Aufbau der Meßkammer eingegangen. In Abb. 3.5 ist der zweiteilige Rezipient zu sehen. Beide Teile sind über einen golddrahtgedichteten Basisflansch miteinander verschraubt.

In der oberen Hälfte lassen sich die meisten der Anschlußmöglichkeiten der Präparations-ebene oder der Meße-bene zuordnen. Beide Ebenen werden in den folgenden Kapiteln noch näher beschrieben.

Der große, in die Deckfläche der zylindrischen Kammer eingelassene Flansch dient der Aufnahme eines Manipulators. An ihm ist über einen Probenstab und einen Haltemechanis-

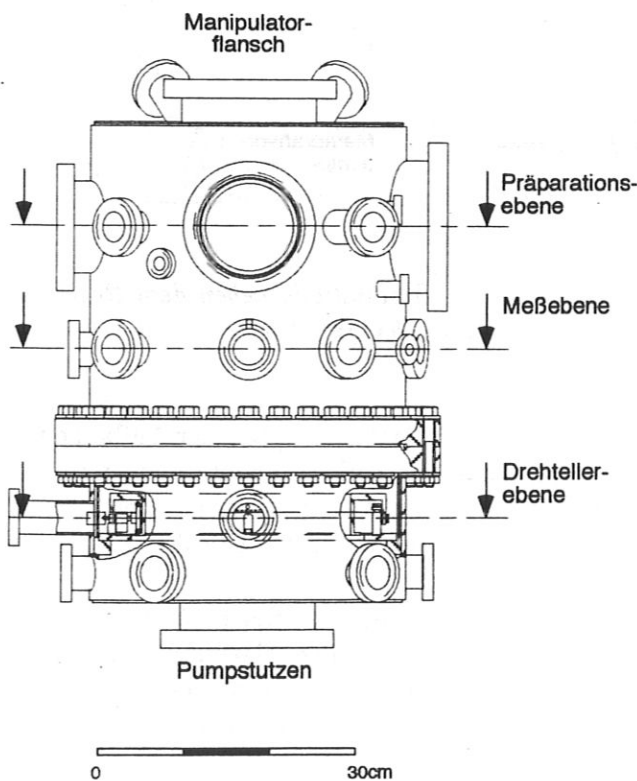


Abbildung 3.5: Darstellung der Meßkammer. Der Rezipient ist zweiteilig aufgebaut. Im unteren Teil ist der Drehteller untergebracht, die obere Hälfte besteht im wesentlichen aus Präparations- und Meße-bene.

mus [10] die Probe montiert. Die Probennormale steht dabei senkrecht zur Gefäßachse. Der Manipulator erlaubt den Probenkristall zwischen Präparations- und Meßebe zu verschieben und ihn um eine zur Gefäßachse parallele Achse zu drehen.

Über den Flansch im Boden wird das ganze System durch das oben beschriebene Hauptpumpsystem ständig gepumpt.

Im unteren Teil des Rezipienten ist der Drehteller, seine Lagerung und die Antriebsmechanik installiert. Es handelt es sich dabei um eine Montageplattform, die im UHV um die Gefäßachse rotierbar ist. Um ein möglichst effizientes Abpumpen der Kammer zu gewährleisten, ist der Drehteller ringförmig ausgeführt. Auf seine meßtechnische Bedeutung wird im Kap. 3.2.3 näher eingegangen. Die Flansche unterhalb der Drehtellerebene dienen zur Aufnahme von elektrischen Durchführungen für die Kontaktierung der Instrumente, die auf dem Drehteller montiert sind und zum Anschluß des Gaseinlaßsystems.

Da die Kammer aus Edelstahl mit niedriger magnetischer Permeabilität aufgebaut ist und darin Spektroskopiearten mit niederenergetischen Elektronen betrieben werden, ist eine zusätzliche Abschirmung gegen im Labor auftretende Magnetfelder, insbesondere dem Erdmagnetfeld, nötig. Es bot sich eine passive Kompensation über eine zweite, magnetisch hochpermeable Wandung an. Die beiden, ineinanderführenden Co-NeticTM-Zylinder sind der Form der Kammerhälften angepasst und befinden sich vollständig im UHV. Durch den geringen Abstand von nur etwa 5 mm zur Kammerinnenwand behindern sie den Meßbetrieb nicht. Trotz der großen Anzahl von Öffnungen, die zu einem unvermeidlichen Durchgriff der äußeren Felder führen, konnte am Probenort ein Abschirmfaktor von 70...90 erzielt werden.

3.2.2 Werkzeuge zur Präparation und Charakterisierung der Oberfläche

Die konventionellen Reinigungsverfahren für die verwendeten Kristalle [71], das Aufbringen der Adsorbate, die Präparation bestimmter Oberflächenphasen und nicht zuletzt die Kontrolle der präparierten Oberflächenstruktur machen ein umfangreiches Instrumentarium, zusätzlich zu den Hauptmeßmethoden UPS und IPE, notwendig. Diese Geräte sind in der Präparationsebene der Kammer installiert (vgl. Abb. 3.6). Alle diese Einrichtungen sind mit einer linearen Verschiebeeinrichtung ausgerüstet und können damit während ihres Einsatzes sehr nah an die Probe herangeführt werden.

Reinigung und Charakterisierung der Probe

Voraussetzung für die Präparation von Adsorbatsystemen ist eine atomar saubere Kristalloberfläche. Die Reinigung der Kristalle erfolgt durch Zerstäubung der obersten, verschmutzten Kristallagen durch Edelgasionenbeschuß. Für diesen Zweck steht eine Ionenkanone zur Verfügung.

Als analytische Hilfsmittel werden ein Quadrupol-Massenspektrometer und ein LEED-System mit 4-Gitter-Optik eingesetzt (vgl. Abb. 3.6).

Das Quadrupol-Massenspektrometer dient zur Analyse der Restgaszusammensetzung und für TDS⁶. Bei der TDS wird der Kristall vor dem Massenspektrometer (Abstand Kristalloberfläche – Eintrittsblende ≈ 1 mm) mit gleichförmiger Heizrate aufgeheizt. Die Zufuhr thermischer Energie bewirkt die Lösung der Adsorbat-Substrat-Bindung und die adsorbierbaren Teilchen können sich von der Oberfläche entfernen. Das Desorptionssignal zu einzelnen

⁶Thermodesorptionsspektroskopie

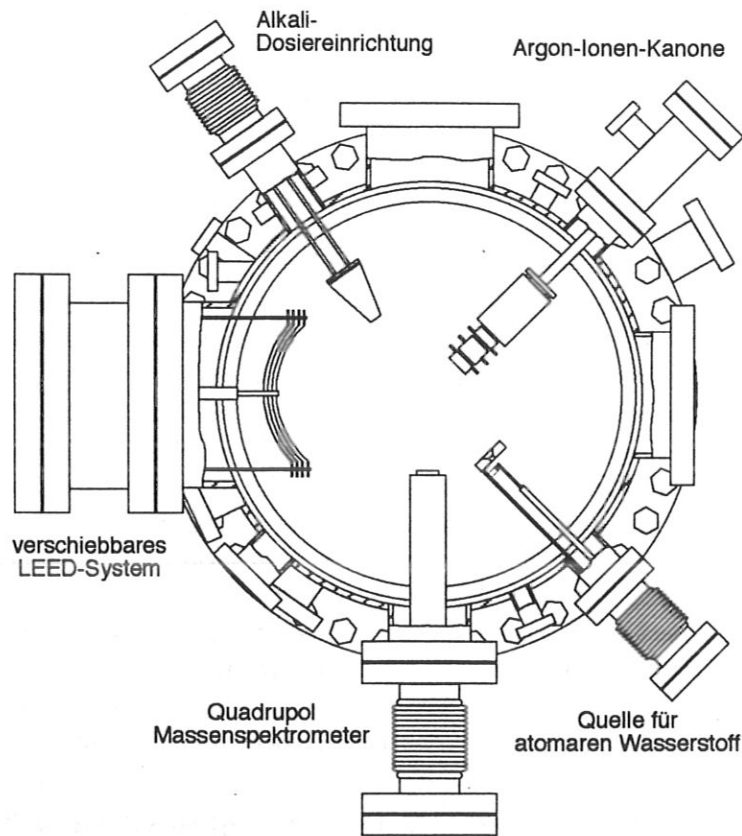


Abbildung 3.6: Schnitt durch die Präparationsebene der Meßkammer. Die installierten Geräte dienen zur Präparation und zur Analyse der Oberfläche. Nicht benutzte Flansche sind mit Fenstern verschlossen.

Massen wird über die Dauer des Experimentes aufgezeichnet. Aus den TDS-Spektren gewinnt man eine Vielfalt an Information über die adsorbierte Schicht und den Desorptionsprozeß. Auf Grund der Beobachtung welche Massen desorbieren, kann z.B. darauf geschlossen werden ob adsorbierte Teilchen atomar, molekular oder gar als chemische Verbindung mit Substratatomen die Probe verlassen. Eine Aufzeichnung von Massen typischer Verunreinigungen erlaubt Rückschlüsse auf die Reinheit der Schicht. Da das Integral von TDS-Spektren über die Zeit ein Maß für die Menge des desorbierten Materials ist, kann es zur relativen Bedeckungseichung verwendet werden. Schließlich können anhand der Form von TDS-Spektren Aussagen über die Bindungsverhältnisse und die Desorptionskinetik gemacht werden [79, 61].

Die LEED-Spektroskopie ist das oberflächenphysikalische Pendant zur Röntgenbeugung der Kristallographie. Durch die Beugung niederenergetischer Elektronen (20...200 eV) an der Kristalloberfläche gibt das LEED-Bild Auskunft über die Periodizität der Oberflächengeometrie, sowohl der sauberen als auch der adsorbatbedeckten Probe. Ergeben sich nach der Adsorption gut definierte LEED-Überstrukturen die den Schluß auf eine spezifische Bedeckung zulassen, ist sogar eine absolute Bedeckungseichung möglich.

Dosiereinrichtungen

Nach der Präparation der sauberen Kristalloberfläche folgt in einem zweiten Schritt das Aufbringen des Adsorbates. Die gebräuchlichste Methode ist, den Kristall für eine bestimmte Zeit dem zu adsorbierenden Gas unter erhöhtem Partialdruck auszusetzen. Manche Adsorbate eignen sich aber nicht für diese Dosierungsart und besondere Einrichtungen zur Dosierung werden notwendig.

Alkali-Verdampfer Zum Beschichten mit Natrium steht ein Alkali-Verdampfer mit eingebautem Alkali-Dispenser der Firma SAES GETTERS [83] zur Verfügung. Der Dispenser enthält das Natrium in gebundener Form als Na_2CrO_4 , außerdem eine Zr/Al-Legierung die bei der Metallerzeugung das Alkalisalz reduziert. Zum Betrieb wird der Dispenser durch Widerstandsheizung erwärmt. Die erhöhte Temperatur startet den Reduktionsvorgang und metallisches Natrium wird freigesetzt. Ein bimetallischer Draht gibt die Öffnung des Dispensers frei damit das Natrium austreten kann. Das Natriumschiffchen ist von einem geheizten Glaskonus umgeben, der den erzeugten Natriumdampf zu einem Strahl kollimiert.

Quelle für atomaren Wasserstoff Eine ausführliche Beschreibung dieser Dosiereinrichtung findet man in [10, 11]. Die grundlegende Funktionsweise beruht auf der thermischen Dissoziation von molekularem Wasserstoff. Die Moleküle durchströmen eine elektronenstoßgeheizte Wolframkapillare und werden dabei in Atome zerlegt. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Betriebsparametern (vgl. Kap. 4.2.2) erreicht man einen Dissoziationsgrad von etwa 40 % [10]. Damit kann atomarer Wasserstoff sehr effizient angeboten werden, was zu einer enormen Verkürzung der Dosierzeit und damit zu sehr sauberen Adsorbatschichten führt.

Halogenzelle Gerade bei Halogenen wird in zunehmendem Maße nicht mehr die konventionelle Dosiermethode verwendet. Das Fluten der Kammer mit dem gasförmigen Halogen führt wegen der hohen chemischen Reaktivität zur Korrosion von Teilen des UHV-Systems [55]. Eine Alternative bietet die Herstellung des Halogens *in situ* durch Festkörperelektrolyse eines entsprechenden Metallhalogenides. Damit wird der Halogenpartialdruck nur sehr lokal erhöht. Mit der hier verwendeten Ausführung einer Halogenzelle stieg der Druck im Rezipienten selbst bei längeren Dosierungsperioden nicht über $1.3 \cdot 10^{-8}$ Pa. Für die Produktion von Brom bietet sich Silberbromid als Elektrolyt an, da es wegen seines geringen Dampfdruckes auch UHV-Bedingungen genügt. Wird daran über eine Silberkathode und eine Platinanode Spannung angelegt, so scheidet sich an der Silberelektrode metallisches Silber ab. An der Platinelektrode wird Brom freigesetzt [63], das dann aus der geheizten Zelle verdampft.

Spencer et al. [93] präparierten das Silberbromid mit geringen Cadmiumbromid-Zusätzen aus der Schmelze. Die Cadmiumbromid-Dotierung soll die Anzahl der Gitterdefekte erhöhen, die für die Ionenleitfähigkeit verantwortlich gemacht werden. Entgegen dieser Methode wurde hier der Elektrolyt aus Pulver gepresst ($p \approx 5.8$ MPa) und entspricht daher eher gesintertem Material. Dieses Verfahren führt offensichtlich zu einer genügend hohen Defektdichte, so daß auf einen Cadmiumbromid-Zusatz verzichtet werden konnte. Um eine ausreichende Mobilität der Ionen im Elektrolyten zu gewährleisten wurde die Zelle bei einer Temperatur von 420 K [93] betrieben.

Scheuer [84] hat eine ähnliche Bromzelle in einer Testkammer ausgiebig charakterisiert. Dabei konnte mit der Zelle direkt in die Öffnung eines Quadrupol-Massenspektrometers

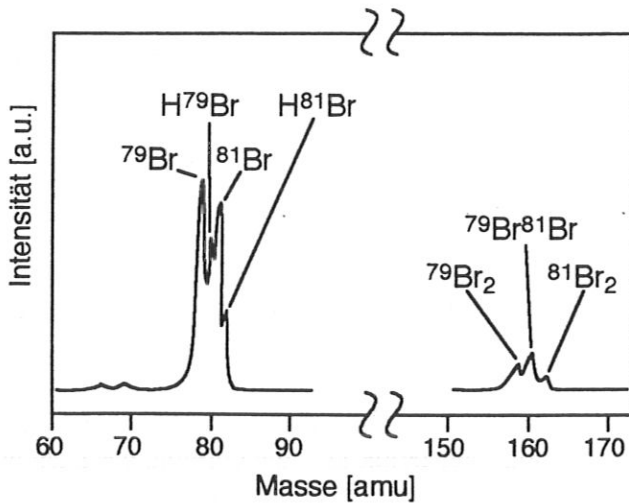


Abbildung 3.7: Massenspektrum während des Betriebes der Bromzelle. Neben atomarem und molekularem Brom kann auch HBr beobachtet werden. Das natürliche Isotopenverhältnis des Broms wird in der Peakstruktur abgebildet. Nach Scheuer [84].

gedampft werden. Während des Zellenbetriebes wurden dabei nicht nur molekulares, sondern auch atomares Brom und Bromwasserstoff nachgewiesen (vgl. Abb. 3.7).

Aus der zeitlichen Entwicklung der Peakintensitäten von Brom und Bromwasserstoff schließt Scheuer auf eine Brom-Wasserstoff-Reaktion im Restgas und an den Wänden der Kammer. Ob der Anteil des atomaren Broms durch Fraktionierung im Massenspektrometer selbst oder schon bei der Produktion in der Zelle entsteht, kann nicht beantwortet werden, da weder Fraktionierungsverhältnisse noch Nachweisempfindlichkeiten des Massenspektrometers für molekulares und atomares Brom bekannt sind.

Abb. 3.8 zeigt die hier verwendete Realisierung einer elektrochemischen Zelle zur Bromproduktion im UHV. Die Silberbromid-Tablette ist zusammen mit den beiden Elektroden zwischen zwei Glasröhrchen eingeklemmt, die mit Federn zusammengehalten werden. Die Platinelektrode hat die Form eines Netzes um die Bromdesorption zu erleichtern. Sie wurde im Anschluß an das Sintern mit geringerem Druck in die Tablette eingepresst. Die Temperatur des Silberbromid-Pellets wird über ein Ni-NiCr-Thermoelement an der Silberelektrode gemessen und über eine Heizwendel aus Tantaldraht ($\phi = 0.2 \text{ mm}$) eingestellt. Mit dieser Wendel wird auch die vordere Glasröhre geheizt, die während des Betriebes als Kollimator wirkt [38]. Damit soll das Kondensieren des Broms in der Zelle unterbunden werden. Die Zellenspannung U_{chem} wird an einen Platindraht, der an die Platinelektrode punktgeschweißt ist, und eine Komponente des Thermopaars angelegt.

Probentemperatur

Einer der wichtigsten Parameter für die am Anfang des Kapitels erwähnten Prozesse ist die Temperatur der Probe. Niedrige Temperaturen bis zu etwa 100 K erreicht man durch Kühlen der Probe über den mit flüssigem Stickstoff gefüllten Probenstab. Hohe Temperaturen werden durch Widerstandsheizung der Tantaldrähte erzielt, an denen die Probe aufgehängt ist. Die Heizung des Kristalls selbst vollzieht sich über Wärmeleitung. Je nach Heizleistung können damit Probentemperaturen weit über 1000 K erreicht werden.

Die Temperaturmessung des Kristalls erfolgte jeweils über ein Ni-NiCr-Thermoelementpaar. Am Platinkristall konnte das Thermoelement an die Rückseite punktgeschweißt werden. An der Kupferprobe wurde auf die Punktgeschweißung des Thermoelementes verzichtet,

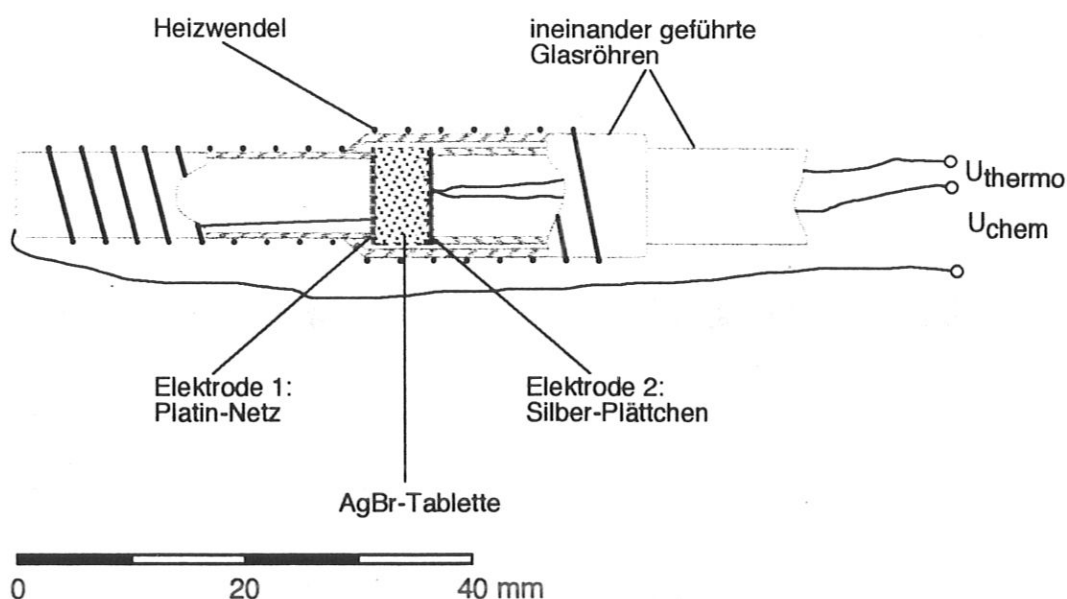


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der verwendeten Bromzelle. Zwischen zwei Glasröhrchen ist der Elektrolyt zusammen mit den beiden Elektroden eingeklemmt. Wird die Zellenspannung U_{chem} angelegt, entsteht an der Platinelektrode gasförmiges Brom. Der Teilchenstrahl wird durch das geheizte Glasrohr kollimiert auf die Probe gelenkt. Mit dem Thermoelement wird die Temperatur der Tablette gemessen und über die Heizwendel eingestellt.

da bei der Materialkombination Kupfer-Nickel die Gefahr der Diffusion besteht und so unter Umständen eine Verfälschung der Meßergebnisse möglich wäre. Die beiden Thermoelementdrähte wurden deshalb zuerst miteinander punktverschweißt und dann zwischen einen Haltedraht der Probe und die Probe selbst geklemmt.

3.2.3 UPS und IPE im Experiment

Die Kombination aus UPS und IPE in einer Apparatur ist, wie schon in der Einleitung erwähnt, bisher nur in wenigen Fällen realisiert. Damit können an einer einmal präparierten Oberfläche beide Methoden eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit eröffnet die unabhängige Winkeleinstellung von Einfallswinkel und Nachweiswinkel in beiden Spektroskopierarten. Dadurch gewinnt man neben Energie und Impuls der Elektronen auch Information über die Polarisation der beteiligten Photonen.

Wie diese Eigenschaften implementiert worden sind zeigt Abb. 3.9. Im oberen Teil des Bildes ist noch einmal das Schema der beiden Methoden dargestellt, um den Anschluß an den schon beschriebenen theoretischen Hintergrund herzustellen (vgl. Abb. 3.1). Im unteren Teil der Abbildung ist jeweils ein Schnitt durch die Messebene des Rezipienten zu sehen. Links im Bild sind die Geräte für die UPS, rechts die Einbauten für die IPE deutlich hervorgehoben. Da Photonenquelle bzw. Photonendetektoren fest in der Kammer installiert sind, wird der entsprechende Winkel $\alpha_{(i)}$ durch Drehung des Kristalls eingestellt. Die Veränderung des Nachweis- bzw. Einfallswinkels ϑ der Elektronen erreicht man durch Rotation des ringförmigen Drehtellers, auf dem Elektronenanalysator und Elektronenkanone montiert sind. ϑ wird dann positiv gezählt, wenn ϑ und $\alpha_{(i)}$ auf unterschiedlichen Seiten der Probennormalen liegen.

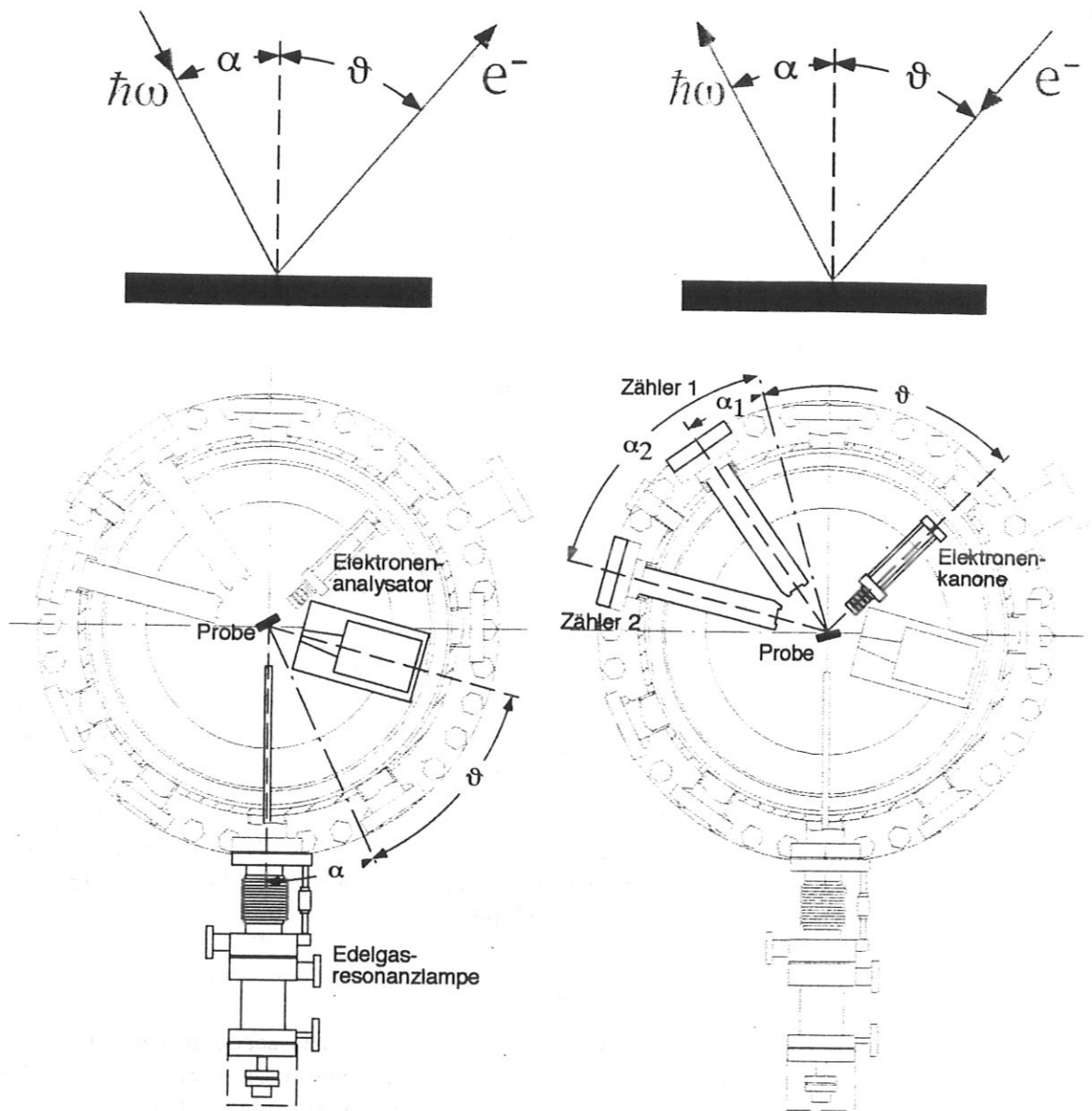


Abbildung 3.9: Schnitt durch die Messebene der Kammer. In der linken Hälfte der Abbildung ist das Schema und die experimentelle Anordnung zur UPS dargestellt. Analog dazu zeigt die rechte Hälfte die IPE. Die Edelgasresonanzlampe und die Zählrohre sind in die Kammer fest eingebaut, während Elektronenanalysator und Elektronenkanone auf den Drehteller montiert sind. Zusammen mit der Rotationsmöglichkeit der Probe lassen sich Einfallswinkel und Nachweiswinkel über einen weiten Bereich unabhängig voneinander einstellen.

IPE

Das IPE-Spektrometer besteht aus einer raumladungsbegrenzten Niederenergie-Elektronenkanone nach einem Entwurf von Erdmann und Zipf [26] und zwei energieselektiven Geiger-Müller-Zählrohren. Die Elektronen werden in der Kanone durch thermische Emission aus einer BaO-Flächenkathode freigesetzt und von einer Blende abgezogen. Eine nachgeschal-

tete, elektrostatische Einzellinse übernimmt die Strahlformung. Bei kinetischen Energien der Elektronen von 10 eV wird damit im Betrieb ein Probenstrom von etwa 5 μA erzielt.

Die verwendeten Zählrohre zeichnen sich durch einen energetischen Bandpaß bei 9.4 eV für die nachgewiesenen Photonen aus. Die Selektivität in der Detektionsenergie wird durch die Kombination der Ionisationsschwelle des als Füllgas verwendeten Joddampfs und der Transmissionskante des SrF_2 -Eintrittsfensters erreicht. Wie man in Abb. 3.9 erkennen kann, werden zwei Zählrohre benutzt, die einen Winkel von 40° einschließen. Die Verwendung von zwei Detektoren ermöglicht wegen der zwei Beobachtungsrichtungen eine grobe Polarisationsanalyse der detektierten Strahlung [90, 67, und Zitate darin] (vgl. Kap. 3.1).

Für die Halbwertsbreite der Apparatefunktion der gesamten Anordnung ergibt sich 0.4 eV [20, 21]. Die Zählraten aller hier dargestellten IPE-Spektren sind auf die Ladung normiert, die während jedes Meßpunktes an der Probe gemessen wurde.

UPS

Das anregende VUV-Licht wird von einer Edelgasresonanzlampe erzeugt. Da es für Photonen dieses Energiebereiches kein geeignetes Fenstermaterial gibt, muß die Lampe zum Vakuum hin offen betrieben werden. Die Photonen gelangen deshalb aus dem Gasentladungsraum über eine zweistufig gepumpte Glaskapillare in die UHV-Kammer (vgl. Kap.3.2.1). Bei dem erzeugten Licht handelt es sich um Linienstrahlung, deshalb ist durch die Auswahl des Edelgases eine gewisse Variation der Photonenenergie möglich. Das Angebot beschränkt sich allerdings auf einige diskrete Werte im Energiebereich von 11...41 eV [47, S.72]. Die Photoelektronen aus der Probe werden von einem Elektronenenergieanalysator winkelaufgelöst nachgewiesen. Es handelt sich dabei um einen simulierten sphärischen Analysatortyp, der von Jost [56] konstruiert und von Schönhense [87] verbessert wurde. Damit wird eine annähernd sphärische Feldkonfiguration ausschließlich durch zylindersymmetrische Bauelemente erreicht. Neben der einfacheren Fertigung ergibt sich dabei als weiterer Vorteil der wesentlich kompaktere Aufbau gegenüber einem sphärischen Modell. Allerdings ist zusätzlich zur Innen- und Außenelektrode ein Paar Korrekturplatten notwendig. Der Nachweis am Austrittsspalt des Analysators erfolgt mit einem Channeltron. Das Auflösungsvermögen derartiger Analysatoren hängt von der Durchlaufenergie ab. Durch eine geeignete elektrische Beschaltung des Analysators und einem elektrostatischen Retardierungselement vor der Eintrittsblende ist der Betrieb mit gleichbleibender Durchlaufenergie gewährleistet. Eine konstante energetische Auflösung ist deshalb über den gesamten Energiebereich sichergestellt.

Für sämtliche Messungen dieser Arbeit wurde als Paßenergie 2 eV verwendet. Der Analysator hat damit ein Auflösungsvermögen von ≈ 50 meV [97]. Da gegenüber diesem Wert die Linienbreite der VUV-Strahlung sehr klein ist, stimmt die Halbwertsbreite der gesamten Apparatefunktion mit dem Auflösungsvermögen des Analysators überein. Alle hier dargestellten Spektren wurden mit NeI-Licht ausgeführt. Das ist eine Spektrallinie des atomaren Neons bei 16.85 eV. Leider gibt es bei NeI-Betrieb den unangenehmen Nebeneffekt, daß ein weiterer Übergang des Neons nennenswert emittiert. Diese Linie liegt bei 16.67 eV, hat etwa 20 % der Hauptlinienintensität und bewirkt, daß man zwei sich überlagernde elektronische Spektren aufnimmt. Das von der Nebenlinie erzeugte Spektrum, auch Satellitenspektrum genannt, kann jedoch vom gemessenen Spektrum abgezogen werden. Das Verfahren ist im Anhang B ausführlich dargestellt. Die Satellitenspektren wurden bis auf wenige Ausnahmen, auf die speziell hingewiesen wird, bei allen hier gezeigten UPS-Spektren abgezogen.

Kapitel 4

Systeme

4.1 Einleitung

Zum Thema dieser Arbeit wurden schon ausführliche IPE-Experimente an der wasserstoffbedeckten [10, 78] und der natriumbedeckten [67] Ni(110)-Oberfläche im Rahmen bisheriger Promotionsarbeiten angestellt. Beide Adsorbate können an der Ni(110)-Oberfläche mr-Rekonstruktionen auslösen, wobei sich allerdings der Wachstumsmodus unterscheidet (vgl. Kap. 2.2). Da das Substratmaterial Nickel teilweise besetzte d-Bänder besitzt, sind die elektronischen Spektren immer von intensiven d-Beiträgen an der Fermienergie geprägt. Die Spektroskopie von intensitätsschwächeren Strukturen in diesem Energiebereich wird dadurch außerordentlich schwierig oder gar unmöglich. Die Beobachtung von Übergängen in Zustände, hier speziell Oberflächenzustände, an der Fermikante ist aber von großer Bedeutung, da erst die Besetzung eines Zustandes mit Elektronen zu einem energetischen Beitrag in der Gesamtenergiebilanz führt. Als Erweiterung der bisherigen Untersuchungen bietet sich als Substratmaterial das Kupfer an. Es steht im Periodensystem gleich neben dem Nickel und besitzt vollständig besetzte d-Bänder, die energetisch mindestens 2 eV unter der Fermienergie liegen und deshalb an der Fermikante keine Beiträge in den Spektren liefern. Bei Kupfer existiert außerdem bereits bei sauberer (110)-Oberfläche ein teilweise besetzter Oberflächenzustand. Das ist deshalb möglich, weil die Energielücke in der projizierten Bandstruktur am \bar{Y} -Punkt etwa 0.8 eV unter die Fermienergie reicht. Hier bietet sich die Möglichkeit zu untersuchen, ob besetzte und unbesetzte Oberflächenzustände auf Adsorption oder Rekonstruktion unterschiedlich reagieren.

Einem zusätzlichen Ansatzpunkt zum Studium der Oberflächenzustände mr-rekonstruierender fcc(110)-Oberflächen wurde mit der Untersuchung von adsorbatinduzierten Strukturen des Platins nachgegangen. Wie bereits in Kap. 2.2 erwähnt, hat dieses Metall, neben Gold, die besondere Eigenschaft, daß die (110)-Oberfläche bereits im sauberen Zustand (1×2) -mr-rekonstruiert. Durch die Zugabe von Adsorbaten, wie z.B. Halogenen [27] kann diese Rekonstruktion aufgehoben werden. Als Adsorbat wurde für diese Experimente Brom ausgewählt. Da es zu diesem System bisher keine veröffentlichten Informationen gibt, war zunächst eine umfangreiche Untersuchung zur Bestimmung der geometrischen Anordnung des Broms an der Oberfläche und zur Bedeckungsseichung notwendig.

Abschließend sei noch erwähnt, daß sich für die hier als Adsorbat verwendeten Elemente gerade in Zusammenhang mit der Adsorption an Oberflächen, ebenso eine Vielzahl von technologischen Fragestellungen ergeben. Alkalimetalle fördern beispielsweise die Wirkung bestimmter Katalysatoren, während Halogene als Katalysatorgift bekannt sind. Die Kenntnis der Wasserstoffbindung an metallischen Oberflächen ist bei der großtechnischen Realisierung von Synthesen organischer Materialien von besonderer Bedeutung.

4.2 H/Cu(110)

4.2.1 Adsorption von Wasserstoff

Mechanismus

Auf Übergangsmetallen chemisorbiert molekularer Wasserstoff dissoziativ. Das bedeutet, während des Adsorptionsvorgangs wird die intramolekulare Bindung zwischen den Wasserstoffatomen zu Gunsten der Metall-Wasserstoff-Bindung aufgebrochen (vgl. Abb. 4.1). Auf typischen einfachen Metallen (z.B. Aluminium, Magnesium) oder auf Edelmetallen (z.B. Kupfer, Silber, Gold) führt das Angebot molekularen Wasserstoffs bei Raumtemperatur nicht zu einer chemisorbierten Phase. Das Potentialdiagramm in Abbildung 4.1 zeigt, daß die Dissoziation des Moleküls durch eine Aktivierungsbarriere verhindert ist. Auf der Basis von LDA¹-Clusterrechnungen beschreiben Harris und Anderson [44, 43] einen Mechanismus, der das unterschiedliche Verhalten des Wasserstoffs qualitativ erklärt. Der wesentliche Unterschied beider Reaktionstypen rührt von den d-Zuständen des Substrates her, die in den Übergangsmetallen nur teilweise besetzt sind und dort im Laufe der Bindungsbildung als „Elektronensenke“ wirken. Die d-Bänder der einfachen Metalle oder der Edelmetalle sind entweder vollständig unbesetzt oder vollständig besetzt und können deshalb an der Adsorbat-Substrat-Bindung nicht teilnehmen.

Die Annäherung eines Wasserstoffmoleküls an eine Metalloberfläche führt zunächst zur Überlappung der metallischen s-Zustände mit dem σ_g -Orbital des Moleküls. Die Hybridisierung dieser Zustände liefert bindende und antibindende Komponenten, deren Nettoenergiebeitrag die Gesamtenergie anhebt da sie beide vollständig besetzt sind. Dieser Ener-

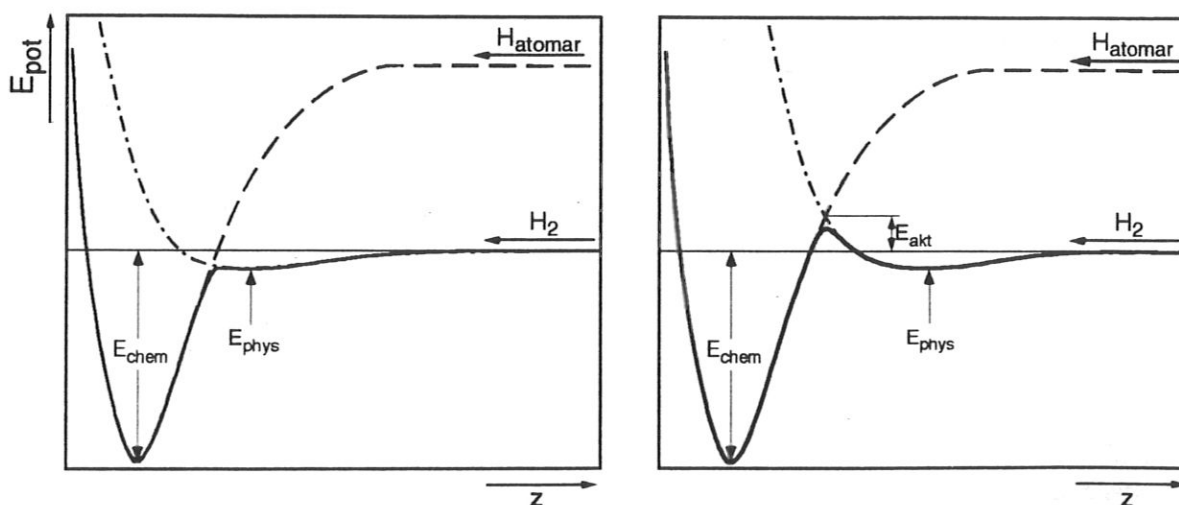


Abbildung 4.1: Potentielle Energie bei Annäherung eines Wasserstoffmoleküls, bzw. von zwei Wasserstoffatomen an ein Übergangsmetall (links) und an ein einfaches Metall (rechts). In beiden Fällen gibt es ein Physisorptionsminimum auf Grund von van-der-Waals-Kräften, das aber bei $T > 100$ K nicht besetzt wird. E_{chem} ist das Chemisorptionsminimum des atomaren Wasserstoffs. Im Fall der einfachen Metalle verhindert eine Aktivierungsbarriere E_{akt} die Dissoziation.

¹Local Density Approximation

giebeitrag wird aber zunächst von der ebenfalls einsetzenden attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkung überkompensiert. Bei weiterer Annäherung nimmt die energetische Aufspaltung von bindenden und antibindenden Beiträgen immer mehr zu, bis die antibindende Komponente in die Nähe des Fermi-niveaus gelangt. Auf dem Übergangsmetall können nun die Elektronen dieser antibindenden Komponente, ohne nennenswerten Energieaufwand, in die stark lokalisierten d-Zustände transferiert werden. Die Folge ist eine Absenkung der Pauli-Abstoßung. Dieser Elektronentransfer ist in den beiden anderen Metalltypen nicht möglich und es bildet sich die ansteigende Flanke der Aktivierungsbarriere aus. Die Dissoziation des Molküls wird dann bei weiterer Annäherung durch die Besetzung des σ_u -Orbitals, das bezüglich des Wasserstoffmoleküls antibindenden Charakter besitzt, ausgelöst.

Die Chemisorption von Wasserstoff ist aber dennoch möglich. In Experimenten, bei denen zur Dosierung ein Überschall-Molekularstrahl verwendet wird [1], können die Wasserstoffmoleküle wegen ihrer hohen kinetischen und inneren Energie die Aktivierungsbarriere überwinden. Eine weitere Möglichkeit zur chemischen Bindung des Wasserstoffs ergibt sich, wie aus dem Potentialdiagramm Abb. 4.1 ersichtlich ist, durch das Angebot des Wasserstoffs in atomarer Form. Eine Aktivierungsbarriere tritt dann während der Adsorption überhaupt nicht auf. Diese zweite Lösung wurde in den hier vorgestellten Untersuchungen verwendet. Zur Prädissoziation des Wasserstoffs diente die von Bischler und Bertel [11] entwickelte und bereits in Kap. 3.2.2 kurz vorgestellte Quelle für atomaren Wasserstoff.

Oberflächenphasen

Nach [45] ist atomarer Wasserstoff auf der Cu(110)-Oberfläche oberhalb 100 K immer in dreifach koordinierten Bindungsplätzen adsorbiert.

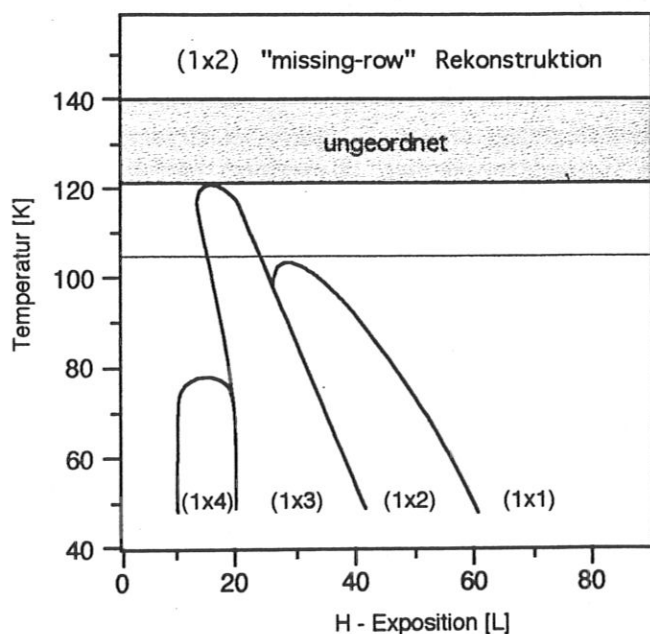


Abbildung 4.2: Phasendiagramm der wasserstoffbedeckten Cu(110)-Oberfläche. Die Abbildung zeigt die auftretenden Oberflächenstrukturen in Abhängigkeit vom Wasserstoffangebot und der Probertemperatur, wie sie mit der Streuung thermischer Atome bestimmt wurden. Nach [36].

Wie die Abbildung 4.2 zeigt, erzeugt der adsorbierte Wasserstoff unterhalb von 80 K in Abhängigkeit von der Bedeckung die Folge (1×4) , (1×3) , (1×2) und (1×1) an geordneten Überstrukturen [36]. Zwischen 100 K und 120 K wird nur mehr in einem bestimmten

Bedeckungsbereich die (1×3) Struktur beobachtet, die bereits unter 100 K am besten ausgeprägt war. Hayden et al. [46] schreiben dieser Struktur eine „buckling-row“-Rekonstruktion zu. Im Temperaturbereich zwischen 120 K und 140 K finden Goerge et al. [36] über den gesamten Bedeckungsbereich eine ungeordnete Oberfläche vor. Ab 140 K, wird in dieser Arbeit festgestellt, setzt bereits bei sehr kleinen Bedeckungen die Ausbildung einer (1×2) Überstruktur ein, die mit wachsender Bedeckung immer besser ausgebildet wird. Sowohl anhand der Streuung mit niederenergetischen Ionen [94], mit niederenergetischen Elektronen [69] als auch mit thermischen Atomen [82, 36] wurde diese Oberflächenphase mit einer mr-Rekonstruktion identifiziert.

4.2.2 Präparation

Reinigung der Cu(110)-Oberfläche

Zur Reinigung der Cu(110)-Probe wurden Zyklen aus thermischer Desorption, Sputtern mit Argon-Ionen und anschließendem thermischen Ausheilen angewendet [71]. Da dieser Kristall schon längere Zeit für oberflächenphysikalische Experimente in Gebrauch ist, reichten diese konventionellen Verfahren zur Reinigung völlig aus. Für den Sputterprozeß wurden Argon-Ionen mit 500 eV bei einem Probenstrom von etwa $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für ca. 15 min auf die Probe geschossen. Die Maximaltemperatur der thermischen Behandlungen betrug 870 K. Zur Kontrolle der Sauberkeit der Probenoberfläche dienten, in der Reihenfolge der Empfindlichkeit, die drei folgenden Kriterien:

- Prägnanz und Kontrast des LEED-Bildes.
- Die am Cu(110) mit UPS gemessene Austrittsarbeit. Der Wert von (4.47 ± 15) meV stimmte gut mit Daten aus [34] überein und konnte immer wieder reproduziert werden.
- IPE- und UPS-Spektren selbst: neben dem Vergleich der Spektren mit Daten von Schneider [86] und Kevan [58], dienten Position, Intensität und Halbwertsbreite des besetzten, kristallinduzierten Oberflächenzustandes am \bar{Y} -Punkt als Reinheitsmerkmal der Oberfläche. Gerade dieser Zustand erwies sich als extrem empfindlich auf Verunreinigungen [58].

Dosierung mit atomarem Wasserstoff

Die gesinterte Wolframkapillare der Wasserstoffquelle mußte vor jeder Anwendung gründlich ausgegast werden. Während der Dosierung wurde der Wasserstofffluß durch die Kapillare, gemessen am Anstieg des Wasserstoffpartialdrucks im Rezipienten auf $(8.0 \pm 1.6) \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^2$, konstant gehalten. Erst nachdem dieser Fluß konstant einreguliert war, wurde der Kristall vor die Austrittsöffnung der Kapillare mit einer Distanz von etwa 20 mm positioniert. Das Produkt aus dem Wasserstoffpartialdruck im Rezipienten zum Zeitpunkt der Dosierung und der Expositionszeit galt als Maß für die Dosis. Die Bedeckung wurde nach einer absoluten Bedeckungseichung aus [10] festgelegt. Der atomare Wasserstoff wurde stets in einem Temperaturbereich zwischen 100 K und 110 K angeboten. An der so präparierten Probe wurden die elektronischen Zustände der nicht mr-rekonstruierten Oberfläche vermessen. Ein Aufheizen des dosierten Kristalls auf 200 K induzierte die mr-Rekonstruktion und ermöglichte die

²korrigierte Druckangabe

Spektroskopie dieser Oberflächenmodifikation. Wie Messungen zur Adsorptionskinetik [10] zeigen, erzielt man die gleiche Oberflächenphase durch ein Angebot von atomarem Wasserstoff bei 200 K oder durch die Dosierung bei 100 K mit anschließendem kurzen Aufheizen bis 200 K. Ein darauffolgendes Wiederabkühlen auf 100 K diente der Reduzierung der thermischen Bewegung der Atome und führte deshalb zu schärferen Beugungsbildern [4] und intensiveren Strukturen in den elektronischen Spektren [86, 67].

4.2.3 Ergebnisse

Thermodesorption

Abbildung 4.3 zeigt TDS-Spektren der Cu(110)-Oberfläche nach der Dosierung mit atomarem Wasserstoff. Wasserstoff desorbiert ausschließlich molekular [10]. Teilbild 4.3a stellt ein TDS-Spektrum zur Sättigungsbedeckung bei 200 K Proben temperatur dar. Dominierende Struktur im Spektrum ist ein scharfes Desorptionsmaximum bei etwa 320 K das von einer ausgeprägten Schulter bei 280 K eingeleitet wird. Der Desorptionseinsatzpunkt liegt bei 200 K. Bischler bestimmte die Sättigungsbedeckung bei dieser Proben temperatur zu (0.45 ± 0.06) ML [10]. Form des Spektrums, Temperatur des Desorptionsmaximums und der Wert der Sättigungsbedeckung stimmen mit Daten von Anger et al. [1] recht gut überein. Die wasserstoffbedeckte Oberfläche wurde dort mit einem Überschallmolekularstrahl bei einer Proben temperatur von 190 K präpariert. Anger et al. stellten fest, daß die Form ihrer gemessenen TDS-Spektren mit einem Desorptionsprozeß zweiter Ordnung voll kompatibel ist, d.h. auch nach einer molekularen Dosierung ist der Wasserstoff atomar an der Oberfläche gebunden. Aus der großen Ähnlichkeit der Spektren läßt sich schließen, daß unabhängig ob mit atomarem Wasserstoff oder mit dem Molekularstrahl präpariert wurde, gleichartige Oberflächenstrukturen entstehen. Johnson et al. [54] kamen im Rahmen ihrer Untersuchungen am Adsorbatsystem H/Ni(111) zum gleichen Schluß.

Eine veränderte Situation ergibt sich, wenn mit ähnlichem Wasserstoffangebot bei einer Proben temperatur von 100 K präpariert wird. Teilbild 4.3b zeigt das TDS-Spektrum einer so vorbereiteten Oberfläche. Wesentlicher Unterschied zum Spektrum in Abb. 4.3a ist eine zusätzlich hinzukommende Desorptionsstruktur im Temperaturbereich zwischen 150 K und 220 K. Von Thermodesorption bei derart tiefen Temperaturen, an diesem System, wurde bisher in der Literatur noch nichts berichtet. Selbst nach der Dosierung mit dem Molekularstrahl bei 140 K [46] konnte die Tieftemperaturdesorption nicht beobachtet werden, obwohl diese Proben temperatur unter der Einsatztemperatur des TDS-Spektrums liegt. Genau im gleichen Temperaturbereich finden Johnson et al. [54] jedoch eine zusätzliche Struktur im Thermodesorptionsspektrum des Systems H/Ni(111). Sie bildet sich auch dort erst dann aus, wenn Wasserstoff statt molekular in atomarer Form angeboten wird. Die Autoren führen die Tieftemperaturstruktur aufgrund von HREELS³-Messungen auf Wasserstoff zurück, der unter der Oberfläche gebunden ist. Sie geben für den absorbierten Wasserstoff einen interstitiellen Bindungsplatz mit oktaedrischer Umgebung an.

In Analogie zu H/Ni(111) wird auch am hier untersuchten System der TDS-Tieftemperaturzustand mit „subsurface“-Wasserstoff identifiziert. Folgende Argumente unterstützen diese Interpretation:

- Die Thermodesorptionsspektren beider Systeme zeigen deutliche Ähnlichkeiten.

³High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

- Bei beiden Systemen kommt es nur bei atomarer und nicht bei molekularer Dosierung zur Ausbildung dieses Zustandes.
- Theoretische Untersuchungen bestätigen sowohl für Ni(111) als auch für Cu(110) Bindungsplätze unter der Oberfläche [73, 52]. Ebenso finden Chou und Chelikovsky mit ihren Gesamtenergierechnungen zum System H/Ru(0001) [14] die Existenz von „subsurface“-Wasserstoff.
- Wegen der hohen kinetischen Energie der Wasserstoffatome ist die Ankopplung an die Phononen des Kristalles schwach. In erster Näherung treffen die Wasserstoffatome deshalb auf ein starres, unbewegliches Kristallgitter [12]. Für diesen Fall beträgt die Höhe der Penetrationsbarriere zur Besetzung des Bindungsplatzes unter der Oberfläche nach Rechnungen von Jacobsen und Nørskov für ein freies Wasserstoffatom etwa 0.8 eV [52]. Bei etwa 1800 K Strahltemperatur kann diese Barriere aber von einem nennenswerten Anteil der Wasserstoffatome wegen der Verteilung der kinetischen Energie gemäß der Maxwell-Boltzmann-Statistik überschritten werden.

Für die folgende Diskussion muß deshalb davon ausgegangen werden, daß sich die Konfiguration des Systems bei 100 K und bei 200 K Proben temperatur nicht nur durch die unterschiedliche Oberflächenmodifikation unterscheidet, sondern ebenso durch die Existenz von adsorbiertem Wasserstoff im Fall der Tieftemperaturpräparation.

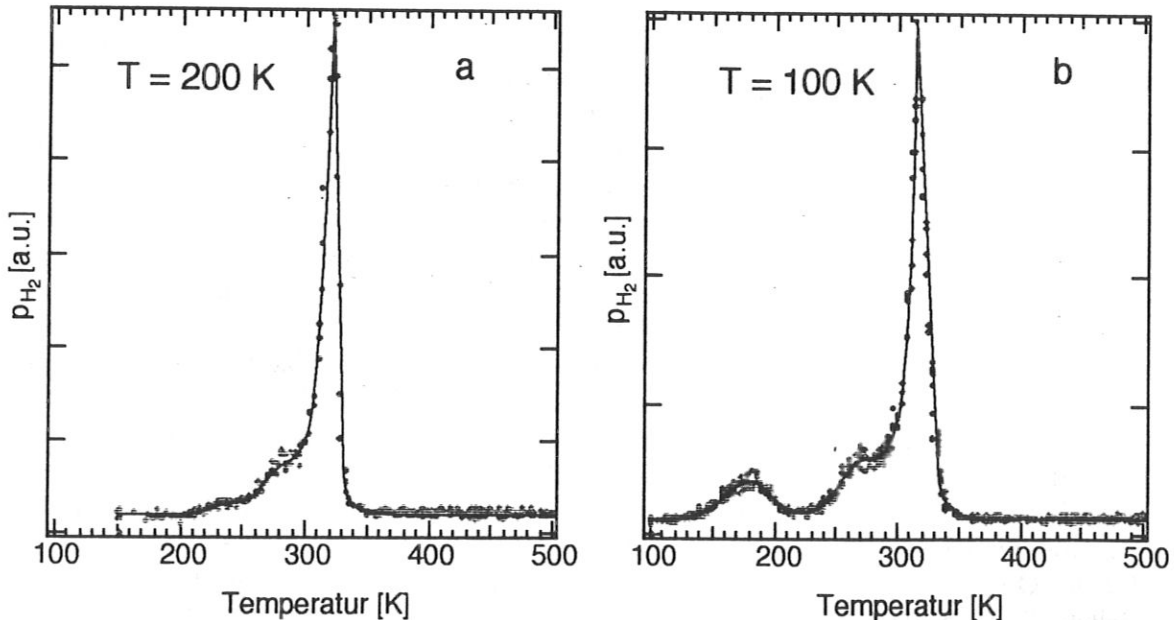


Abbildung 4.3: Wasserstoff-Thermodesorptionsspektren von Cu(110). In beiden Fällen betrug die Exposition etwa 2.5 L und die Desorptionsrate ≈ 2.8 K/s. Bei einer Proben temperatur von 200 K führt diese Exposition zur Sättigungsbedeckung. Teilbild a zeigt das zugehörige Thermodesorptionsspektrum. Wie in Teilbild b dargestellt, führt dieselbe Exposition im Thermodesorptionsspektrum zu einer zusätzlichen Struktur bei niedrigen Temperaturen, die von Wasserstoff herrührt, der im Volumen gebunden ist.

Oberflächenzustände am \bar{Y} -Punkt bei 100 K

Die Abbildung 4.4 zeigt die Entwicklung des besetzten (linkes Teilbild) und des unbesetzten (rechtes Teilbild), kristallinduzierten Oberflächenzustandes. Dabei ist zu beachten, daß die Energieachsen für UPS- und IPE-Spektren unterschiedlich skaliert sind. Die Spektren wurden nach unterschiedlichen Wasserstoffangeboten bei einer Proben temperatur von 100 K aufgenommen.

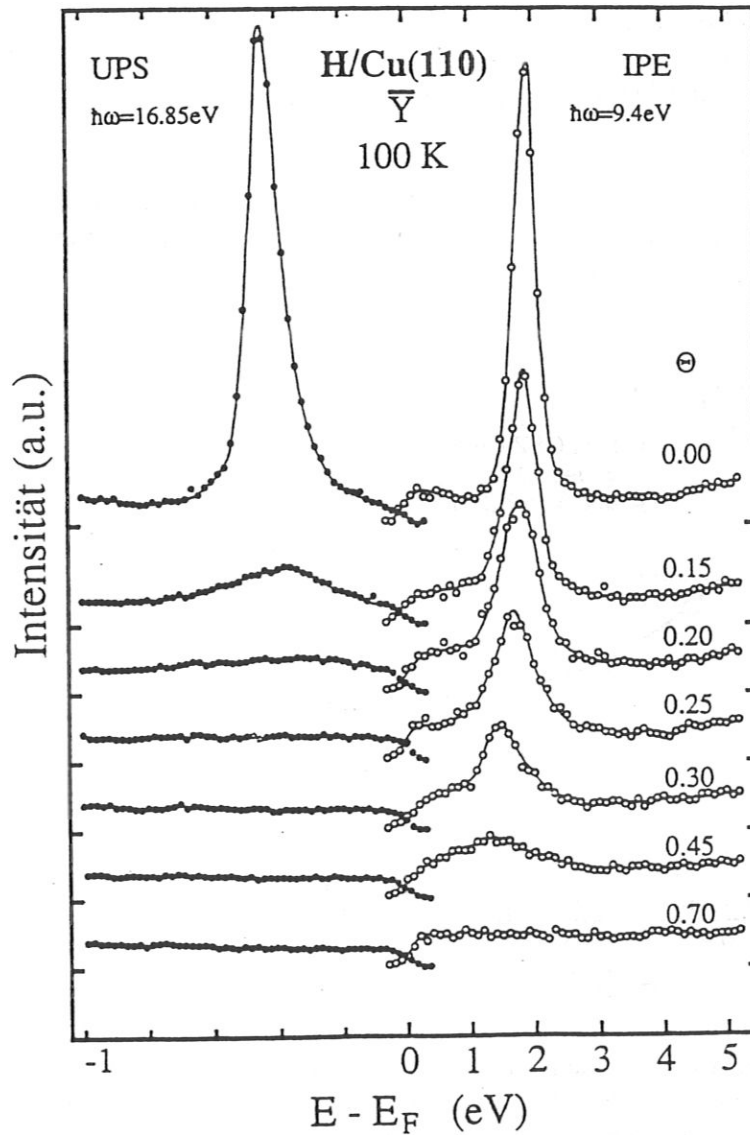


Abbildung 4.4: Besetzter (links) und unbesetzter(rechts) Oberflächenzustand am \bar{Y} -Punkt der Cu(110)-Oberfläche bei 100 K in Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Energieachse für UPS- und IPE-Spektren. Die UPS-Messungen für den besetzten Zustand wurden mit 40° Photoneneinfallswinkel und 30° Elektronennachweiswinkel aufgenommen. Der Photonennachweiswinkel bei den IPE-Messungen für das rechte Teilbild betrug 35° . Der Elektroneneinfallswinkel wurde so nachgedreht, daß k_{\parallel} konstant blieb.

Intensität Wie die UPS-Spektrenserie zeigt, wird der besetzte Oberflächenzustand schon bei geringsten Adsorbatgaben drastisch gedämpft. Bereits bei einer Bedeckung von 0.25 ML ist der Zustand nicht mehr zu sehen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt der, mit IPE gemessene, unbesetzte Zustand. Obwohl auch hier die Intensität mit wachsender Bedeckung unterdrückt wird, ist er bis zu einer Bedeckung von 0.45 ML noch deutlich erkennbar. Bei noch höheren Bedeckungen verschwindet er auch hier vollständig.

Dieses Verhalten steht in starkem Kontrast zur Entwicklung des entsprechenden, unbesetzten, kristallinduzierten Oberflächenzustandes der wasserstoffbedeckten Ni(110)-Oberfläche [78]. Wasserstoff induziert auf dieser Oberfläche, bei 100 K Probertemperatur und genügend hoher Bedeckung, eine „pairing-row“-Rekonstruktion und sättigt erst mit 1.5 ML. Wie die IPE-Messungen an diesem System zeigen, wird dort der Oberflächenzustand weder durch die Chemisorption des Wasserstoffs, noch durch die eintretende Rekonstruktion vollständig unterdrückt. Obwohl auch hier der Oberflächenzustand bis zu einer Bedeckung von etwa 1 ML etwa die Hälfte seiner Intensität verliert, nimmt sie bei weiterer Bedeckungserhöhung kaum noch ab (vgl. Abb. 4.5). Der Zustand bleibt eine dominierende Struktur im IPE-Spektrum.

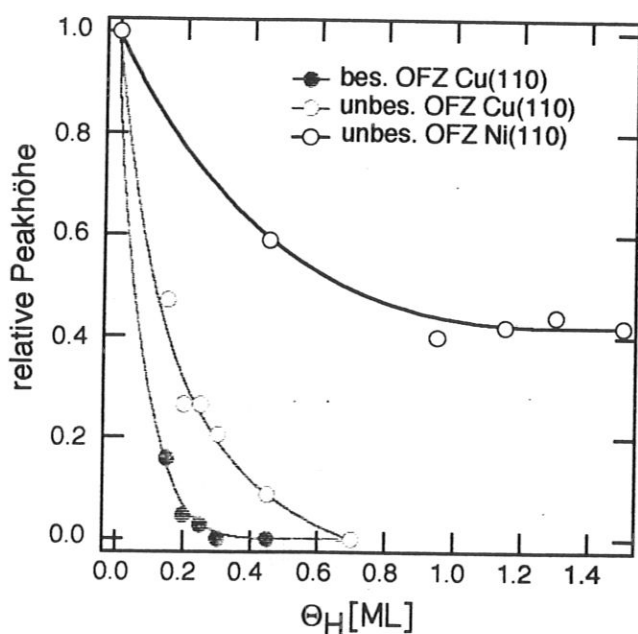


Abbildung 4.5: Peakhöhe der Oberflächenzustände in Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung. Dargestellt ist jeweils die Peakhöhe bezogen auf die Höhe des Zustandes der sauberen Oberfläche.

Die starke Dämpfung beider Oberflächenzustände am hier untersuchten System im Vergleich mit dem System H/Ni(110), ist als weiteres Indiz für die Absorption von Wasserstoff zu werten. Wegen der recht ähnlichen elektronischen Struktur von Nickel und Kupfer, vor allem im Bereich der sp-artigen Valenzzustände, ergibt sich von seiten des Substrates kein Anhaltspunkt für einen derart drastischen Unterschied in den Intensitäten dieser Zustände. Andererseits ist aber damit zu rechnen, daß der absorbierte Wasserstoff ungeordnet vorliegt, da sowohl die Diffusionsbarriere zu anderen Volumenplätzen als auch die Barriere zur Besetzung eines Oberflächenplatzes bei 100 K Probertemperatur kaum überwunden werden kann [12]. Die ungeordnete Absorption stört aber die Periodizität des Systems und reduziert daher die Intensität der Oberflächenzustände in den gemessenen Spektren.

Interessanterweise reagieren besetzter und unbesetzter Oberflächenzustand unterschied-

lich empfindlich auf die Wasserstoffgaben. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die sich für die beiden zugehörigen Wellenfunktionen ergibt.

Energetische Verschiebung Die Abb. 4.6 zeigt einen Vergleich der energetischen Position der unbesetzten Oberflächenzustände der Cu(110)- und der Ni(110)-Oberfläche. Auf der Kupferoberfläche verschiebt der Zustand mit zunehmender Wasserstoffbedeckung von 1.9 eV über der Fermienergie abwärts bis zu 1.3 eV bei Oberflächensättigungsbedeckung. Die Verschiebung des Oberflächenzustandes des H/Ni(110)-Systems verläuft in die gleiche Richtung, ist aber mit 1.5 eV sehr viel größer als am Kupfer. Ein Einfluß von der „pairing-row“-Rekonstruktion kann dort nicht beobachtet werden, da die d-Zustände dieser Metalle an den Positionen der Atome lokalisiert sind und deshalb vom Geschehen an der Oberfläche kaum beeinflusst werden.

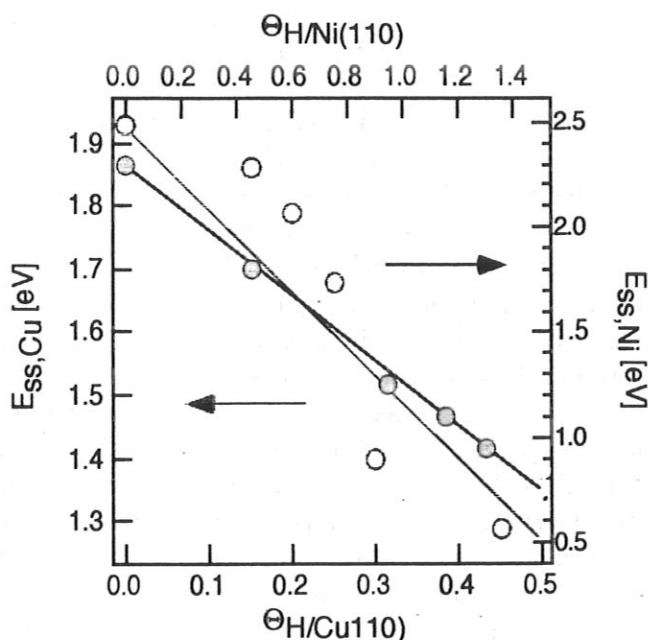


Abbildung 4.6: Energetische Position des unbesetzten Oberflächenzustands in Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung. Die Datenpunkte für das System H/Cu(110) beziehen sich auf die links/unten Achsenkombination, die Punkte für H/Ni(110) auf die Kombination rechts/oben. Man beachte den Skalierungsfaktor drei zwischen den entsprechenden Achsen.

Für beide Sätze von Meßpunkten wurde eine Gerade angepaßt. Die Abweichung von der Linearität der Meßpunkte des H/Cu(110)-Systems ist womöglich auf die stärkere Rückrelaxation des Kupfers zurückzuführen. Sowohl die Bedeckungsachse, als auch die Energieachse für die Daten des H/Ni(110)-Systems wurden um den Faktor drei kontrahiert. Aus der annähernd gleichen Steigung der angepaßten Geraden kann abgeleitet werden, daß die energetische Verschiebung der Oberflächenzustände pro adsorbiertem Wasserstoffatom nahezu identisch ist. Das ähnliche Verhalten der Oberflächenzustände ist ein erneuter Hinweis auf die Ähnlichkeit in der sp-Bandstruktur beider Substrate. Ihre unterschiedliche d-Bandstruktur kann im Verhalten der Oberflächenzustände nicht beobachtet werden.

Am System H/Ni(110) wird die Verschiebung der Oberflächenzustände in erster Linie durch einen elektrostatischen Effekt erklärt. Die Überlagerung des attraktiven Potentials der Wasserstoffatome mit dem Potential des Substrates führt zu einer Absenkung des potentiellen Energieanteiles dieser Zustände [78]. Im NFE-Modell der Oberflächenzustände kann

dieser Effekt durch eine Absenkung des konstanten Potentials zwischen Bildladungspotential und Kristallpotential modelliert werden. Wegen der ähnlichen sp-Bandstruktur beider Metalle läßt sich diese Interpretation auch auf die wasserstoffbedeckte Kupferoberfläche anwenden.

Oberflächenzustände am \bar{Y} -Punkt und mr-Rekonstruktion

Wird die mit Wasserstoff bedeckte Cu(110)-Oberfläche bis 200 K angelassen, erscheinen schon bei sehr kleinen Bedeckungen im LEED-Bild Reflexe an halbzahligen Positionen in der [001]-Richtung, deren Intensität und Kontrast mit wachsender Bedeckung zunimmt.

Wie bereits erwähnt, wird durch das Aufheizen der Oberfläche der Rekonstruktionsprozeß aktiviert, der zu dieser (1×2) -LEED-Struktur führt. Die Abb. 4.7 zeigt, in Analogie zur Spektrenserie in Abb. 4.4, die Abhängigkeit der Oberflächenzustände von der Wasserstoffbedeckung, wenn die Cu(110)-Oberfläche mr-rekonstruiert.

Nach dem Aufheizen der Probe ist sowohl der besetzte als auch der unbesetzte Oberflächenzustand, trotz starker Dämpfung, bis zu einer Bedeckung von etwa 0.3 ML gut beobachtbar. Der jetzt wesentlich schwächere Intensitätsrückgang des besetzten Oberflächenzustandes im Vergleich zur Adsorption auf der kalten Oberfläche, ist wahrscheinlich auf das Fehlen des „subsurface“-Wasserstoffs zurückzuführen. Trotz der schwächeren Dämpfung ist eine drastische Verbreiterung des Zustandes feststellbar. Im Gegensatz zum besetzten Oberflächenzustand zeigt der unbesetzte eher eine etwas stärkere Intensitätsabnahme mit der Bedeckung, im Vergleich zur Situation auf der kalten Probe.

Neben dem Oberflächenzustand bei -420 meV entwickelt sich schon ab 0.15 ML eine weitere Struktur bei etwa -650 meV. Dieser zusätzliche Zustand ist allerdings relativ schwach ausgeprägt und wird mit Erreichen der Sättigungsbdeckung unterdrückt. Für seine weitere Untersuchung wurden zusätzliche Anlaßexperimente durchgeführt, die weiter unten vorgestellt werden. Im mittleren Bedeckungsbereich zwischen 0.15 ML und 0.3 ML koexistieren beide Zustände. Da der Oberflächenzustand mit 420 meV Bindungsenergie charakteristisch für die saubere Cu(110)-Oberfläche und der Oberflächenzustand mit 650 meV offenbar charakteristisch für die mr-rekonstruierte Oberfläche ist, kann davon ausgegangen werden, daß auf der Oberfläche ausgedehnte Inseln der mr-rekonstruierten Phase existieren.

Das Verhalten der Oberflächenzustände legt für das hier untersuchte System den Rekonstruktionsmechanismus nahe, der bereits auf der wasserstoffbedeckten Ni(110)-Oberfläche mit der Rastertunnelmikroskopie beobachtet wurde (vgl. Kap. 2.2). Der zusätzliche Oberflächenzustand in den UPS-Spektren ist auf die Bereiche zurückzuführen, die an Stufen zu rekonstruieren beginnen. Die Dämpfung und Verbreiterung speziell des Oberflächenzustandes der sauberen Teilflächen deutet auf die Ausbildung der „missing-rows“ und „added-rows“ auf den freien Terrassen hin. Die entstehenden Reihen sind in $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert und in [001]-Richtung absolut unregelmäßig angeordnet. Dadurch wird die Periodizität in der \bar{Y} -Richtung stark gestört.

Diese Interpretation wird durch die Ergebnisse aus Streuexperimenten mit thermischen Atomen unterstützt [36]. Dort findet man schon bei kleinsten Bedeckungen Inseln der mr-rekonstruierten Phase, die eine durchschnittliche Ausdehnung von mindestens 250 Å haben. Zusätzlich schließen die Autoren aus der Abnahme der spekularen Streuintensität auf ebenfalls vorkommende kleinere Streuzentren. Die Daten einer quantitativen LEED-Analyse von Moritz et al. [69] deuten allerdings ausschließlich auf die Ausbildung von Rekonstruktionsinseln hin.

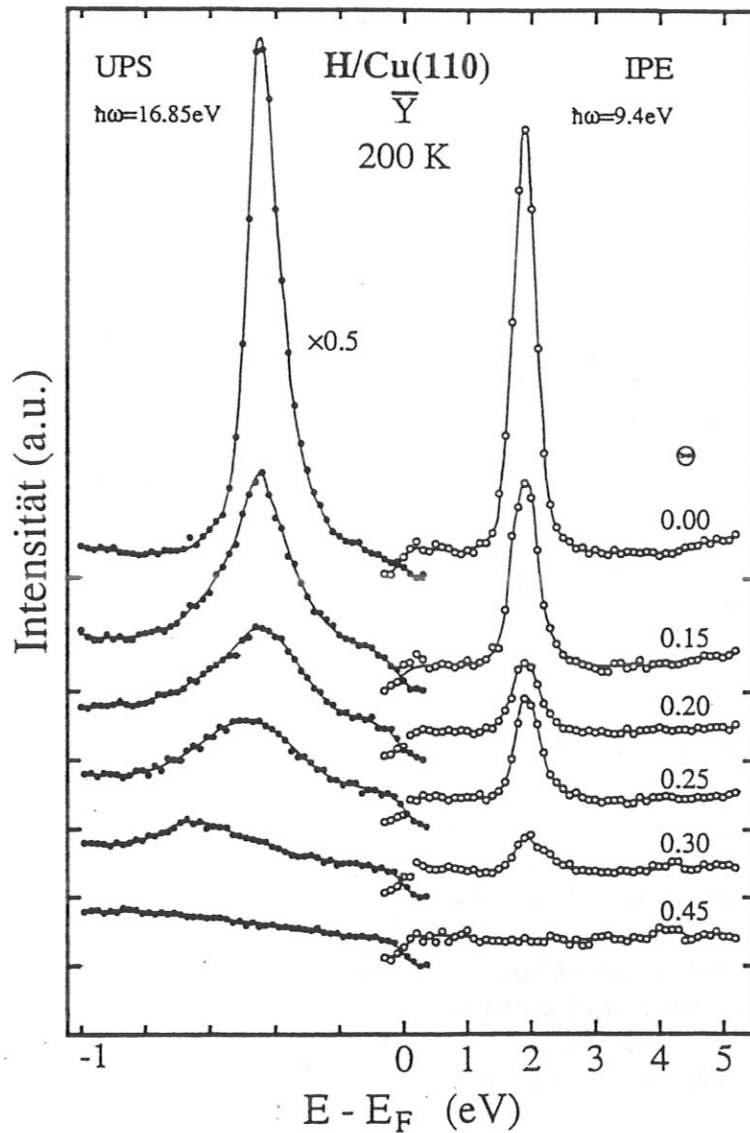


Abbildung 4.7: UPS- und IPE-Spektren mit besetztem (links) und unbesetztem (rechts) Oberflächenzustand am \bar{Y} -Punkt der Cu(110)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung. In diesem Fall wurde der Kristall nach dem Angebot des Wasserstoffs bei 200 K angelassen um die mr-Rekonstruktion zu induzieren. Die Spektren wurden unter gleichen geometrischen Bedingungen wie die Daten in Abb. 4.4 aufgenommen.

Energetische Verschiebung Die energetische Absenkung des besetzten Oberflächenzustandes der mr-rekonstruierten Inseln, um etwa 230 meV entspricht einer Zunahme der Bindungsenergie. Die mr-rekonstruierte Phase wird deshalb durch diesen Zustand stabilisiert.

Der unbesetzte Oberflächenzustand liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit, unabhängig von der Menge an adsorbiertem Wasserstoff mit 1.95 eV an der gleichen Position wie bei sauberer Oberfläche. Das Anlassen der wasserstoffbedeckten Oberfläche und die damit verbundene mr-Rekonstruktion führt dem zufolge zu einer energetischen Anhebung des unbesetzten Oberflächenzustandes. Die Energiedifferenz nimmt mit wachsender Bedeckung dra-

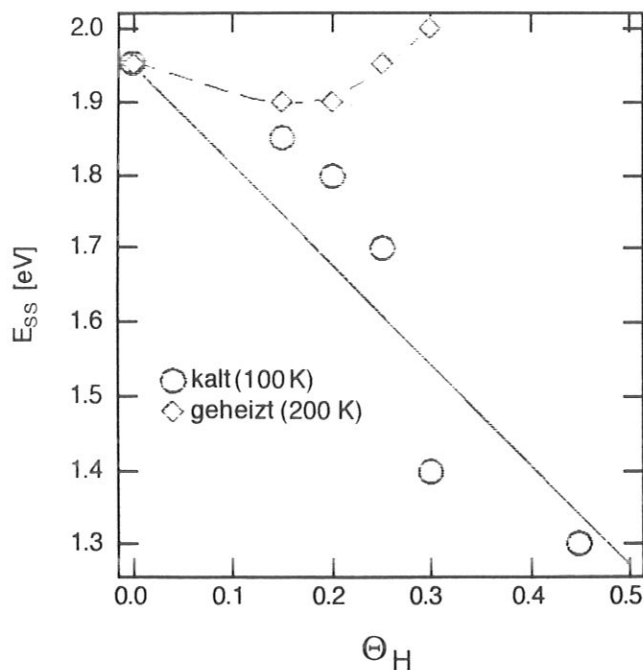


Abbildung 4.8: Energetische Position des unbesetzten Oberflächenzustands auf der Cu(110)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung der Oberfläche. Kreise symbolisieren die Position des Zustandes auf der kalten Oberfläche, Quadrate indizieren die Position des Zustandes auf der mr-rekonstruierten Fläche.

stisch zu und erreicht bei 0.3 ML ihr Maximum. Eine darüberhinausgehende Beobachtung ist wegen der Unterdrückung des Zustandes nicht mehr möglich. Wie bisherige Untersuchungen an alkaliinduzierten mr-rekonstruierten fcc(110)-Metalloberflächen zeigen [67], ist die Aufwärtsverschiebung von unbesetzten Oberflächenzuständen am \bar{Y} -Punkt charakteristisch für mr-Rekonstruktionen. Rekonstruktionsarten, die nur durch kleine Verrückungen der Oberflächenatome gekennzeichnet sind, wie die „pairing-row“-Rekonstruktion der Ni(110)-Oberfläche, zeigen diese Verschiebung nicht (siehe Abb. 4.6). Unter Rücksichtnahme darauf, daß sich während der mr-Rekonstruktion das Verhältnis von Adsorbat- zu Substratatom in der obersten Lage drastisch ändert, hat Memmel [67] durch eine Korrektur der Adsorbatschichtdicke im Rahmen des NFE-Modells dieses Verhalten reproduziert (siehe auch Seite 8).

Temperaturstabilität der mr-rekonstruierten Phase Um die Temperaturabhängigkeit der mr-rekonstruierten Oberflächenphase zu studieren wurde folgendermaßen verfahren: Nach einer Wasserstoffdosierung von 2.2 L bei 100 K Proben temperatur, das entspricht einer Sättigungsbedeckung der Oberfläche, wurde der Kristall sukzessive zu immer höheren Temperaturen schrittweise aufgeheizt. Zwischen den einzelnen Heizperioden wurde das System wieder auf 100 K abgekühlt und ein UPS-Spektrum am \bar{Y} -Punkt aufgenommen. Die beiden Spektrenserien in Abb. 4.9 zeigen das Ergebnis zweier Meßreihen. Sie unterscheiden sich lediglich in der zuerst angewendeten Heiztemperatur. Für die Serie links wurde der Kristall zunächst auf 225 K, für die rechte Serie zuerst auf 250 K geheizt.

Nach dem Heizen bis zu 225 K erscheint, ziemlich schwach ausgebildet, ausschließlich der für die mr-Rekonstruktion charakteristische, besetzte Oberflächenzustand mit 650 meV Bindungsenergie. Neben einer geringfügigen Zunahme der Breite des Zustandes ändert sich bis zu 260 K Anlaßtemperatur kaum etwas in den Spektren. Da die Zunahme der Breite in erster Linie an der fallenden Flanke auftritt, kann sie durch kleine Beiträge des Oberflächenzustandes erklärt werden, der für die saubere Oberfläche charakteristisch ist. Nachdem in

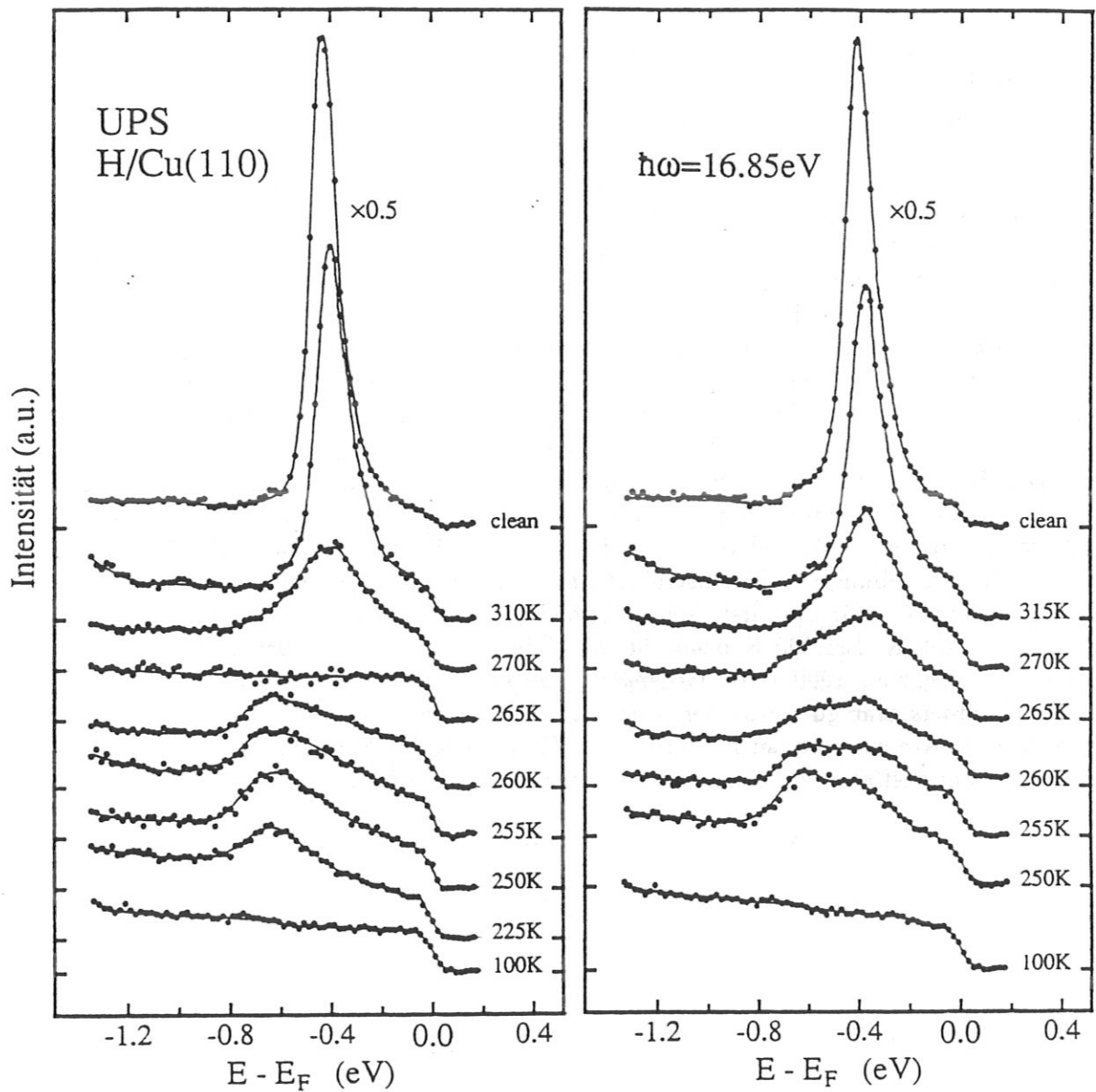


Abbildung 4.9: Temperaturabhängige Veränderung der besetzten Oberflächenzustände in UPS. Nach einem Sättigungsangebot wurde die Probe auf sukzessive höhere Temperaturen aufgeheizt. Die beiden Serien unterscheiden sich nur durch die zuerst angewendete Temperatur.

diesem Temperaturbereich geringste Mengen an Wasserstoff desorbieren (vgl. Abb. 4.3a), ist schon bei diesen Temperaturen die Ausbildung von nicht rekonstruierten Inseln plausibel. Bei 265 K durchläuft die Oberfläche eine Phase totaler Unordnung, die durch das Fehlen der Oberflächenzustände gekennzeichnet ist. Ab Temperaturen von 270 K erscheint der Oberflächenzustand der sauberen Oberfläche und nimmt mit zunehmender Temperatur rasch an Qualität zu. Im gleichen Temperaturintervall beobachtet man im LEED-Bild das Ver-

schwinden der halbzahligen Reflexe und im TDS-Spektrum die Desorption (vgl. Abb. 4.3).

Die zweite Spektrenserie unterscheidet sich in seiner experimentellen Durchführung lediglich in der zuerst verwendeten Anlaßtemperatur, die hier 250 K betrug. Trotzdem zeigt diese Spektrenserie ein unterschiedliches Bild im Vergleich zur ersten Serie. Während dort die Oberflächenzustände einen eher sprunghaften Übergang von der mr-rekonstruierten zur nichtrekonstruierten Phase implizieren, deutet sich in dieser Serie ein Übergang an, der durch die Koexistenz beider Oberflächenzustände gekennzeichnet ist. Auch ein absolutes Verschwinden beider Strukturen kann nicht beobachtet werden. Es zeigt sich vielmehr eine kontinuierliche Abnahme des Zustandes mit 650 meV und eine kontinuierliche Intensitätszunahme des Zustandes mit 420 meV Bindungsenergie. Der Vergleich beider Spektrenserien macht deutlich, daß die Prozeßführung der Anlaßexperimente nicht im thermodynamischen Gleichgewicht verlief. Die zuerst angewendete Anlaßtemperatur bestimmt hier irreversibel die Dynamik der mr-Rekonstruktion und auch ihrer Aufhebung. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß je nach Anlaßtemperatur die Ausbildung der Rekonstruktion an den Stufen oder auf den freien Terrassen überwiegt.

Der Temperaturbereich in der die mr-Rekonstruktion an der Oberfläche stabil vorliegt weicht von den Ergebnissen einer LEIS- und einer LEED-Untersuchung ab. Moritz et al. [69] fanden bis 250 K keinen Hinweis auf eine (1×2) -Rekonstruktion und stellten erst bei 320 K die Aufhebung der Rekonstruktion fest. Spitzl et al. [94] geben zwar keine untere Temperaturgrenze für die mr-Rekonstruktion an, präparierten ihre Oberfläche aber durch Heizen bis 260 K. Bei 300 K beobachteten sie noch eine Lebensdauer der rekonstruierten Phase von mehr als 1000 s. Im Gegensatz dazu stimmt der hier ermittelte Temperaturbereich allerdings sehr gut mit einer Studie überein, in der das System durch Streuung von thermischen Atomen untersucht wurde [36]. Die Ursache für diese Diskrepanz ist nicht klar, möglicherweise ist aber der Grund in den unterschiedlichen Dosierungsmethoden zu suchen.

4.3 Na/Cu(110)

4.3.1 Präparation

Nach den bisherigen Untersuchungen zeigt die Adsorption von Alkalimetallen auf den (110)-Oberflächen der Metalle Nickel, Palladium, Kupfer und Silber deutliche Parallelen. Eine hier bedeutende Gemeinsamkeit dieser Chemisorptionssysteme ist die Existenz von verschiedensten $m \times n$ -Substratrekonstruktionen im Submonolagenbereich. Wie folgende Ergebnisse belegen, trifft dies auch auf das bisher noch nicht untersuchte System Na/Cu(110) zu.

Alkaliatome adsorbieren, wie das Phasendiagramm von K/Cu(110) [30] exemplarisch zeigt, bei Probertemperaturen um 100 K auf dem nichtrekonstruierten Substrat (weißer Bereich in der Abb. 4.10). Bei etwa Raumtemperatur werden durch die Alkaliadsorption Reconstruktionen des Substrates ausgelöst (hellgrauer Bereich).

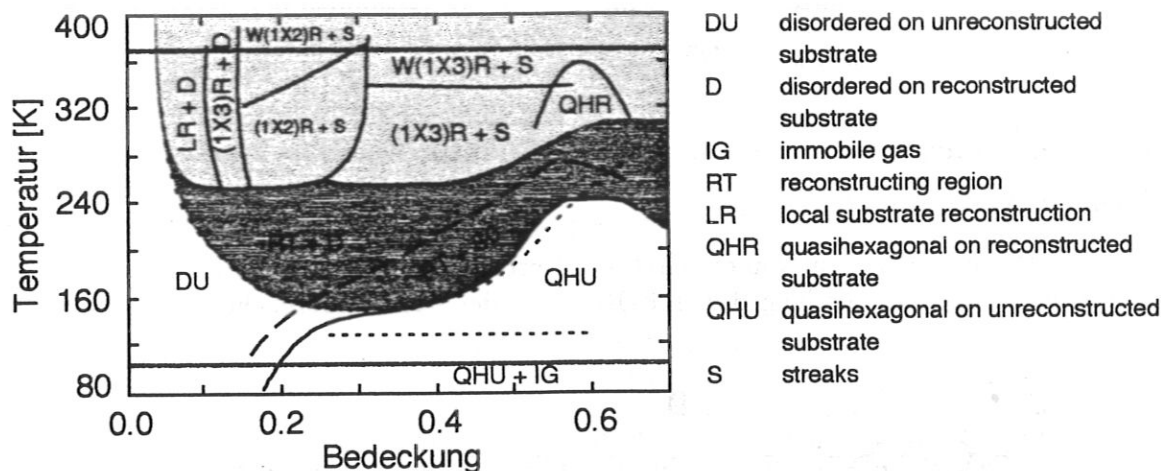


Abbildung 4.10: Oberflächenphasendiagramm von adsorbiertem Kalium auf Cu(110) nach [29]. Im weiß gehaltenen Bereich adsorbiert Kalium auf dem nichtrekonstruierten Substrat. Nach dem dunkelgrauen Übergangsbereich treten verschiedene adsorbatinduzierte Reconstruktionen der Unterlage auf, die in Abhängigkeit von der Kaliumbedeckung zu verschiedenen LEED-Beugungsbildern führen. Die dick eingezeichneten Linien zeigen die Temperaturen, die für die Präparation des Systems Na/Cu(110) verwendet wurden.

Zur Präparation wurden nach dem Reinigen der Kupferoberfläche zunächst jeweils verschiedene Mengen an Natrium auf den 100 K kalten Kristall gedampft (untere Linie im Phasendiagramm Abb. 4.10).

Nach den Messungen an dieser Oberflächenmodifikation ermöglichte ein Anlassen des Kristalls bis zu 370 K die Ausbildung der irreversiblen Reconstruktionen (obere Linie).

Die Anlaßtemperatur wurde so gewählt, daß sie einerseits hoch genug war um die Rekonstruktion auszulösen und eine genügend gute Ordnung der Adsorbatschicht wiederherzustellen, andererseits aber im Submonolagenbereich noch nicht zur Natriumdesorption führte (vgl. Abb. 4.11). Genau wie bei der Präparation des Systems H/Cu(110) wurde zur Verbesserung der Meßdaten der Kristall nach dem Anlassen wieder abgekühlt.

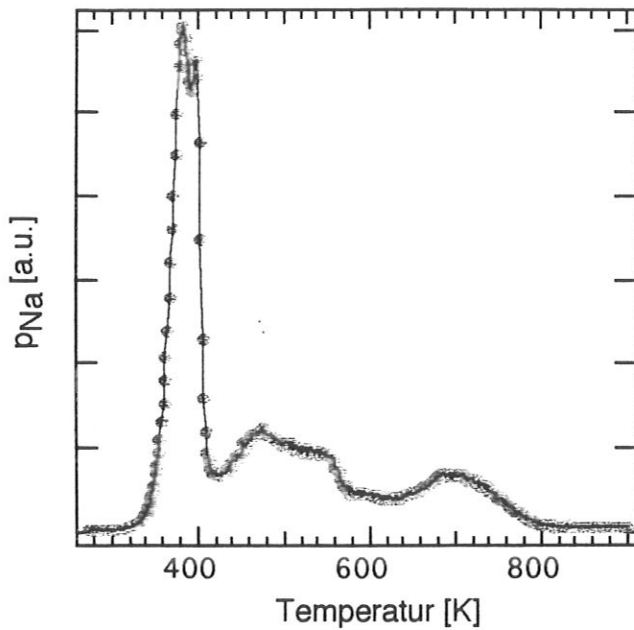


Abbildung 4.11: TDS-Spektrum einer etwa zwei Monolagen dicken Natriumschicht auf Cu(110), aufgenommen mit einer Heizrate von 3 K/s. Bei der relativ scharf ausgebildeten Struktur bei 390 K handelt es sich um den Multilagenpeak.

4.3.2 Geometrische Struktur von Na/Cu(110)

Nichtrekonstruierte Unterlage

Bei einer Probentemperatur von etwa 100 K adsorbieren die Alkaliatome ungeordnet in den Trögen der Oberfläche entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung der Kristalloberfläche [4]. Bei höheren

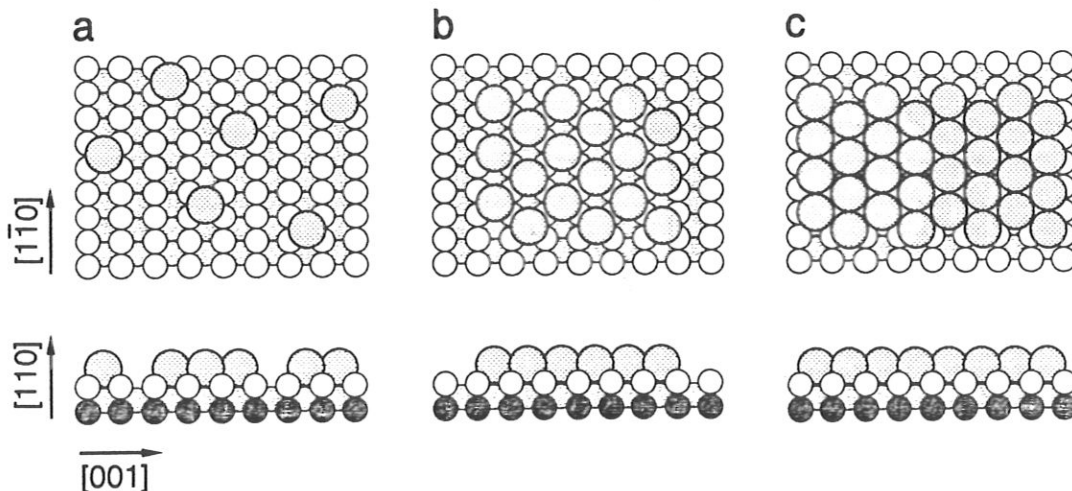


Abbildung 4.12: Kugelmodelle für die Adsorption von Natrium auf Cu(110) bei unterschiedlichen Packungsdichten auf dem nichtrekonstruierten Substrat.

a – Bei niedrigen Bedeckungen adsorbieren die Natriumatome ungeordnet.

b – Nimmt die Anzahl der adsorbierten Natriumatome zu ergeben sich geordnete $c(n \times 2)$ -Strukturen.

c – Bei Erreichen der Monolagenbedeckung ergibt sich eine fast perfekte hexagonale Überstruktur.

Bedeckungen und damit geringeren Abständen zwischen den Alkaliatomen, bewirkt die abstoßende Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung trotz der niedrigen Temperatur eine periodische Anordnung der Atome in der Adsorbatschicht. Es bilden sich quasihexagonale Überstrukturen, die im LEED-Bild als $c(n \times 2)$ -Muster erscheinen [4, 35]. Wie Abb. 4.12 darstellt liefert auch die Na-Adsorption auf Cu(110) diese Strukturen. Der Verlauf der Austrittsenergieänderung (vgl. Abb. 4.15, 100 K Kurve) in Abhängigkeit von der Bedeckung ist charakteristisch für Alkalimetalladsorption und hängt qualitativ kaum vom Substrat ab [2]. Nach einer drastischen Absenkung bei kleinen Bedeckungen, durchläuft die Kurve bei etwa einer halben Monolage ein Minimum und nähert sich mit zunehmender Bedeckung dem Wert des reinen Alkalimetalls.

Schon in dem von Gurney [41] entwickelten Resonanzmodell dieser Oberflächenbindung kann dieser Verlauf erklärt werden. Wegen der Wechselwirkung mit den Zuständen des Kristalls werden die atomaren Niveaus der Alkaliatome zu sogenannten Resonanzen verbreitert. Bei niedrigen Bedeckungen liegt der größte Anteil der von den Alkali-s-Zuständen abgeleiteten Resonanz über der Fermienergie. Die Adsorbatatome haben deshalb stark ionischen Charakter und beeinflussen zusammen mit ihren Bildladungen die Oberflächendipol-schicht derart, daß die Austrittsarbeit abgesenkt wird. Zunehmende Bedeckung bedeutet eine höhere Anzahl von Oberflächendipolen und damit eine größere Absenkung der Austrittsarbeit. Mit wachsender Bedeckung gewinnt jedoch auch die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen an Bedeutung und führt zur stärkeren Besetzung der s-Resonanz und damit zur Reduzierung des Dipolmomentes pro Adsorbatatom. Die Gewichtung beider Effekte in Abhängigkeit von der Bedeckung spiegelt sich in der Ausbildung des Minimums wider.

Die genaue Bedeckungsskala der Austrittsenergiekurve in Abb. 4.15 wurde anhand von TDS-Spektren festgelegt. Bedeckungen, die über die Monolage hinausgehen, führen in den TDS-Spektren zur Ausbildung eines scharfen Multilagenpeaks (vgl. Abb. 4.11). Präparationen, deren TDS-Spektren diese Struktur gerade eben noch nicht zeigten, dienten im Rahmen

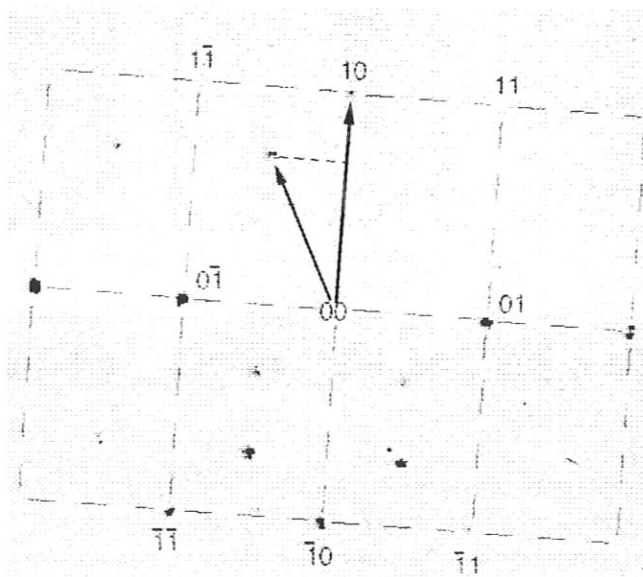


Abbildung 4.13: LEED-Aufnahme der nichtrekonstruierten, mit etwa einer dichtgepackten Monolage Natrium bedeckten Cu(110)-Oberfläche. Die für quasihexagonale Überstrukturen charakteristischen Reflexe in der Mitte der Einheitszelle sind deutlich zu sehen. Nur einer der beiden Punkte kann durch eine kinematische Deutung erklärt werden. Der zweite Punkt entsteht durch Vielfachstreuung [35]. Das Verhältnis der Projektion des Adsorbatgittervektors und des 10-Substratvektors gibt das atomare Verhältnis von Adsorbat- zu Substratatom in der obersten Lage an [35]. Es beträgt hier 0.7.

dieser Arbeit als Maßstab für eine Monolage. Nach der Auswertung der zugehörigen LEED-Aufnahme in Abb. 4.13 entspricht die so festgelegte dichtgepackte einlagige Natriumschicht einem Verhältnis von Adsorbat- zu Substratatomen von 0.7. Wird Natrium auf Ni(110) adsorbiert, ergibt sich, entsprechend der kaum unterschiedlichen Gitterkonstante beider Metalle, nahezu der identische Wert [35].

Rekonstruierte Unterlage

Wird die alkalibedeckte Probe auf 370 K geheizt, stellen sich die *mr*-Rekonstruktionen des Substrates ein. Im Bedeckungsbereich unter 0.1 ML zeigen Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop an Kalium auf Cu(110) homogen über die ganze Oberfläche verteilte Rekonstruktionskeime [88]. Aus der Dichte dieser Keime und deren Diffusionskonstante schließen Schuster et al., daß es sich dabei um Lücken in den dichtgepackten Reihen handelt, in denen jeweils zwei bis drei Substratome durch ein Alkaliatom ersetzt wurden. Bei Bedeckungen über 0.1 ML findet man über größere Flächen geordnete Überstrukturen, die durch neue Periodizitäten in [001]-Richtung charakterisiert sind.

Nach Strukturmodellen von Behm [4] ist die Zunahme der Alkalibedeckung mit der Entfernung von dichtgepackten Substratreihen verbunden, die durch Reihen aus Alkaliatomen ersetzt werden. Die verbleibenden Reihen ordnen sich in [001]-Richtung wieder periodisch an und formieren sich zu den in Abbildung 4.14 dargestellten Strukturen. Dieser Vorgang führt soweit, daß bei Bedeckungen von etwa einer Monolage keine der Substratreihen der obersten Lage zurückbleibt. Die Oberfläche des Kristalls ist nun wieder genauso strukturiert wie vor dem Einsetzen der Rekonstruktionen. Genau wie auch auf dem nichtrekonstruierten Substrat bildet sich dann ein Alkalifilm mit quasihexagonaler Anordnung aus (vgl. Abb. 4.14d).

Durch die Umordnung der obersten Kristallschicht ergeben sich im LEED-Bild Zusatzreflexe auf gebrochenzahligen Positionen. Wegen des relativ großen Abstandes zwischen den Alkalireihen, zumindest bei kleinen Bedeckungen, ist die Periodizität des Adsorbatgitters

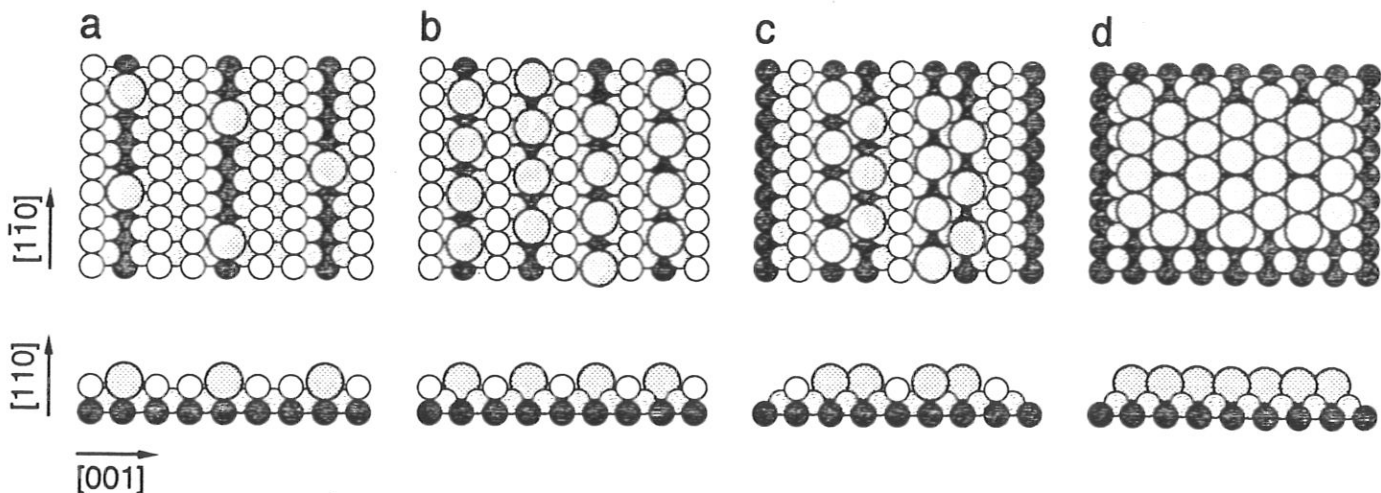


Abbildung 4.14: Kugelmodelle zur geometrischen Struktur von Na/Cu(110) bei rekonstruiertem Substrat. Zunehmende Natriumbedeckung führt zur Entfernung von immer mehr dichtgepackten Kupferreihen (a – c). Bei Erreichen der Natrium-Monolage ist die äußerste Kupferschicht sogar vollständig entfernt. Die Rekonstruktion ist aufgehoben (d).

quer zu den Reihen stark gestört. Die zugehörigen LEED-Reflexe sind deshalb streifig verzerrt. Die (1×2) -Phase wird für diese Fälle auch mit (2×2) -1D [5] bezeichnet. Entsprechende LEED-Beugungsbilder konnten auch für Na/Cu(110) beobachtet werden (vgl. Abb. C.5 im Anhang C).

Sogar in der Veränderung der Austrittsarbeit (vgl. Abb. 4.15, 370 K Kurve) läßt sich der Vorgang der Rekonstruktion beobachten. Bei Adsorbatbedeckungen im Submonolagenbereich ist die Verringerung der Austrittsarbeit stets kleiner als auf der nichtrekonstruierten Fläche. Sogar die lokale Keimbildung der Rekonstruktion, die bei minimalen Bedeckungen beobachtet wird [88], äußert sich schon in einer etwas höheren Austrittsarbeit gegenüber der nichtrekonstruierten Oberfläche. Die Unterschiede, die an diesem System bis zu 0.6 eV betragen, können auf eine Veränderung der alkaliinduzierten Dipolschicht zurückgeführt werden [16]. Wegen der Adsorption in den tieferen Gräben der rekonstruierten Oberfläche ist der Abstand der Adsorbatatome zu ihrer Bildladungsebene kleiner und deshalb das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche geringer.

Der Unterschied beider Kurven jenseits der Monolage existiert bei Austrittsarbemessungen an anderen Systemen nicht. Er ist vermutlich auf Desorption von Natrium in diesem Bedeckungsbereich zurückzuführen (vgl. Abb. 4.11).

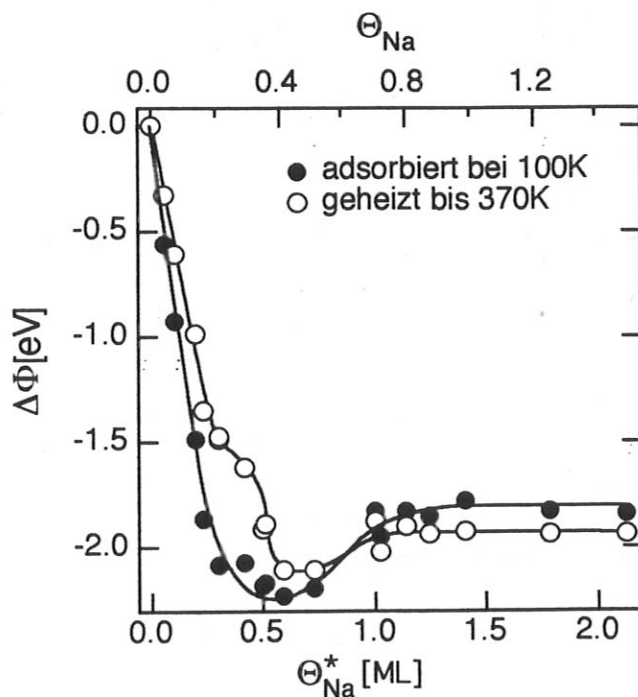


Abbildung 4.15: Änderung der Austrittsarbeit von Cu(110) nach Adsorption von Natrium. Dargestellt ist die Veränderung auf der nichtrekonstruierten (100 K) und der rekonstruierten (370 K) Unterlage. Die untere Skala gibt die Bedeckung als Bruchteil einer dichtgepackten Natrium-Monolage an. Die oben angegebene Skala entspricht dem Verhältnis von Adsorbatatomen zu Substratomen in der obersten Lage.

4.3.3 Oberflächenzustände

Experimentelle Ergebnisse In Analogie zu den Messungen am System H/Cu(110) wurde auch hier das Verhalten der Oberflächenzustände in Abhängigkeit von der Bedeckung untersucht. Abb. 4.16 zeigt die dabei aufgenommenen UPS- und IPE-Spektren am \bar{Y} -Punkt der Oberflächenbrillouinzone für den Submonolagenbereich. In Teilbild a sind die Spektren der Oberflächenzustände nach Natriumadsorption auf dem nichtrekonstruierten Substrat bei 100 K Probertemperatur dargestellt. Teilbild b zeigt die Spektren zu den identischen Bedeckungen nach dem Anlassen bis 370 K, das heißt bei mr-rekonstruiertem Substrat.

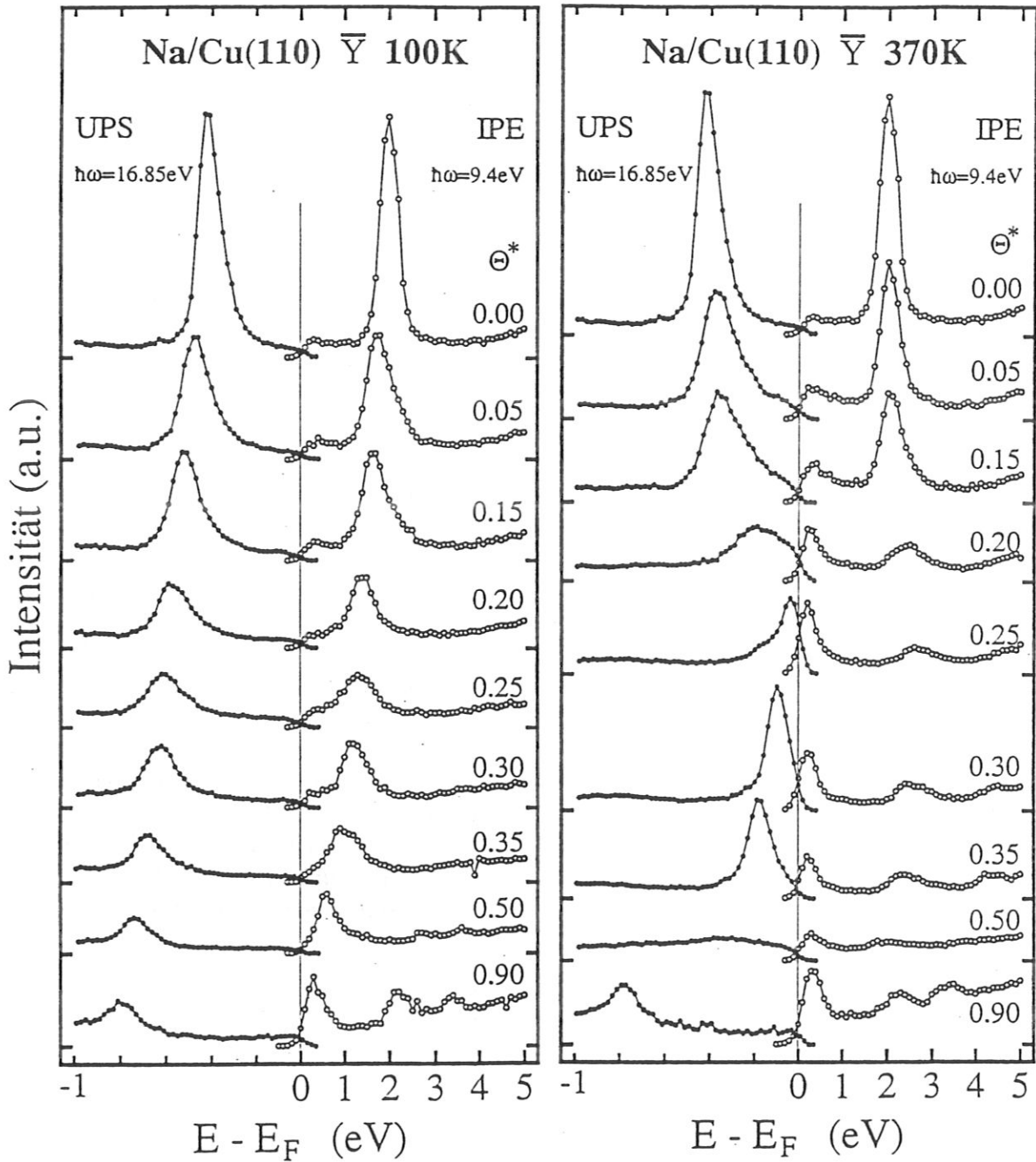


Abbildung 4.16: Besetzter und unbesetzter Oberflächenzustand am \bar{Y} -Punkt der Cu(110)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Natriumbedeckung. Man beachte auch hier die unterschiedliche energetische Skala für UPS- und IPE-Spektren.

a - zeigt die entsprechenden Spektren des nicht-mr-rekonstruierenden Systems bei 100 K Proben temperatur.

b - Spektren nach der Induzierung der mr-Rekonstruktion durch Anlassen bei 370 K.

Die Spektren wurden unter gleichen geometrischen Bedingungen wie die Daten in Abb. 4.4 gemessen.

Natriumadsorption führt auf der nichtrekonstruierten Cu(110)-Oberfläche zu einer kontinuierlichen Verschiebung beider Oberflächenzustände. Der besetzte Oberflächenzustand wird mit zunehmender Natriumbedeckung bis zur unteren Bandlückenkante verschoben, die er bei etwa 0.9 ML erreicht. Der unbesetzte Oberflächenzustand wird bis knapp an die Fermienergie verschoben. Obwohl die Intensität beider Zustände mit zunehmender Bedeckung abnimmt, sind sie bei 0.9 ML noch gut definiert. Bei einer Bedeckung $\theta^* \approx 0.5$ ML erscheinen zwei zusätzliche Oberflächenzustände im IPE-Spektrum bei etwa 2.6 eV und 3.6 eV über der Fermienergie. Auch diese Zustände werden mit wachsender Natriumbedeckung leicht verschoben und nehmen bei $\theta^* = 0.9$ ML die Energiepositionen 2.2 eV und 3.4 eV ein.

Durch das Anlassen der natriumbedeckten Oberfläche bis 370 K wird die mr-Rekonstruktion des Substrates induziert. Gleichzeitig ändert sich die energetische Position der Oberflächenzustände in bemerkenswerter Weise. Bis zu einer Bedeckung von 0.25 ML verschieben beide Zustände energetisch aufwärts. Zwischen 0.2 ML und 0.5 ML liegt der vormals besetzte Oberflächenzustand direkt an der Fermienergie und erscheint deshalb sowohl im UPS- als auch im IPE-Spektrum. Zusätzlich fällt im Bereich von 0.15 ML bis 0.25 ML eine starke Verbreiterung der Zustände auf, die vermutlich auf zunehmende Unordnung zurückzuführen ist. Danach erfolgt eine erneute Aufwärtsverschiebung wobei der Oberflächenzustand bei 0.9 ML knapp oberhalb der Fermienergie zu liegen kommt. Im unbesetzten Oberflächenzustand ist zwischen 0.25 ML und 0.5 ML eine Abwärtsverschiebung zu beobachten. Im Anschluß daran ergibt sich erneut eine leichte Aufwärtsverschiebung.

Oberflächenzustände des nicht mr-rekonstruierenden Systems Die Entwicklung der Oberflächenzustände entspricht Beobachtungen, die Lindgren und Walldén bei Adsorption von Natrium auf Cu(111) für den besetzten Oberflächenzustand [65] und Memmel bei natriumbedecktem Ni(110) und Ag(110) [67] am dort unbesetzten Oberflächenzustand gemacht haben.

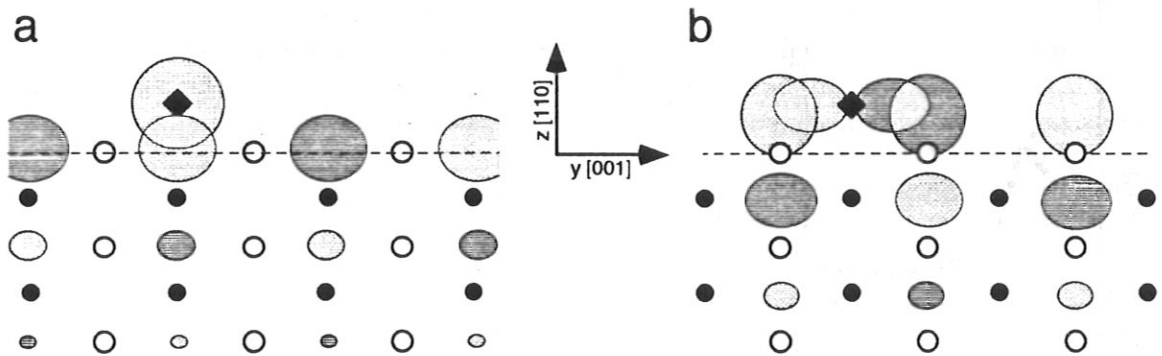


Abbildung 4.17: Wechselwirkung zwischen den Oberflächenzuständen der nichtrekonstruierten Cu(110)-Oberfläche und Natrium-Atomorbitalen im LCAO-Bild. Weiße und schwarze Punkte symbolisieren Atomrümpfe, wobei die schwarz indizierten nicht in der Zeichenebene liegen. Der Natriumatomrumpf ist durch ein Rechteck gekennzeichnet. Unterschiedliche Farbe bei den Orbitalen entspricht unterschiedlichem Vorzeichen.

a – Symbolische Repräsentation der Wechselwirkung zwischen dem p_y -artigen Oberflächenzustand und dem Natrium s -Orbital.

b – Bild der Wechselwirkung zwischen dem p_z -artigen Oberflächenzustand und dem Natrium p_y -Orbital.

Im Kontrast zu diesen Arbeiten, in denen die Verschiebung dieser Zustände im Rahmen des Phasenakkumulationsmodelles⁴ gedeutet wird (siehe auch Kap. 2.1.1), soll hier der Effekt anhand des LCAO-Bildes interpretiert werden, das im Abschnitt 2.1.3 für die Oberflächenzustände der sauberen Cu(110)-Oberfläche dargestellt wurde. Die Absenkung der Oberflächenzustände kann dabei als Resultat einer bindenden Wechselwirkung mit Orbitalen des Adsorbats verstanden werden.

Da die Natriumatome in den Trögen der nicht-mr-rekonstruierten Oberfläche adsorbieren, können aus Symmetriegründen lediglich das s- oder das p_z-Orbital mit dem besetzten Oberflächenzustand wechselwirken. Aus energetischen Gründen liefert sicher das s-Orbital den dominierenden Beitrag (vgl. Abb. 4.17a). Die energetische Absenkung des besetzten Oberflächenzustandes führt zur Verringerung der Gesamtenergie und damit zur Stabilisierung der Oberfläche. Für die Wechselwirkung mit dem unbesetzten Oberflächenzustand kommt der p_y-Zustand des Natriums in Betracht (vgl. Abb. 4.17b).

Monolagenbedeckung In Abb. 4.18 sind die Spektren einer mit 0.9 ML natriumbedeckten Cu(110)-Oberfläche noch einmal vergrößert herausgestellt. Man kann gut erkennen, daß sowohl die UPS- als auch die IPE-Spektren nach nichtrekonstruierender (100 K) und nach rekonstruierender (370 K) Präparation bis auf kleine Intensitätsunterschiede identisch sind. Dieses Ergebnis gibt auf sehr anschauliche Weise die identische Struktur von rekonstruierender und nicht rekonstruierender Oberfläche bei einer Bedeckung von etwa einer Monolage Natrium wider. Im Unterschied zur sauberen Oberfläche zeigen hier die Spektren vier deutlich ausgeprägte Oberflächenzustände am \bar{Y} -Punkt. Will man deren Existenz im Bild der

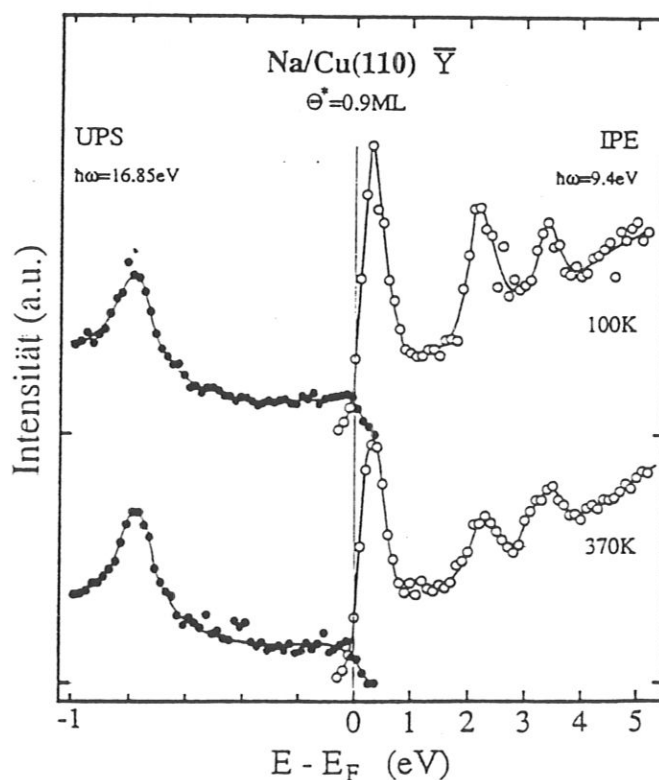


Abbildung 4.18: UPS- und IPE-Spektren der Cu(110)-Oberfläche bedeckt mit 0.9 ML Natrium am \bar{Y} -Punkt. Die beiden oberen Spektren wurden bei 100 K Probentemperatur gemessen, die unteren beiden nach dem Anlassen bis 370 K.

⁴Synonym für das auf Seite 7 vorgestellte Modell

linear kombinierten Atomorbitale verstehen, ist der Rückgriff auf d-Beiträge unumgänglich, wie im folgenden noch erläutert wird.

Um die Symmetrieordnung des dritten und vierten Oberflächenzustandes zu ermitteln wird von der Tatsache ausgegangen, daß aufeinanderfolgende Oberflächenzustände alternierende Parität bezüglich einer Spiegelebene besitzen, die senkrecht zur Oberfläche und entlang der dichtgepackten Reihen orientiert ist. Bei der bisherigen Betrachtung wurde ausschließlich davon ausgegangen, daß die obere Kante der Bandlücke am \bar{Y} -Punkt von einem Blochzustand gebildet wird, der aus s-artigen Wellenfunktionen besteht. Daneben haben aber auch Wellenfunktionen mit d_{z^2} -Charakter L_1 -Symmetrie und sind deshalb ebenso Bestandteil des begrenzenden Bandes. Die z' -Achse zeigt dabei in die [111]- oder eine äquivalente Richtung. Analog zu den p-Orbitalen lassen sich auch hier Linearkombinationen zusammenstellen, die an die Symmetrie der Oberfläche angepaßt sind (vgl. Abb. 2.9a). Die antisymmetrische Linearkombination entspricht einer d_{yz} -, die symmetrische Linearkombination einer d_{z^2} -artigen Wellenfunktion. Man beachte das die z -Achse senkrecht zur Oberfläche orientiert ist.

Der dritte Oberflächenzustand besteht demnach aus d_{yz} - und p_y -artigen Wellenfunktionen, wobei der d-Anteil dominiert, da der Zustand näher an der oberen Bandkante liegt. Die Knotenebene des Zustandes fällt demzufolge nahezu mit der ersten Lage der Kupferoberfläche zusammen.

Der vierte Oberflächenzustand ist durch dominierende d_{z^2} - und s-Wellenanteile gekennzeichnet. Darüber hinaus tragen noch geringfügige p_z -Anteile des Bandes an der unteren Kante der Bandlücke zum Zustand bei.

Die beobachtete energetische Absenkung ist, wie oben an den beiden anderen Zuständen demonstriert, auf die Hybridisierung mit Natriumzuständen zurückzuführen.

Oberflächenzustände und die alkaliinduzierte mr-Rekonstruktion Wird die natriumbedeckte Cu(110)-Oberfläche bis 370 K angelassen, ersetzen Natriumatome die Kupferatome der dichtgepackten Reihen in der obersten Kristallschicht. (vgl. Abb. 2.11 und Abb. 4.14). Dieser Prozeß kann formal in zwei aufeinanderfolgende Schritte zerlegt werden. Zunächst wird in der Kupferkette eine Leerstelle gebildet, die auch mehrere Atome umfassen kann. Da dabei die Bindungen zwischen den Kupferatomen aufgebrochen werden müssen, ist dieser Schritt energieverzehrend und destabilisiert die Oberflächenzustände. Im Anschluß daran wird die nun entstandene Lücke von einem Natriumatom besetzt. Dabei wird Chemisorptionsenergie gewonnen, die zur Kompensation der Destabilisierung führt. Der Gewinn durch die Natriumadsorption ist aber geringer als der Verlust durch die Entfernung der Substratome, so daß netto eine energetische Anhebung der Oberflächenzustände beobachtet wird (vgl. Abb. 4.16). Im Bild der Orbitalwechselwirkung läßt sich die Verschiebung folgendermaßen deuten: Da die Kupferatome der obersten Schicht durch Natriumatome ausgetauscht werden, kann jetzt das Na- p_y -Orbital mit dem besetzten, das Na-s-Orbital mit dem unbesetzten Oberflächenzustand eine Wechselwirkung eingehen (vgl. Abb. 4.19). Diese Wechselwirkung ist aber nicht resonant und deshalb energetisch weniger günstig als im Fall der nichtrekonstruierenden Oberfläche.

Für die Diskussion der Auswirkungen, die eine mr-Rekonstruktion bei den Oberflächenzuständen hinterläßt sind zwei weitere Fakten von Bedeutung, die bisher noch nicht explizit erläutert wurden:

- Das Symmetrieverhalten der Oberflächenzustände gegenüber der zweiten Substratlage. Die Verschiebung jeder zweiten Atomlage um eine halbe Gitterkonstante in [001]-

Richtung (hier y) verursacht ebenso eine Verschiebung der diesbezüglichen Spiegelebene. Zustände, die hinsichtlich der obersten Lage symmetrischen Charakter zeigen, verhalten sich bezüglich der zweiten Ebene antisymmetrisch und auch umgekehrt.

- Beiträge zu Oberflächenzuständen aus tieferen Lagen.

Nach den bisherigen Betrachtungen wurden zur Konstruktion der Oberflächenzustände lediglich atomare Orbitale der ersten Substratlage ausgewertet und allenfalls Beiträge der übernächsten Atomlage (da vom gleichen Symmetriotyp) mit einbezogen. Für die folgende Diskussion sind aber gerade die Beiträge der zweiten Lage von außerordentlicher Bedeutung. Wegen des obengenannten Symmetriearguments tragen zu den Oberflächenzuständen, die bezüglich der obersten Lage geraden Symmetriecharakter haben, aus der zweiten Lage nur Atomorbitale bei, die bezüglich ihrer Ebene ungerade Symmetrie zeigen. Zum (bzgl. der ersten Lage) p_y -artigen Oberflächenzustand können demnach nur Orbitale der zweiten Lage mit dem Symmetriotyp des p_z -Orbitales beitragen. Im Fall des p_z -artigen Oberflächenzustandes ist es genau umgekehrt.

Die Entfernung der obersten Substratlage äußert sich wegen des obigen Symmetrieargumentes in einem Symmetriewechsel der Oberflächenzustände. Diese Tatsache erklärt, warum der ursprünglich besetzte (p_y -) Oberflächenzustand mit der mr -Rekonstruktion in denjenigen Zustand übergeht, der sich im nichtrekonstruierenden Fall aus dem p_z -artigen Oberflächenzustand entwickelt. Ähnliches geschieht mit dem zunächst p_z -artigen Zustand, der bei etwa 1 ML Natrium im rekonstruierenden Fall d_{yz} -Charakter annimmt (vgl. Abb. 4.16b).

Mit dieser Transformation sind enorme Veränderungen der Oberflächenzustände selbst verbunden. Im Bild der linear kombinierten Orbitale dieser Zustände äußert sich diese Umwandlung in einer dynamischen Verschiebung der Beiträge der einzelnen Orbitaltypen zur Wellenfunktion des Oberflächenzustandes. Formal ausgedrückt sind die Koeffizienten der ein-

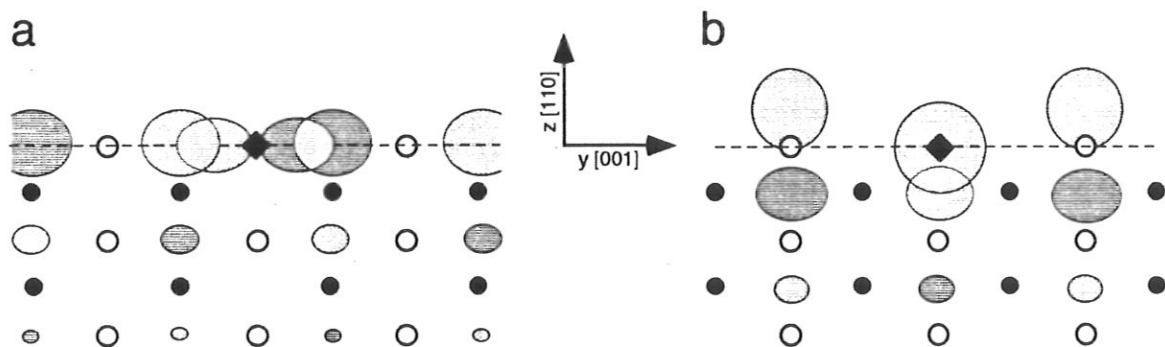


Abbildung 4.19: Wechselwirkung zwischen den Oberflächenzuständen der mr -rekonstruierten $Cu(110)$ -Oberfläche und Natrium-Atomorbitalen im LCAO-Bild. Natriumatome ersetzen dort Kupferatome der ersten Substratlage. Weiße und schwarze Punkte symbolisieren Atomrümpfe, wobei die schwarz indizierten nicht in der Zeichenebene liegen. Der Natriumatomrumpf ist jeweils durch ein Rechteck gekennzeichnet. Unterschiedliche Farbe bei den Orbitalen entspricht unterschiedlichem Vorzeichen.

a – Symbolische Repräsentation der Wechselwirkung zwischen dem p_y -artigen Oberflächenzustand und dem Natrium p_y -Orbital.

b – Bild der Wechselwirkung zwischen dem p_z -artigen Oberflächenzustand und dem Natrium s -Orbital.

zelen Beiträge in der Linearkombination, mit der die Oberflächenzustands-Wellenfunktion dargestellt wird, abhängig vom Rekonstruktionsgrad. Der p_y -artige Zustand wird demzufolge zunächst von den Beiträgen der p_y -Orbitale in der obersten Schicht dominiert. Da mit der Rekonstruktion mehr und mehr Oberflächenatome entfernt werden, wird das Gewicht der p_y -Beiträge immer geringer. Auf der anderen Seite erhält die bisher zweite Atomlage immer mehr Oberflächencharakter, so daß die Anteile der entsprechenden p_z -Orbitale im Oberflächenzustand zunehmen und schließlich sogar dominieren.

Obwohl die Oberflächenzustände durch die Natriumadsorption auf der nichtrekonstruierenden Oberfläche energetisch abgesenkt werden und damit stabilisierend zur Gesamtenergie beitragen, zeigen selbstkonsistente Rechnungen für die Alkaliadsorption auf Aluminium [85], daß die Ladungsdichte zwischen den Substratatomen in der Nähe des Adsorbatplatzes reduziert wird. Im hier vorliegenden Fall könnte das eine Minderung des σ -Bindungseffektes zwischen den Kupferatomen bedeuten, der vom p_y -artigen Oberflächenzustand vermittelt wird. Möglicherweise wird dadurch der Natrium-Kupfer-Platztausch unterstützt. Wie die Spektren für die rekonstruierende Adsorption zeigen, ist über wesentliche Bedeckungsbereiche der energetische Beitrag der Oberflächenzustände positiv. Um die Energetik der Rekonstruktion zu verstehen, müssen deshalb noch Beiträge identifiziert werden, die eine Absenkung der freien Energie der rekonstruierten Oberfläche unter die der nichtrekonstruierten Oberfläche bewirken. Eine selektive Absenkung bestimmter, elektronischer Zustände bei der Rekonstruktion konnte bisher jedoch nicht beobachtet werden.

4.4 Br/Pt(110)

4.4.1 Präparation

Präparation der sauberen Pt(110)-Oberfläche

Die Reinigung der Pt(110)-Probe erfolgte, ganz ähnlich wie die des Kupferkristalls, durch wiederholtes thermisches Desorbieren, Sputtern und thermisches Ausheilen. Auch hier wurde mit 500 eV Argon-Ionen ($3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) allerdings etwa für 30 min gesputtert. Geheizt wurde die Probe bis jeweils 1200 K. Die Sauberkeit der Oberfläche wurde analog zur Kupfer-Probe anhand der LEED-Bilder, der Austrittsarbeit und der IPE-Spektren beurteilt. Abbildung D.1 im Anhang D zeigt eine LEED-Aufnahme der sauberen Pt(110)-Oberfläche. Wie man erkennen kann liegt die Oberfläche nach dieser Präparationsart [71] bereits im reinen Zustand (1×2) rekonstruiert vor. Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop [40] und quantitative LEED-Analysen [32] ergaben, daß es sich auch hier um eine 1×2 -Rekonstruktion handelt.

Diese Experimente wurden nicht mit dem anfangs beschriebenen UHV-System durchgeführt. Eine Beschreibung der hierfür verwendeten Apparatur ist in [67] zu finden. Da dort keine UPS-Einrichtung zur Verfügung stand, wurden die Austrittsarbeitsmessungen mittels der Gegenfeldmethode [47, S. 224] durchgeführt. Diese Technik liefert keine absoluten Meßergebnisse, die erhaltenen Werte der gereinigten Probe wurden deshalb mit einer einmal gewonnenen Referenz verglichen. Winkelaufgelöste IPE-Spektren von Rangelov et al. [77] konnten sehr gut reproduziert werden. Schließlich diente die Ausbildung und die Intensität der Oberflächenzustände als Monitor für die Reinheit der Probe.

Dosieren

Da es zu dieser Kombination aus Adsorbat und Substrat noch keine veröffentlichten Untersuchungen gibt, galt es zuerst ein Verfahren zu finden, um reproduzierbare, möglichst geordnete Brom-Überstrukturen herzustellen und die für die jeweilige Präparation charakteristische Menge an adsorbiertem Brom zu ermitteln. Diese Kenntnis ist für die Interpretation der elektronischen Spektren unabdingbar. Um dies zu erreichen, wurden folgende Methoden angewendet:

- Das Bedampfen des Platinkristalls mit verschiedenen Brommengen bei einer Temperatur von (335 ± 15) K.
- Das Aufbringen einer mehrlagigen Bromschicht bei 100 K Proben temperatur und anschließendes partielles Entfernen des Broms durch Heizen bis zu definierten Temperaturen.

Das Bedampfen wurde durch eine Vorlaufzeit der Bromzelle von 30 s eingeleitet. Nach dieser Vorlaufzeit, die zur Selbstreinigung der Zelle und zur Einstellung stationärer Betriebsbedingungen mindestens notwendig war, wurde der Kristall ca. 10 mm vor die Kollimatoröffnung der Zelle plaziert. Um einen konstanten Teilchenstrom zu gewährleisten, wurde die Bromzelle von einer Konstantstromquelle mit $20 \mu\text{A}$ versorgt. Diese Betriebsart erlaubt eine Abschätzung der erzeugten Brommenge aus dem Produkt von Zellenstrom und Dosierzeit. Nach gründlicher Auswertung der Daten hat sich allerdings ergeben, daß eine Vorlaufzeit von 30 s nicht immer ausreicht um zu stabilen Betriebsbedingungen zu gelangen. Da zum

rein ohmschen Widerstand des Silberbromids noch kapazitive Anteile beitragen [33], kam es insbesondere dann zu verlängerten Einschaltphasen, wenn die Zelle mehrere Stunden außer Betrieb war. Eine derartige Abschätzung lieferte deshalb im Rahmen dieser Arbeit nur eine obere Grenze für die dosierte Brommenge.

4.4.2 Oberflächenphasen

Experimentelle Ergebnisse nach Bedampfen bei 335 K

TDS Abbildung 4.20 zeigt das Thermodesorptionsspektrum der Pt(110)-Oberfläche, die bei 310 K mit Brom gesättigt wurde. Um sowohl atomare als auch molekulare Desorption zu kontrollieren, wurden die Massen 79 und 160 amu aufgezeichnet (vgl. Kap. 3.2.2).

Ganz im Gegensatz zu Systemen wie Cl/Pt(110) [27] oder Br/Pt(111) [7], bei denen von ausschließlich atomarer Desorption berichtet wird, oder im Kontrast zur Adsorption von Brom auf Ag(110) [64], wo Benndorf und Krüger sogar hauptsächlich AgBr in den TDS-Spektren finden und auf Verbindungsbildung zwischen Substrat und Adsorbat schließen, gibt es bei diesem System sowohl atomare als auch molekulare Desorption. Im Vergleich zu TDS-Daten von vielen anderen Halogen-Metall-Systemen sind hier vorliegende Spektren außergewöhnlich reich strukturiert. Oft wird bei Halogenadsorption nur von einer mehrere hundert Kelvin breiten Struktur berichtet [27, 7]. Mit der hier verwendeten Heizrate⁵ von

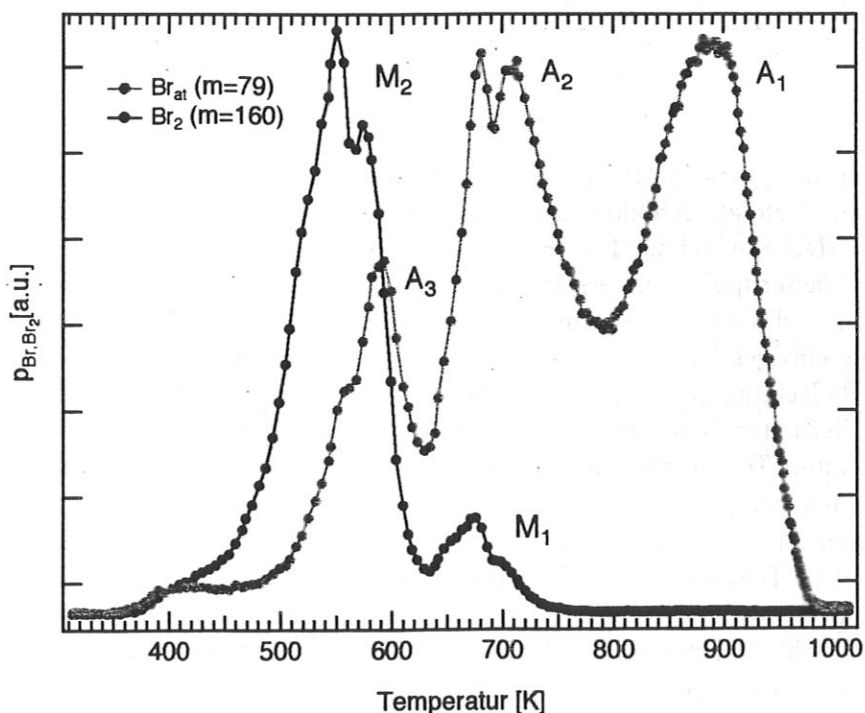


Abbildung 4.20: TDS-Spektrum einer bei 310 K mit Brom gesättigten Pt(110)-Oberfläche. Man erkennt molekulare und atomare Desorption. Die Spektren sind mit einer Heizrate von 7 K/s aufgenommen.

⁵Die Probe wurde mit konstanter Spannung (ac) geheizt, deshalb flachte die Temperaturkennlinie bei höheren Temperaturen merklich ab. Als Heizrate wird die Anfangssteigung der Kurve angegeben.

7 K/s setzt sowohl die atomare als auch die molekulare Desorption bei 360 K ein und erreicht bei 740 K im molekularen Fall ihr Ende. Das atomare Signal geht erst bei 980 K auf Null zurück.

In beiden Spektren fällt besonders auf, daß eine mindestens paarweise Ausbildung der Peakstrukturen vorliegt. Sie ist lediglich am Peak A_1 nicht zu beobachten. In der atomaren Kurve kann man vier Strukturen bzw. Gruppen von Strukturen bei 885 K, 700 K, 600 K und bei 400 K erkennen. Letztere ist als Schulter am Desorptionseinsatzpunkt ausgebildet und existiert auch im molekularen Desorptionsspektrum. Abgesehen davon findet man dort Peakgruppen bei 680 K und 570 K.

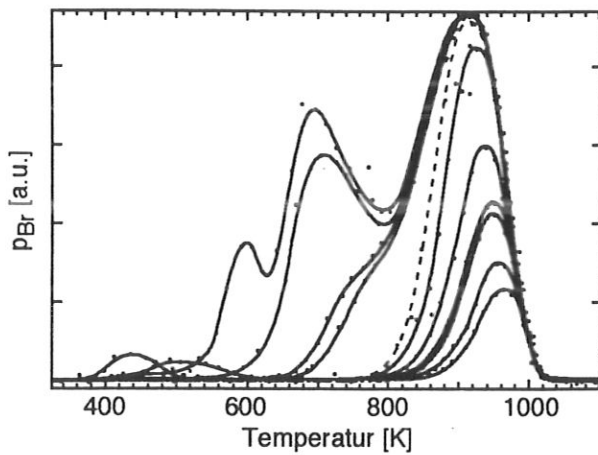


Abbildung 4.21: TDS-Serie für atomares Brom in Abhängigkeit von der Bedeckung. Die Dosierung des Pt(111)-Substrates erfolgte bei (335 ± 15) K. Die Spektren wurden mit einer Heizrate von 17.5 K/s aufgezeichnet. Das hervorgehobene Spektrum entspricht etwa einer halben Monolage.

Die Entwicklung des Spektrums mit der Bedeckung wurde lediglich anhand der atomaren Desorption verfolgt. Abbildung 4.21 zeigt die TDS-Spektrenserie des atomaren Broms. Die jeweilige Heizrate betrug 17.5 K/s. Wegen Schwankungen in der elektronischen Versorgung des Massenspektrometers mußten die Spektren einzeln normiert werden. Im Bedeckungsbereich, der durch eine unvollständige Ausbildung der Struktur A_1 gekennzeichnet ist, konnte als einziges Kriterium eine stetige Abwärtsverschiebung der Peaktemperatur mit wachsender Bedeckung zugrunde gelegt werden. Demzufolge ist die Bedeckungsangabe mit großen Unsicherheiten behaftet. Nach vollständiger Entwicklung dieses Peaks, erkenntlich an der konstanten Temperatur des Maximums, wurden alle folgenden Spektren auf gleiche A_1 -Peakhöhe normiert.

Von kleinen zu großen Bedeckungen entwickeln sich die Strukturen in der Reihenfolge A_1 , A_2 , A_3 . Die Temperatur des Peakmaximums der Struktur A_1 verschiebt sich im Bereich kleiner Bedeckungen zu niedrigeren Werten. Ausgehend von 960 K bei der kleinsten Bedeckung erreicht sie einen minimalen Wert von 918 K bei voller Ausbildung der Struktur.

Da bei hohen Desorptionstemperaturen lediglich atomare Desorption vorliegt, kann davon ausgegangen werden, daß zumindest bei kleinen Bedeckungen Brom dissoziativ adsorbiert, eine bei Halogen-Metall-Systemen häufig beobachtete Eigenschaft [55, 7, 64, 27, 62].

Die molekulare Desorption bei höheren Bedeckungen kann auf zweierlei Arten zustande kommen. Erstens, wenn es in diesem Bedeckungsbereich neben atomar adsorbiertem molekular adsorbiertes Brom gibt, oder zweitens, wenn atomar adsorbiertes Brom während des Desorptionsvorgangs rekombiniert. Wegen der Komplexität der Spektren wurde eine diesbezügliche Auswertung nicht vorgenommen.

Austrittsarbeit und LEED Die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der adsorbierten Brommenge ist in Abb. 4.22 wiedergegeben. Die dabei verwendete relative Brombedeckung ist durch Integration aus den TDS-Spektren ermittelt. Wegen der oben beschriebenen Probleme sind diese Daten mit einem relativ großen Fehler behaftet.

Nach einem praktisch linearen Anstieg bei vergleichsweise geringen Bedeckungen ergibt sich mit +130 meV ein relatives Maximum in der Austrittsarbeitsänderung. Im Anschluß daran, geht sie auf einen Wert von 80 meV zurück und steigt schließlich bei Erreichen der Sättigungsbedeckung auf etwa 200 meV an.

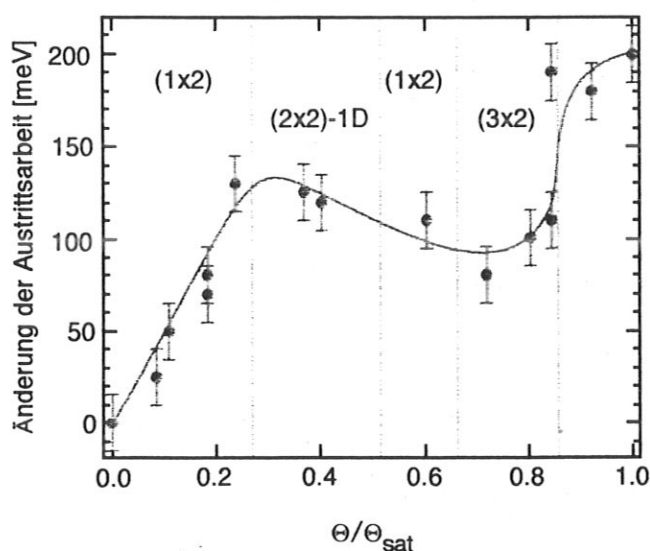


Abbildung 4.22: Änderung der Austrittsarbeit nach gezielter Bromdosierung in Abhängigkeit von der Bedeckung. Die Bedeckungsskala ist auf die Sättigungsbedeckung bezogen. Die eingetragenen Bereiche deuten an, welche LEED-Strukturen beobachtet wurden.

Zusätzlich enthält das Diagramm 4.22 die für die verschiedenen Bedeckungen charakteristischen LEED-Strukturen. Während des Anstiegs der $\Delta\phi$ -Kurve bei niedrigsten Bedeckungen wurde ein (1×2) -LEED-Bild, das auch für die saubere Oberfläche bezeichnend ist, beobachtet. Mit dem ersten Maximum in der Austrittsarbeit ging diese Struktur in eine (2×2) -1D-Struktur über. Sie ist durch einen zusätzlichen Streifen gekennzeichnet der sich entlang der $[001]$ -Richtung ausdehnt und gleicht damit einer Struktur, die man bei Natriumadsorption auf Cu(110) beobachten kann (vgl. Abb. C.5). Im Anschluß daran ergab sich erneut eine (1×2) -Struktur. Das darauffolgende Minimum korrelierte mit einer gut ausgeprägten (3×2) -Überstruktur. Bei noch höheren Bedeckungen wurden mehr oder weniger deutliche (2×2) -Strukturen mit in $[001]$ -Richtung streifig verzerrten oder aufgespaltenen Reflexen auf hohem Untergrund beobachtet.

Experimentelle Ergebnisse nach Präparation durch definierte Desorption

TDS Abb. 4.23 zeigt das TDS-Spektrum einer mehrlagigen Schicht, die als Ausgangspunkt für die Präparation diente. Wie man an der Vergrößerung des Hochtemperaturteiles des Spektrums erkennen kann (eingesetztes Bild), existiert oberhalb 450 K kein Unterschied zur Thermodesorption einer bei 335 K gesättigten Schicht.

Markanteste Struktur dieses TDS-Spektrums ist ein außerordentlich hoher Desorptionspeak bei einer Temperatur von 150 K, der sowohl im atomaren als auch im molekularen Spektrum zu finden ist (in Abb. 4.23 oben abgeschnitten). Da sich noch dickere Bromschichten bei der Desorption nur in der Intensität dieser beiden Peaks auswirken, kann man davon

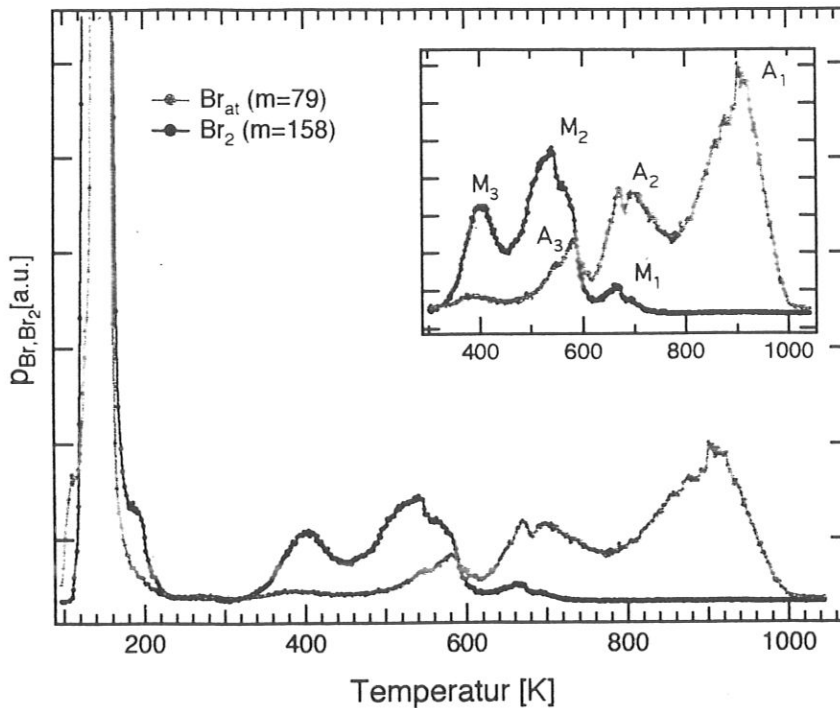


Abbildung 4.23: TDS-Spektrum einer mehrlagigen Bromschicht bei 100 K Probertemperatur. Dargestellt ist das Desorptionssignal für atomares und molekulares Brom. Diese Spektren wurden mit 6 K/s Heizrate bei linearer Kennlinie aufgenommen.

ausgehen, daß es sich hier um die Desorption von kondensiertem Brom handelt. Üblicherweise werden derartige Strukturen als „Multilagenpeaks“ bezeichnet. Bei mehrlagigen Schichten ist die Bindung der Adsorbate in den höheren Lagen unabhängig vom Substrat und bleibt auch bei zunehmender Schichtdicke gleich. Da Brom in der festen Phase als molekularer Festkörper vorliegt, ist der hohe Anteil von molekular desorbierendem Brom plausibel. Neben dem zusätzlichen Multilagenpeak erkennt man eine weitere mit M3 bezeichnete Struktur im molekularen Desorptionsspektrum bei etwa 400 K. Sie deutete sich bereits im Spektrum in Abb. 4.20 als Schulter an und zeigt keine Aufspaltung in Doppelpeaks.

LEED und Austrittsarbeit Durch das Heizen zu definierten Temperaturen ist es möglich eine Vielzahl von, sogar geordneten Überstrukturen zu präparieren. Die Serie von LEED-Strukturen, die man damit erhält, ist im oberen Teil der Abb. 4.24 mit den zugehörigen Präparationstemperaturen verzeichnet. Man beobachtet mit wachsender Präparationstemperatur in Folge die (3×4) , die (2×2) , die (4×1) , die (6×1) , die (8×1) , die $c(2 \times 2)$ und schließlich $(n \times 2)$ -Strukturen. Die Abbildungen der beobachteten LEED-Strukturen finden sich im Anhang D.

Die Messung der Austrittsarbeit wurde wie folgt vorgenommen: Nach der Dosierung des Platinkristalls mit einer mehrlagigen Bromschicht bei etwa 100 K Probertemperatur erfolgte ein Aufheizen des Kristalls zu immer höheren Temperaturen. Nach jedem Heizzyklus schloß sich das Abkühlen der Probe auf 100 K und die Messung der Austrittsarbeit an. Die dabei erhaltenen Daten sind ebenfalls in das Diagramm der Abb. 4.24 eingezeichnet. Nach der Desorption der Multilagenpeaks geht die Austrittsarbeit von etwa

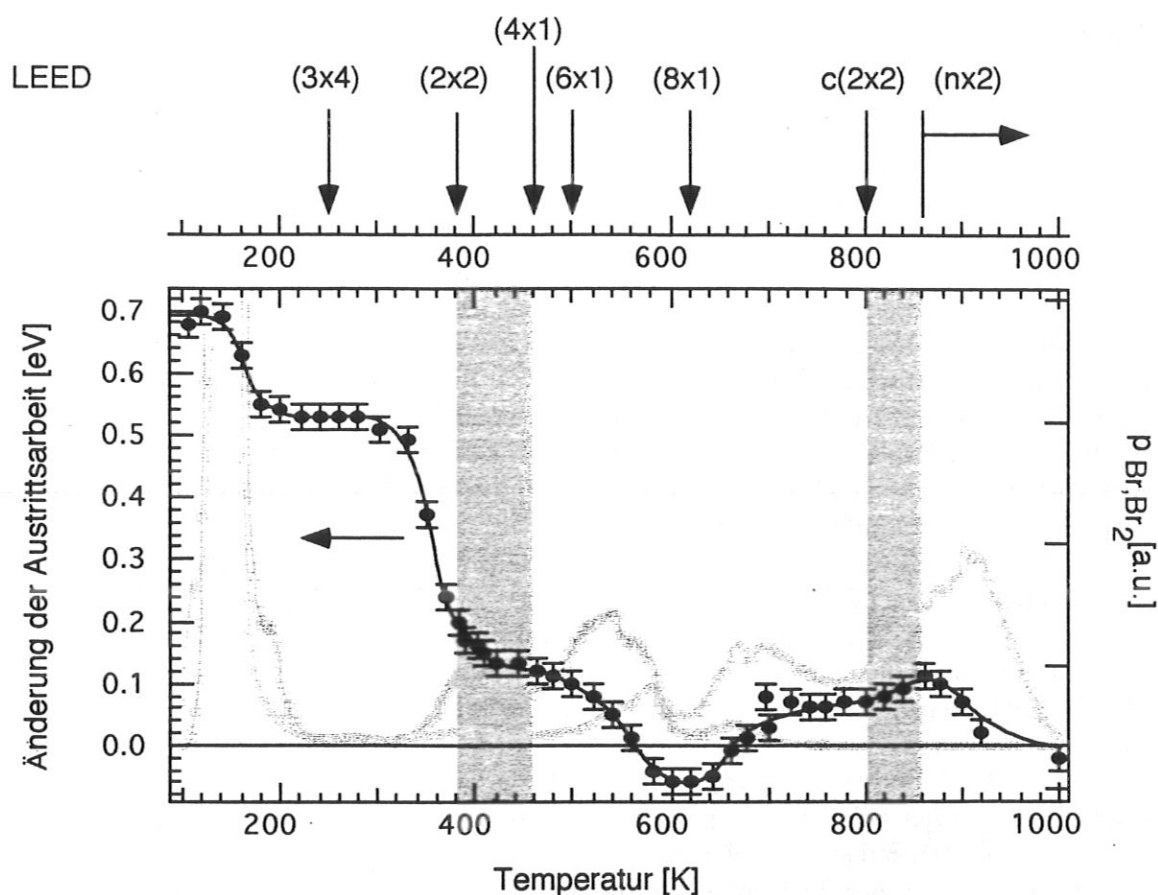


Abbildung 4.24: Kombinationsdarstellung der Austrittsleistungsänderung und der beobachteten LEED-Bilder nach Oberflächenpräparation durch gezielte Desorption. Die von der Präparationstemperatur abhängige Änderung der Austrittsleistung ist im Diagramm unten als kräftig durchgezogene Linie dargestellt. Hell angedeutet ist noch einmal ein TDS-Spektrum für eine mehrlagige Bromschicht (vgl. Abb. 4.23). In den grau hinterlegten Temperaturbereichen findet die *mr*-Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche bzw. ihre Aufhebung statt. Im oberen Teil der Abbildung sind für einzelne Präparationstemperaturen die beobachteten LEED-Strukturen in Woods-Notation eingezeichnet.

700 meV auf 550 meV zurück. Sie bleibt dann über einen Bereich von etwa 120 K konstant und fällt dann auf einen Wert von etwa 140 meV ab. Bis zu 600 K nimmt die Austrittsleistungsänderung stetig ab und wird dort sogar negativ. Nach einem relativen Maximum bei etwa 860 K von 120 meV strebt die Austrittsleistung monoton gegen den Wert der sauberen Probe. Bemerkenswert ist, daß trotz der Elektronegativität des Adsorbates die Austrittsleistung bei etwa 600 K Präparationstemperatur sogar abnimmt. Eine derartige Abnahme ist auch bei der Adsorption von Brom auf Pt(111) allerdings bei sehr kleinen Bedeckungen beobachtet worden und wurde mit einer strukturellen Umordnung der Bromschicht erklärt [7].

Rekonstruktion — Geometrische Struktur

mr-Rekonstruktion Alle LEED-Strukturen, die nach der Dosierung durch gezieltes Bedampfen bei 335 K Probertemperatur erzeugt wurden, zeigten halbzahlige Reflexe entlang der [001]-Richtung. Diese Reflexe sind auf der sauberen Oberfläche charakteristisch für die (1×2) -mr-Rekonstruktion (vgl. Abb. D.1). Da sie über den gesamten Bedeckungsbereich intensiv und scharf abgebildet wurden, kann man davon ausgehen, daß durch diese Präparationsart die mr-Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche nicht aufgehoben wurde, obwohl die Temperatur des Systems sogar bei rund 340 K lag. Erley [27] beobachtete bei Adsorption von Chlor auf Pt(110) schon bei 300 K Probertemperatur die Aufhebung der Rekonstruktion. Nach der Adsorption von Kohlenmonoxid auf dieser Fläche sind bereits bei 250 K erste Anzeichen von Rekonstruktionsaufhebung beobachtet worden [31], die Gritsch auf die Ausbildung von lokalen (1×1) -Inseln zurückführt [39]. Im Gegensatz dazu kann durch die Adsorption von Sauerstoff [39] oder Wasserstoff [57] die mr-Rekonstruktion auch bei höheren Temperaturen nicht aufgehoben werden.

Die Situation ist offensichtlich ganz anders, wenn durch gezielte Desorption präpariert wird. Dabei wurden LEED-Strukturen beobachtet, die eine zweifache Periodizität in [001]-Richtung ausschließen und deshalb mit der mr-Rekonstruktion des Substrates nicht vereinbar sind. Bei Präparationstemperaturen aus dem Intervall von 400 K bis 840 K ergaben sich LEED-Strukturen mit einfacher Periodizität senkrecht zu den dichtgepackten Platinreihen. Dabei handelt es sich um die (4×1) , die (6×1) , die (8×1) und die $c(2 \times 2)$ -Überstruktur (vgl. Abb. 4.24), die bei Präparationstemperaturen von 460 K, 500 K, 620 K und 820 K beobachtet wurden. Bei den so präparierten Bromstrukturen muß man von einem nicht mr-rekonstruierten Substrat ausgehen.

Da die LEED-Bilder für Präparationstemperaturen oberhalb und unterhalb dieses Intervalles mr-Rekonstruktion ergeben, ist die Übergangstemperatur von mr-rekonstruierter zur rekonstruierter Unterlage und umgekehrt auf relativ enge Temperaturbereiche festgelegt, die durch graue Balken in Abb. 4.24 markiert sind.

Ein weiterer Hinweis auf die Aufhebung der Rekonstruktion ist die steil abfallende Austrittsarbeit bei etwa 360 K. Da dort nur geringe Mengen an molekularem Brom desorbieren kommt als Ursache eine strukturelle Veränderung der Oberfläche in Frage. Die Flanke der Austrittsarbeitänderung liegt etwas unterhalb des Temperaturbereichs, der anhand der LEED-Bilder als Übergangsbereich für die Rekonstruktion festgelegt wurde. Da für die drei dargestellten Experimente LEED, TDS und $\Delta\phi$ unterschiedliche Heizraten verwendet werden mußten, sind möglicherweise dynamische Temperatureffekte dafür verantwortlich. Sie treten z.B. dann auf, wenn die Probe beim Heizen das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht. Derartige Effekte werden bei allen Rekonstruktionen beobachtet, die wie die vorliegende mit einem Massentransport über größere Distanzen verbunden sind.

Geometrische Struktur nach gezielter Dosierung bei 335 K Die Austrittsarbeit steigt bei geringen Bedeckungen mit der gezielter Bromdosierung linear an (vgl. Abb. 4.22). Diese Veränderung kann in Analogie zur Entwicklung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Alkalimetallen verstanden werden (siehe auch S. 51). Wegen der Elektronegativität des Broms führt die Wechselwirkung mit dem Substrat jedoch zu einem elektronischen Ladungstransfer auf die Adsorbatatome. Die Austrittsarbeit wird deshalb im Gegensatz zur Alkaliadsorption angehoben. Zunehmende Bedeckung bedeutet auch hier eine steigende Anzahl von Oberflächendipolen und damit steigende Austrittsarbeit. Die sich anfangs linear

entwickelnde Austrittsarbeit deutet an, daß jedes Adsorbatatom zur selben Ladungsverschiebung führt. Das heißt, die Abstände der adsorbierten Bromatome sind so groß, daß Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen keine Rolle spielen. Die ungeordnete Adsorption der Bromatome in den tiefen Trögen der *mr*-rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche ist deshalb ein plausibles Bild für die geometrische Struktur in diesem Bedeckungsbereich.

Ein derartiges Verhalten wurde auch bei der Adsorption von Chlor auf Pt(110) [27] beobachtet. Dort zeigt die Austrittsarbeitskurve einen etwas steileren Anstieg, der durch die geringfügig höhere Elektronegativität des Chlors begründet werden kann.

Mit zunehmender Bedeckung weicht die Austrittsarbeitänderung immer mehr von der Linearität ab und zeigt ein relatives Maximum. Im LEED-Bild ist dieser Bedeckungsbereich durch eine streifige Störung auf halbzahlicher Position entlang der [001]-Richtung gekennzeichnet. Eine Interpretation ist wieder analog zu Alkaliadsorption möglich. Die Bromatome sind nun in den tiefen Gräben der rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche so nahe aneinander gerückt, daß die abstoßende Wechselwirkung unter den Adsorbatatomen zu einer periodischen Anordnung der Atome entlang der Reihen führt. Da der Abstand benachbarter Reihen relativ

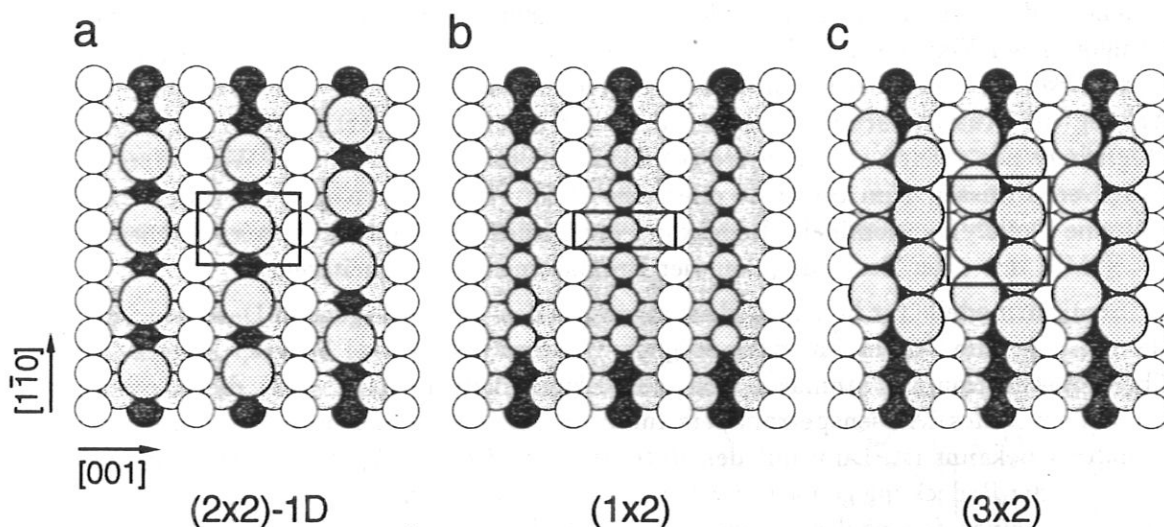


Abbildung 4.25: Vorschläge zu Bromüberstrukturen auf der *mr*-rekonstruierten Oberfläche nach gezielter Dosierung. Für die Durchmesser der Bromatome wurde dort der van-der-Waals-Wert gewählt, wo der Abstand noch nicht zu Überlappungen der Atome geführt hat. Im anderen Fall handelt es sich um den Durchmesser des Bromatoms im gasförmigen Molekül. a – Strukturvorschlag für eine Bedeckung von etwa $\theta = 0.25$. Ausgangspunkt ist dabei die Adsorption in den tiefen Gräben der *mr*-rekonstruierten Oberfläche. Entlang der Gräben stellt die abstoßende Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung äquidistante Positionen zwischen dem Adsorbatatomen ein. Wegen des großen Abstandes zwischen den Reihen gibt es keine Ordnung in [001]-Richtung.

b – Plausibler Vorschlag für die Bedeckung von $\theta = 0.5$. Dabei ist die (1x2)-Einheitsmasche des Substrates mit einem Bromatom zentral besetzt.

c – Geometrische Struktur mit (3x2)-Periodizität. Die Bromatome sind dort nicht mehr auf dem Grund der Tröge lokalisiert, sondern treten in die weniger tiefen Flanken heraus. Dabei kommt es zur Formierung von Brom-Zickzackketten. Die nominelle Bedeckung dieser Struktur beträgt $\theta = \frac{2}{3}$.

groß ist, gibt es dort keine Korrelation [35] (vgl. Abb. 4.25a). Ein weiterer Effekt der nun eintretenden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung ist eine teilweise Reduzierung des Ladungstransfers auf die Bromatome, was zu einer geringfügigen Absenkung der Austrittsarbeit führt (vgl. Abb. 4.22).

Zur Erklärung der (1×2) -Struktur ist es plausibel anzunehmen, daß die Bromatome auf dem Grund der Tröge so lange komprimiert werden, bis pro Einheitsmasche des Substrates ein Adsorbatatom vorliegt. Der Abstand von 2.77 \AA liegt schon wesentlich näher am Durchmesser der Bromatome im gasförmigen Molekül (2.28 \AA), als am van-der-Waals Durchmesser (3.9 \AA) (vgl. Abb. 4.25b). Die Verknüpfung der für diese Struktur nominellen Bedeckung von 0.5 ML mit dem entsprechenden TDS-Spektrum (vgl. Abb. 4.21) ermöglicht zumindest bis zu mittleren Bedeckungen eine absolute Bedeckungsbestimmung. Interessanterweise führt gerade diese Struktur zu einem vollständig entwickelten A_1 -Peak.

Mit zunehmender Bedeckung wurde eine (3×2) -Struktur beobachtet. Eine weitere Kompression der adsorbierten Bromatome in den Gräben ist zur Klärung dieser Oberflächenstruktur nicht mehr plausibel, da der resultierende Abstand zu Atomdurchmessern führen würde, die sogar unterhalb des Durchmessers der Bromatome im Molekül liegen: Möglicherweise „quellen“ die Adsorbatatome aus den tiefen Rinnen der rekonstruierten Oberfläche in die weniger tiefen Flanken der Platingräben und formen, wie in Abb. 4.25c dargestellt, Brom-Zickzackketten. Wegen des nun wieder größeren Bromabstandes würde man einen erneuten Anstieg der Austrittsarbeit erwarten, der aber nicht beobachtet wurde (vgl. Abb. 4.22). Möglicherweise spielen hier mehrere gegenläufige Beiträge, wie z.B. ein Wechsel in den Bindungsverhältnissen zum Substrat oder eine stark veränderte Korrugation der Oberfläche [92] eine Rolle. Die nominelle Bedeckung ergibt sich für die so konstruierte Oberfläche zu $\theta = \frac{2}{3} \text{ ML}$, mit einer Besetzung von vier Bromatomen pro Einheitszelle.

Strukturmodelle für höhere Bedeckungen aus den hier vorliegenden Daten anzugeben ist aus den folgenden Gründen kaum möglich: Erstens besteht bei höheren Bedeckungen die Thermodesorption aus atomaren und molekularen Anteilen. Da weder die Nachweiswahrscheinlichkeit des Massenspektrometers für beide Teilchensorten noch das Fraktionierungsverhältnis bekannt ist, kann mit dem Integral über die TDS-Spektren keine Aussage mehr bezüglich der Bedeckung gemacht werden. Zweitens entspricht die oben ermittelte Bedeckung von $\frac{2}{3} \text{ ML}$ einer Brombelegung von $6.14 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$. Erley fand für Chlor auf der gleichen Fläche Sättigung bei $5.8 \dots 6.5 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ [27], Bertel et al. beobachteten am System Br/Au(100) bei maximaler Bedeckung eine Belegung von $6 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ [6] und Krüger et al. ermittelten für die Dichte einer monoatomaren Bromschicht auf Ag(110) $6.3 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ [64]. Die desorbierende Brommenge nach einer Sättigungsbedeckung entspricht, ohne zunächst molekulare Anteile zu berücksichtigen, etwa dem 1.5fachen der Menge, die bei einer (3×2) -Struktur desorbiert. Rechnet man molekular desorbierenden Anteile hinzu, ergibt sich noch deutlich mehr. Geht man davon aus, daß die Dichte in einer einlagigen Schicht nicht wesentlich mehr als $6.2 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ betragen kann, kommen für die Bedeckungen über $\frac{2}{3} \text{ ML}$ zwei Alternativen in Betracht: Entweder gibt es massive strukturelle Umordnungen in der obersten Schicht zu einer „Korrosionsschicht“, wie es bei Br/Ag(110) beobachtet wurde [64], oder es gibt zusätzliche Adsorption von Brom auf der dichtgepackten ersten Bromschicht. Wie man am TDS-Spektrum der mehrlagigen Schicht sieht, müßte die Bindungsenergie der dort adsorbierten Teilchen noch so stark vom Substrat beeinflusst sein, daß deren Desorption nicht zum Multilagenpeak beiträgt. Dowben et al. beobachteten ein derartiges Verhalten bei der Adsorption von Brom auf Ni(100) und Fe(110) [23]. Dort adsorbiert Brom in der ersten

Lage dissoziativ und wächst dann in molekularer Form weiter.

Da oberhalb der Bedeckung von $\frac{2}{3}$ ML ein LEED-Bild, insbesondere mit der halbzahligen Periodizität beobachtet werden konnte, wird hier dem zweiten Vorschlag der Vorzug gegeben.

Geometrische Struktur nach definierter Desorption Neben einer Reihe von Oberflächenstrukturen, die sich durch Präparationstemperaturen von über 860 K auszeichnen und die in ihren LEED-Bildern keine wesentlichen Unterschiede zu den gezielt dosierten Präparationen mit entsprechender Bedeckung zeigten, erhält man durch thermische Desorption bis 800 K eine Bromschicht mit $c(2 \times 2)$ Periodizität (vgl. Abb. D.2). Da diese LEED-Struktur mit der (1×2) -mr-rekonstruierten Unterlage nicht vereinbar ist, wird eine Substratoberfläche mit aufgehobener mr-Rekonstruktion angenommen. Eine $c(2 \times 2)$ -Struktur entspricht einer Bedeckung von 0.5 ML. Die Thermodesorption einer solchen Schicht führt zu einem vollständig ausgebildeten A_1 -Peak, genauso wie die einer, durch direkte Dosierung erzielte (1×2) -Überstruktur. Damit wird die Bedeckung von 0.5 ML bestätigt. Abb. 4.26a zeigt einen Vorschlag zur Geometrie dieser Überstruktur mit eingezeichneter Einheitsmasche. Ausgangspunkt ist wieder ein Bindungsplatz in den Gräben der Pt(110)-Oberfläche.

Als einfachste Erklärung für die darauffolgende Serie von (8×1) -, (6×1) - und (4×1) -Struktur für Präparationstemperaturen von 620 K, 500 K und 460 K kommen inkommensurable Kompressionsstrukturen in Frage, so wie sie in Abb. 4.26b und 4.26c für die (8×1) - und die (6×1) -Struktur skizziert sind. Die Einheitszelle wäre dabei von jeweils fünf Bromatomen besetzt. Die Bedeckung von 0.63 ML, 0.83 ML und 1.25 ML wird für die (8×1) - und die (6×1) -Geometrie durch die Auswertung des Integrales über die entsprechenden TDS-Spektren zunächst bestätigt, vorausgesetzt man vernachlässigt molekular desorbierende

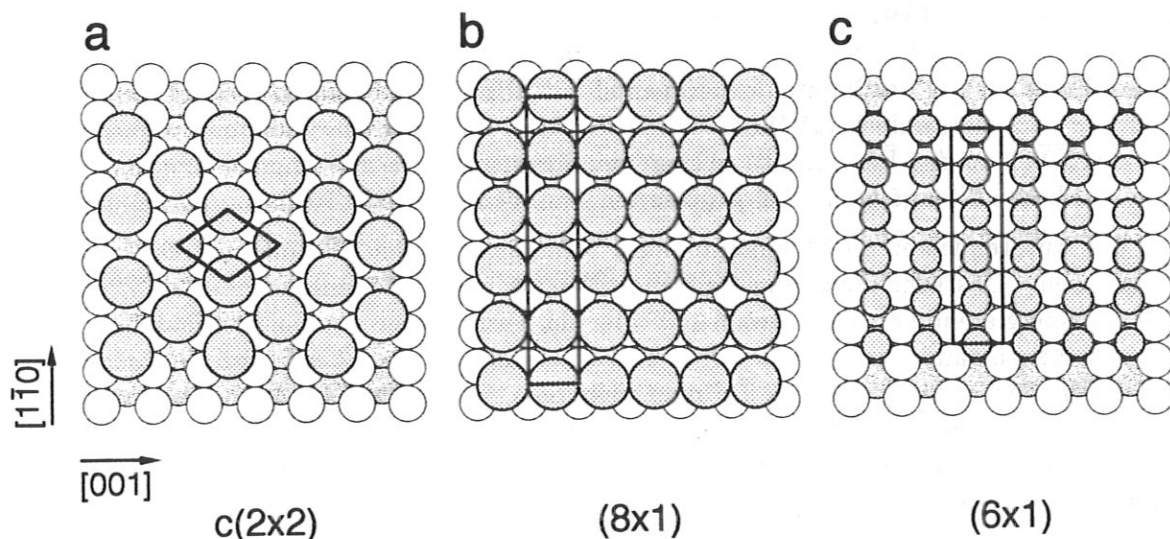


Abbildung 4.26: Diskutierte Bromüberstrukturen auf der rückrekonstruierten Oberfläche nach Präparation durch thermische Desorption. Für die Wahl der dargestellten Bromradialen gilt das gleiche wie in Abb. 4.25.

a - $c(2 \times 2)$ -Überstruktur mit einer Bedeckung von $\theta = 0.5$.

b,c - Inkommensurable Kompressionsstrukturen mit einzähliger Periodizität in $[001]$ -Richtung. Für Bedeckungen von 0.63 und 0.83 ML ergeben sich fünf Bromatome pro Einheitszelle.

rende Anteile. Eine Aussage zur Bedeckung der (4×1) -Geometrie ist über das TDS-Integral aus den im vorigen Absatz diskutierten Gründen nicht möglich.

Auf der anderen Seite überschreitet aber die Packungsdichte der so angenommenen Adsorptionsgeometrien schon bei der (6×1) -Struktur mit $7.6 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ den höchsten bisher beobachteten Wert von $6.5 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ [27] deutlich. Ein weiteres Gegenargument ist aus der Struktur der TDS-Spektren ableitbar. Für Kompressionsstrukturen erwartet man eine monotone Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Bedeckung. Die Bindungsenergie eines derartigen Systems sollte dann mit abnehmender Bedeckung wegen der immer kleiner werdenden abstoßenden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung kontinuierlich ansteigen. Die beobachteten ausgeprägten Minima in den TDS-Spektren (vgl. Abb.4.23) sind damit aber kaum zu erklären.

Faßt man die Argumente zusammen, ist die zunächst plausible Entwicklung in Kompressionstrukturen wenig wahrscheinlich. Vielmehr ist eine kompliziertere, möglicherweise mit anderen Rekonstruktionen des Substrates verbundene Strukturbildung anzunehmen. Eine Klärung dieser und der Strukturen bei noch höheren Bedeckungen ist deshalb im Rahmen dieser Arbeit kaum möglich. Als geeignete Methoden kämen die quantitative Analyse der LEED-Strukturen und Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop, eventuell unterstützt durch Rumpfelektronenspektroskopie in Frage.

4.4.3 Unbesetzte elektronische Struktur

Die saubere Pt(110)-Oberfläche

Rangelov et al. [77] bestimmten experimentell mit IPE den unbesetzten Teil der projizierten Bandstruktur der sauberen Pt(110)-Oberfläche. Abb. 4.27 zeigt eine kombinierte Darstellung für den $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ - und den $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimuth. Neben den Strukturen, die zu Volumenbändern gehören, gibt es ebenso Übergänge in den projizierten Bandlücken um die Hochsymmetriepunkte.

Die Autoren fassen die Meßpunkte in der Bandlücke um den \bar{Y} -Punkt zu drei Strukturen zusammen. Das sehr stark dispergierende Band mit dem Minimum bei 1.2 eV und der kaum dispergierende Zustand etwa 5.4 eV über der Fermienergie werden als kristallinduzierte Oberflächenzustände interpretiert. Für den Übergang bei etwa 2 eV wird die Möglichkeit eines Oberflächenumklapps vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt diskutiert. Wegen der (1×2) -mr-Rekonstruktion der Oberfläche hat der kürzeste reziproke Gittervektor in dieser Richtung nur mehr die halbe Länge des reziproken Gittervektors der nicht mr-rekonstruierten Oberfläche und ein derartiger Umklapp ist möglich.

In der Bandlücke um den \bar{X} -Punkt existieren zwei Strukturen. Während der Zustand bei etwa 6.3 eV als kristallinduzierter Oberflächenzustand interpretiert wird, ziehen Rangelov et al. für die andere Struktur, bei etwa 4.3 eV, erneut die Möglichkeit eines Oberflächenumklapps vom \bar{S} -Punkt her in Erwägung.

Schließlich gibt es noch einen Übergang, der symmetrisch um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt und nahezu parallel zur Parabel der Entkommenergie dispergiert. Die energetische Lage und die Dispersion deuten an, daß es sich hierbei um den bildkraftinduzierten Oberflächenzustand handelt.

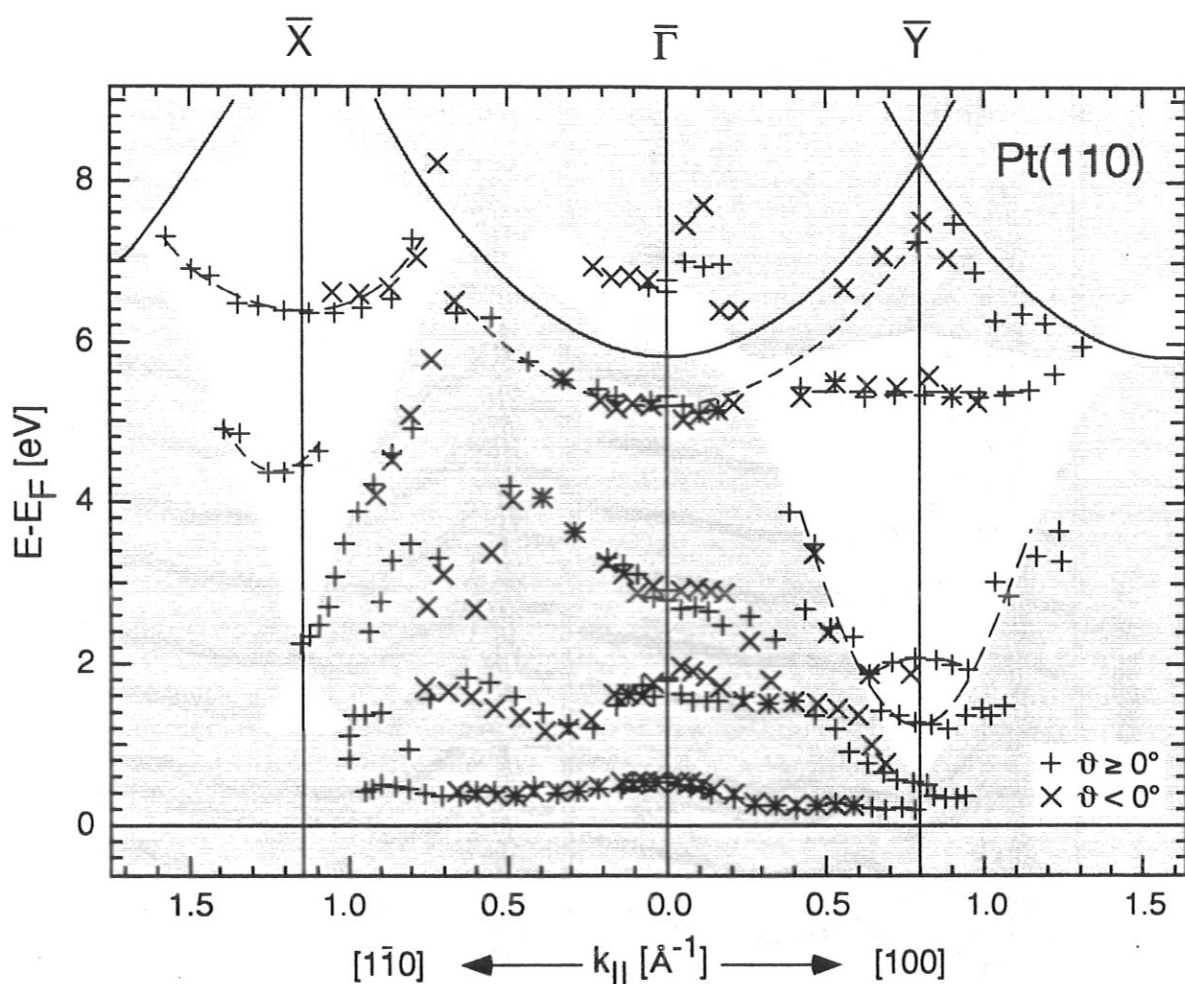


Abbildung 4.27: Unbesetzte, projizierte Bandstruktur der Pt(110)-Oberfläche. Ausgehend vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt sind nach rechts die Messungen entlang des $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -, nach links entlang des $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimuths angetragen. Die Bereiche der projizierten Bandlücken sind in der Darstellung weiß hinterlegt. Die unterschiedliche Form der Meßpunkte ist Ausdruck für positive und negative $k_{||}$ -Beträge die jedoch in die erste Brillouinzone zurückgeklappt wurden. Nach Rangelov et al. [77].

Br/Pt(110) im $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Azimuth

Bedeckungsabhängigkeit Zur Untersuchung der unbesetzten elektronischen Struktur in Abhängigkeit von der adsorbierten Brommenge wurden IPE-Spektren der Pt(110)-Oberfläche nach unterschiedlichen, gezielten Bromdosierungen bei einer Proben temperatur von etwa 335 K aufgenommen. Der Elektroneneinfallswinkel wurde mit 32° so gewählt, daß die zugehörige Linie möglichst genau den \bar{Y} -Punkt in der projizierten Bandstruktur wiedergibt. Abb. 4.28 zeigt die dabei gemessenen Spektren in Form von zwei Spektrenfolgen, die sich lediglich durch den Photonennachweiswinkel α unterscheiden. Er beträgt für die linke Serie 8° und für die rechte 58° . Wegen der nur teilweise gefüllten d-Schale des Platins sind hier die IPE-Spektren, im Gegensatz zu den Spektren der Kupferoberfläche, durch einen intensiven d-Beitrag an der Fermikante geprägt. Das Spektrum der sauberen Oberfläche mit $\alpha =$

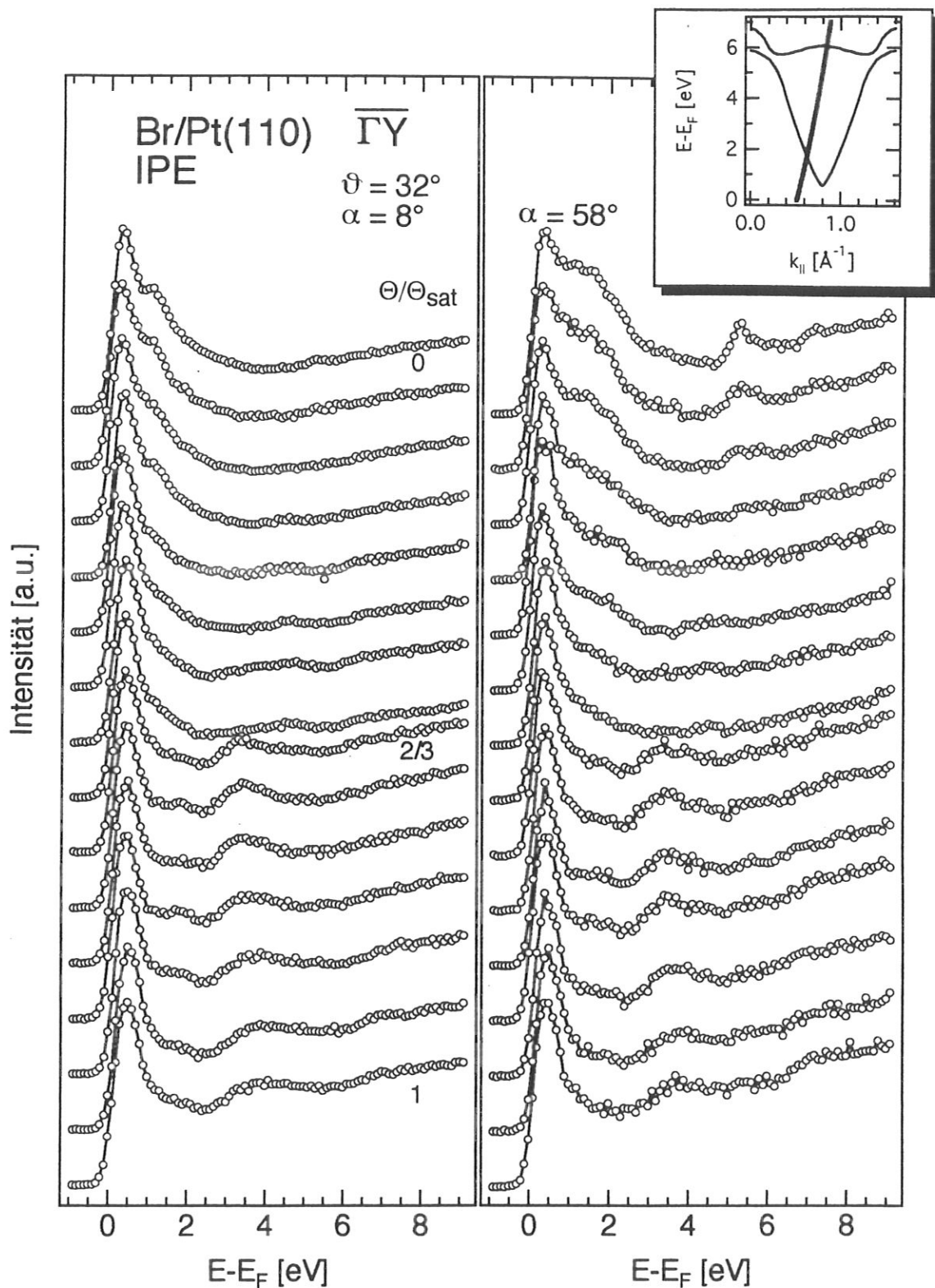


Abbildung 4.28: Unbesetzte Zustände in der Nähe des \bar{Y} -Punktes in Abhängigkeit von der Brombedeckung. Die Spektren repräsentieren gezielt dosierte Präparationen bei einer Proben­temperatur von 335 K. Die Bedeckung variiert von 0 bis zur Sättigungsbedeckung. Beide Serien unterscheiden sich nur im oben angegebenen Photonennachweiswinkel α . Die kleine oben hinzugefügte Darstellung gibt die Position der Spektren in der projizierten Bandstruktur wider.

58° zeigt den Oberflächenzustand bei etwa 5.4 eV gut ausgeprägt, den bildkraftinduzierten Oberflächenzustand um 7 eV und eine Schulter im Bereich von 1...2 eV, die an den d-Band-Peak anschließt. Ein Vergleich mit der Bandstruktur in Abb. 4.27 verdeutlicht, daß sich in dieser Schulter der tieferliegende Oberflächenzustand, die Struktur, die nach Rangelov et al. [77] aus einem Oberflächenumklapp resultiert und womöglich ein Volumenübergang verbirgt. Der Volumenübergang ist ebenfalls im Spektrum mit $\alpha = 8^\circ$ gut ausgeprägt, während dort die Zustände des Bandlückenbereiches kaum nachgewiesen werden können.

Bereits bei geringen Brombedeckungen wird der Oberflächenzustand bei 5.3 eV stark gedämpft und verschwindet vollständig, ohne eine energetische Verschiebung zu zeigen. Bei wachsender Bedeckung deutet sich eine äußerst schwache Struktur bei etwa 4.5 eV in beiden Spektrenserien mit etwa gleich hoher Intensität an. Wegen des ganz unterschiedlichen Polarisationsverhaltens dieses Zustandes im Vergleich zum Oberflächenzustand des sauberen Kristalls, ist die Annahme es handle sich um den mit Bromanteilen hybridisierten Oberflächenzustand wenig plausibel. Auch die Schulter wird stark unterdrückt ohne im Rahmen der Meßgenauigkeit eine energetische Verschiebung zu zeigen. Eine derart drastische Unterdrückung des Oberflächenzustandes haben auch Westphal et al. [98] durch die Adsorption von Chlor auf der Cu(111)-Oberfläche ausgelöst. Dort ist der Zustand bereits bei einer Bedeckung von 0.16 ML nicht mehr zu beobachten. Vermutlich wird durch die Adsorption die Periodizität derart nachhaltig gestört, daß die Ausbildung von Oberflächenzuständen nicht mehr möglich ist. Damit unterscheidet sich dieser Befund von der Reaktion bei Adsorption von Alkali-metallen sehr deutlich. Dort stellt man bei ähnlicher Adsorptionsgeometrie gerade keine Zerstörung der Oberflächenzustände fest. Im hier diskutierten Fall ist sicher das wesentlich tiefere effektive Potential der Halogene verantwortlich.

Überraschenderweise wird auch der Volumenübergang bei 1.2 eV über der Fermienergie mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich bis fast zum völligen Verschwinden, bei $0.5 \theta_{\text{sat}}$, in seiner Intensität gemindert. Auch er zeigt damit ein hohes Maß an Oberflächensensitivität.

Ab einer Bedeckung von etwa $0.6 \theta_{\text{sat}}$ ändern die IPE-Spektren ihr Aussehen drastisch. Es erscheint unter beiden Nachweiswinkeln eine adsorbatinduzierte Struktur bei etwa 3.3 eV, die mit wachsender Bedeckung energetisch aufwärts verschiebt. Zusätzlich gibt es noch eine intensitätsschwächere Struktur bei 1.8 eV. Interessanterweise treffen die Veränderung der IPE-Spektren, die beginnende Ausbildung der A_2 -Struktur in den zugehörigen TDS-Spektren und das Einsetzen der Brom-Zickzackketten zusammen. Mit der energetischen Aufwärtsverschiebung deutet sich möglicherweise ein Zustand mit dominierender antibindender Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung an.

Dispersion von Br/Pt(110)-(8×1) Zum genaueren Studium dieses Adsorptionssystems wurden neben der Bedeckungsabhängigkeit auch die Dispersion der elektronischen Zustände ganz bestimmter Überstrukturen untersucht. Dazu wurden im $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Azimuth von der (8×1)-Überstruktur IPE-Spektrenserien unter Variation des Elektroneneinfallswinkels aufgenommen (siehe Anhang E). Die Präparation durch gezielte thermische Desorption garantierte die notwendige Reproduzierbarkeit. In Abb. 4.29 ist das Ergebnis dieser Messungen in Form einer projizierten Bandstruktur zusammengefaßt. Um die adsorbatinduzierten Veränderungen deutlich zu machen, sind die Daten der sauberen Pt(110)-Oberfläche ebenfalls mit in die Darstellung aufgenommen.

Zwei neue, adsorbatinduzierte Strukturen tragen besonders auffällig zur Bandstruktur bei. Das erste Band startet am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei 3 eV und dispergiert in Richtung \bar{Y} aufwärts bis

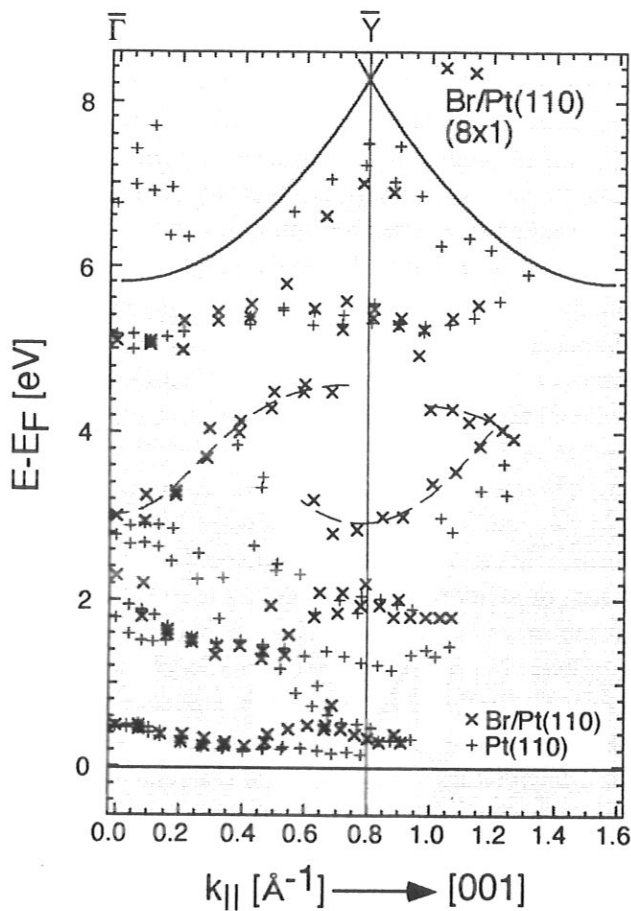


Abbildung 4.29: Unbesetzter Anteil der projizierten Bandstruktur des Systems $\text{Br/Pt}(110)\text{-}(8\times 1)$ im $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Azimuth. Zum Vergleich sind die Daten der sauberen $\text{Pt}(110)$ -Oberfläche mit in die Darstellung eingezeichnet.

zu einer Energie von 4.6 eV über der Fermienergie. Da die Existenz der Bandlücke auf die Dispersion dieses Bandes augenscheinlich keinen Einfluß ausübt, handelt es sich vermutlich um ein Band das sich überwiegend aus Adsorbatbeiträgen und nur geringfügigen Platinbeiträgen zusammensetzt. Obwohl das Band s-artig dispergiert, ist ein Rückschluß auf die entsprechenden Brombeiträge wegen der unklaren geometrischen Struktur nicht möglich. Das Minimum der zweiten auffallenden Struktur liegt am \bar{Y} -Punkt bei etwa 3 eV. Sie dispergiert, wie die untere Bandlückenkante mit positiver Krümmung um diesen Hochsymmetriepunkt und erfüllt damit alle, von einem Oberflächenzustand an dieser Stelle geforderten Eigenschaften.

Während der bildladungsinduzierte Oberflächenzustand am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und der Oberflächenzustand bei etwa 5.4 eV am \bar{Y} -Punkt auch in den Spektren der brombedeckten Probe reproduziert werden, fehlen vom tieferliegenden Oberflächenzustand dieser Bandlücke alle Anzeichen.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Struktur bei 2 eV am \bar{Y} -Punkt. Wie bereits berichtet, identifizierte Rangelov et al. sie als Oberflächenumklapp [77]. Da dieser Übergang auch in den Spektren des brombedeckten Kristalls zu finden ist, dort die Oberflächengeometrie die Existenz eines derartigen Umklapps aber ausschließt, ist auch die ursprüngliche Interpretation erneut zu überprüfen.

Br/Pt(110) im $\overline{\Gamma X}$ -Azimuth

Intensitätserhöhung des d-Band-Peaks Bei der Adsorption von Elementen der höherzahligen Hauptgruppen im Periodensystem, wie z.B. Chalkogene oder Halogene, gewinnt ganz im Gegensatz zur Adsorption von Alkalimetallen, die Ausbildung lokalisierter, gerichteter Bindungen an Bedeutung. Dafür sind in erster Linie die besetzten p-Orbitale der Adsorbate verantwortlich. Außerdem führen diese Zustände zu Wechselwirkungen mit den d-Bändern der Unterlage. So zeigen UPS-Spektren von brom- oder chlorbedeckten metallischen Oberflächen typischerweise adsorbatinduzierte Beiträge um 6 eV unter der Fermienergie. Experimentelle Polarisationsanalysen und der Vergleich mit Rechnungen an Metall-Halogen-Schichtsystemen stellen den überwiegenden Halogen p_{xy} - und p_z -Anteil dieser Zustände heraus [101, 24, 70, 62, 48]. Die Wechselwirkung mit den d-Bändern des Substrates äußert sich z.B. am System Br/Ni(100) durch die stärkere energetische Absenkung der Brom $4p_{xy}$ -Zustände unter die Brom $4p_z$ -Zustände [24]. Dowben et al. geben dort als Grund die Hybridisierung der p_{xy} -Zustände mit entsprechenden d-Zuständen des Substrates

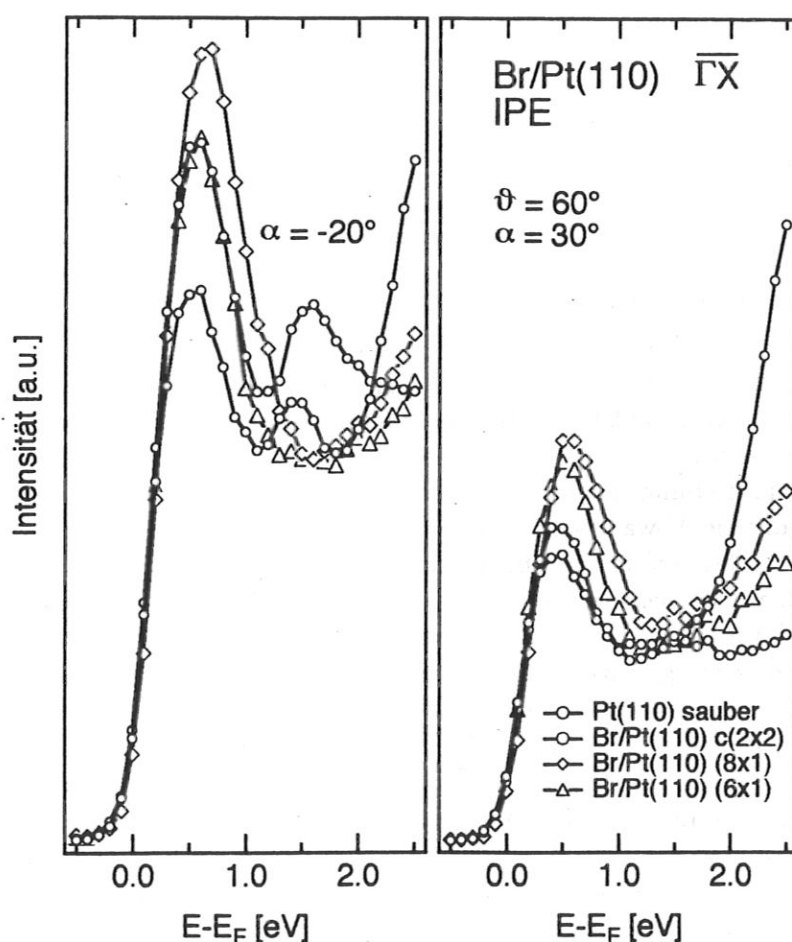


Abbildung 4.30: Die Abbildung zeigt den d-Band-Peak in IPE-Spektren bei unterschiedlich hoher Brombedeckung. Die Spektren wurden im $\overline{\Gamma X}$ -Azimuth mit einem Elektroneneinfallswinkel von 60° und Photonennachweiswinkeln von -20° und 30° gemessen.

tes an. Zimmer et al. beobachteten am System Br/Ag(110) [101] und Kleinherbers et al. an Br/Cu(100)- $c(2 \times 2)$ [62] Zustände oberhalb der Substrat d-Bänder und interpretieren sie als antibindende Kombination aus Brom-p- und Metall-d-Zuständen. Das beobachtete Band hat am Rand der Oberflächenbrillouinzone die geringste Bindungsenergie. Auch die Rechnungen zu einem Cu-Cl-Schichtsystem in $c(2 \times 2)$ -Geometrie bestätigt diese Beobachtung [48]. Da die d-Bänder des Platins energetisch bis über die Fermienergie reichen, sollten derartige Strukturen hier im unbesetzten Teil der elektronischen Bandstruktur beobachtet werden können. Dazu wurden IPE-Messungen am Rand der Oberflächenbrillouinzone in $\overline{\Gamma X}$ -Richtung durchgeführt. Wie die Spektrenserie in Abb. 4.30 wiedergibt, kommt es zu einer erheblichen, bedeckungsabhängigen Intensitätszunahme des d-Band-Peaks und sogar zu einer geringfügigen Verschiebung des Maximums zu höherer Energie. Da bei Zugabe von Adsorbaten üblicherweise eher eine Dämpfung der Substratstrukturen zu beobachten ist, handelt es sich hier um einen signifikanten Hinweis auf die Bildung von antibindenden Brom-4p- und Platin-5d-Hybriden.

Dispersion von Br/Pt(110)- $c(2 \times 2)$ Entlang des $\overline{\Gamma X}$ -Azimuths wurde die Dispersion der unbesetzten Zustände bisher nur an der $c(2 \times 2)$ -Struktur vollständig vermessen. Das Ergebnis ist in Form der projizierten Bandstruktur dokumentiert (vgl. Abb. 4.31). Die zugrunde liegenden IPE-Spektren sind im Anhang E wiedergegeben. Die zusätzliche Darstellung der Meßpunkte der sauberen Probe ermöglicht auch hier die einfache Bestimmung der brominduzierten Veränderungen. Wie aus der Abb. 4.31 ersichtlich ist, gibt es auf der brombedeckten, genau wie auf der sauberen Oberfläche in der projizierten Bandlücke um den \overline{X} -Punkt zwei Übergänge, die um mindestens 0.7 eV energetisch höher liegen als die Oberflächenzustände der sauberen Oberfläche. Im Gegensatz dazu beobachtet man am bildkraftinduzierten Oberflächenzustand am $\overline{\Gamma}$ -Punkt eine brominduzierte Erniedrigung um ca. 0.3 eV, obwohl die Austrittsarbeit um etwa 80 meV angehoben wird.

Während beim bildkraftinduzierten Zustand wegen der fast identischen Dispersion die energetische Absenkung außer Zweifel steht, kann bei den Oberflächenzuständen in der Bandlücke *a priori* nicht entschieden werden, ob diese Zustände durch die Bromadsorption eine Aufwärtsverschiebung erfahren. Wie bei der Alkaliadsorption beobachtet wurde, könnte auch eine energetische Abwärtsverschiebung in Zusammenhang mit der Ablösung eines neuen Oberflächenzustandes von der Bandlückenkante stattfinden. Um diese Frage zu beantworten wurde ein ähnliches Experiment wie am System H/Cu(110) durchgeführt (siehe Seite 46). Die Brombedeckung der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur wurde durch thermische Desorption bis zur vollständigen Entfernung schrittweise verringert. Abb. 4.34 zeigt die, nach jedem Desorptionsschritt gemessenen IPE-Spektren. Wie aus der Spektrenserie mit 54° Photonennachweiswinkel eindeutig hervorgeht, induziert die Bromadsorption eine Intensitätsverlagerung vom Oberflächenzustand der reinen Pt(110)-Oberfläche auf den höherliegenden, brominduzierten Oberflächenzustandes. Damit stimmt dieses Ergebnis zumindest im Trend mit neuesten IPE-Messungen an der Ni(111)-Oberfläche, die mit den ähnlich elektronegativen Adsorbaten Schwefel oder Sauerstoff belegt war [74], überein. Dort wurde eine adsorbatinduzierte Aufwärtsverschiebung beobachtet.

Geht man auch bei dem tieferliegenden Oberflächenzustand von einer brominduzierten, energetischen Aufwärtsverschiebung aus, muß die ursprüngliche Interpretation dieses Überganges als Oberflächenumklapp fallengelassen werden. Genau wie im Fall des Zustandes in der \overline{Y} -Bandlücke erlaubt die Geometrie der brombedeckten Oberfläche einen derartigen

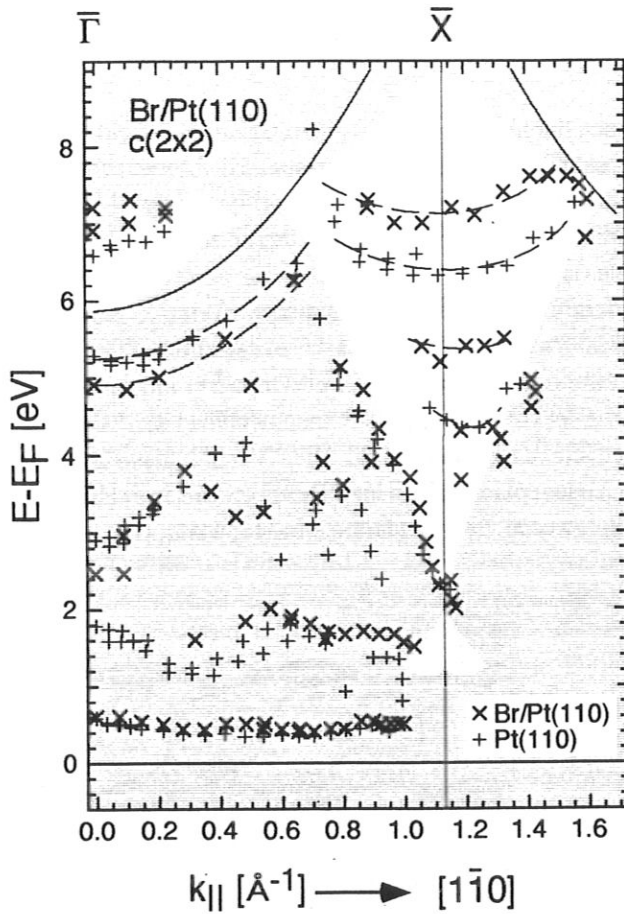


Abbildung 4.31: Unbesetzter Teil der projizierten Bandstruktur des Systems Br/Pt(110)-c(2x2) im $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimuth. Zum Vergleich sind die Daten der sauberen Pt(110)-Oberfläche mit in die Darstellung eingezeichnet.

Umklapp nicht.

Die Interpretation der energetischen Verschiebungen der Oberflächenzustände mit Hilfe des Phasenakkumulationsmodelles in Analogie zur Alkaliadsorption scheidet hier. Sowohl die Zunahme der Substratatome in der obersten Schicht wegen der Aufhebung der m_r-Rekonstruktion, als auch die Verbreiterung des Oberflächenpotentialgrabens durch das Adsorbat führen in diesem Modell zu einer energetischen Absenkung der Zustände. Vermut-

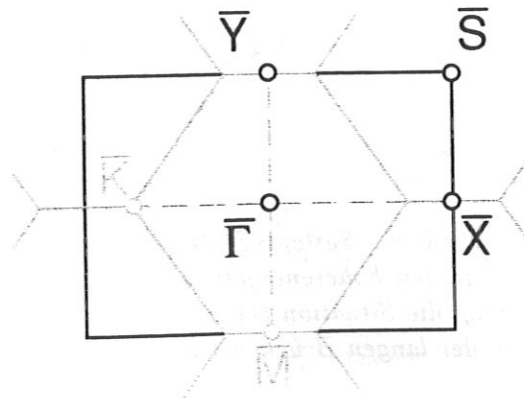


Abbildung 4.32: Oberflächenbrillouinzone der nichtrekonstruierten Pt(110)-Oberfläche und der c(2x2)-Überstruktur.

lich ist das Modell bei Adsorbatsystemen mit stark lokalisierter Adsorbat-Substrat-Bindung nicht anwendbar. Lokalisierte Bindungen werden wegen der implizit enthaltenen lateralen Mittelung nicht gut beschrieben.

Läßt man in erster Näherung die Berücksichtigung von relativistischen Effekten bei der Beschreibung der Platinzustände außer acht, bietet möglicherweise die Anwendung des LCAO-Bildes der Oberflächenzustände einen Zugang zum Verständnis dieser Verschiebung. In Analogie zu den Zuständen der \bar{Y} -Bandlücke kann hier der höherliegende Oberflächenzustand als eine Kombination hauptsächlich aus d_{xz} -Substratatomorbitalen verstanden werden [10]. Aus der Darstellung der Oberflächenbrillouinzone ist ersichtlich, daß der \bar{X} -Punkt der Substrat-Oberflächenbrillouinzone mit dem \bar{M} -Punkt der Adsorbat-Oberflächenbrillouinzone zusammenfällt (vgl. Abb. 4.32). Bildet man eine diesem Hochsymmetriepunkt entsprechende Adsorbat-Blochwellenfunktion, so führt der \vec{k} -Vektor zu einem Phasenwechsel am Adsorbat von Trog zu Trog. Entlang der Tröge ändert sich die Phase nicht. Die Verhältnisse im Realraum sind in Abb. 4.33 dargestellt. Da der Adsorptionsplatz der Bromatome innerhalb der Tröge nicht bekannt ist und in der Literatur sowohl der vierfache Muldenplatz [101, 55] als

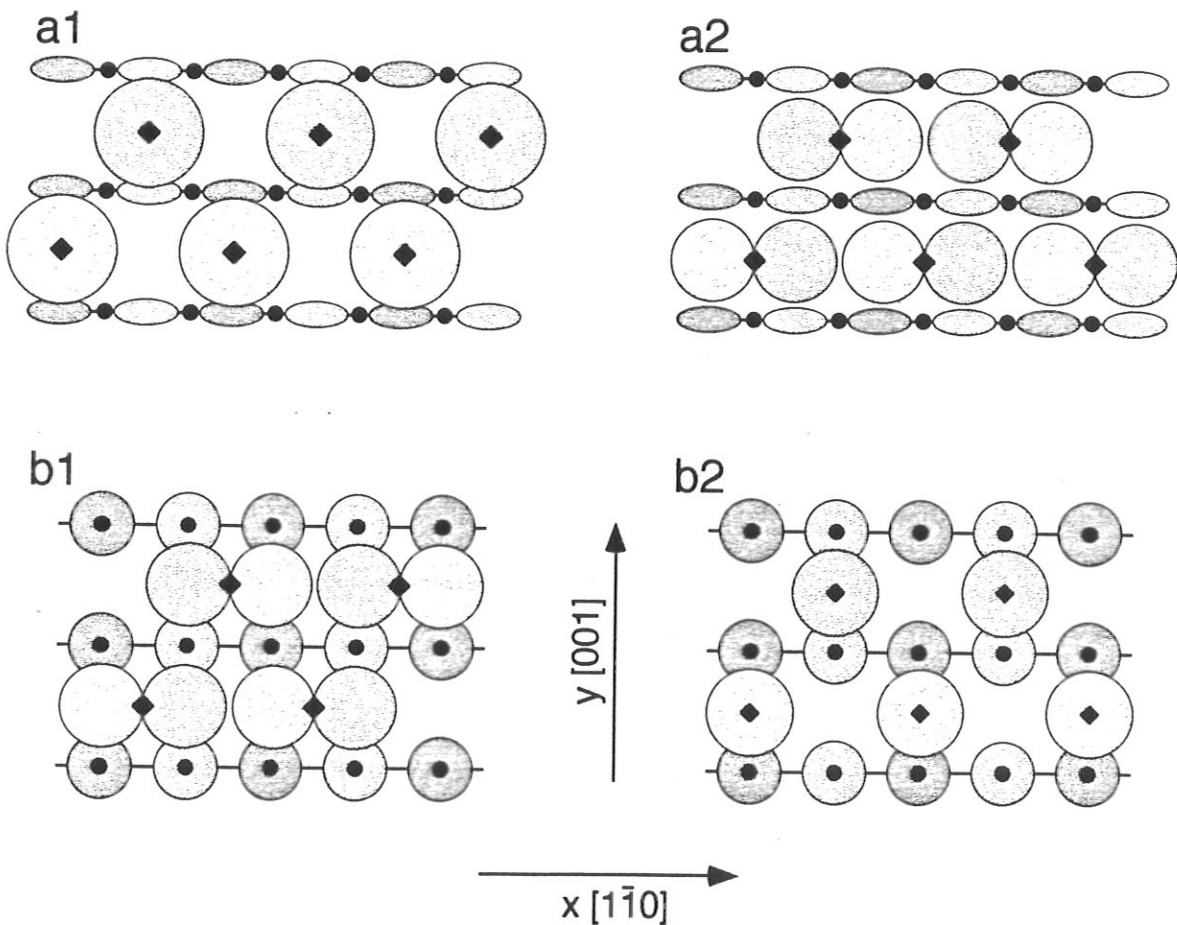


Abbildung 4.33: Orbitaldarstellung der Oberflächenzustände des Systems $\text{Br/Pt}(110)\text{-}c(2 \times 2)$ im $\bar{\Gamma X}$ -Azimuth. Die Kennzeichnung a steht dabei für den höherenergetischen, b für den niederenergetischen Oberflächenzustand. a1 und b1 zeigt die Situation bei Adsorption in der vierfach Muldenposition, a2 und b2 bei Adsorption in der langen Brückenposition.

auch der Bindungsplatz in der „langen Brücke“ [27, 55] für Halogene auf fcc(110)-Oberflächen vorgeschlagen ist, werden in der folgenden Diskussion beide Möglichkeiten behandelt.

Setzt man für die adsorbierten Bromatome einen vierfachen Muldenplatz voraus, kann die energetische Anhebung durch die antibindende Hybridisierung mit s-artigen Bromatomorbitalen plausibel erklärt werden. Handelt es sich jedoch um eine Adsorption in einer langen Brücke, führen Brom- p_x -Atomorbitale zu einer antibindenden Kombination. Geht man bei dem energetisch niedriger liegenden Zustand davon aus, daß es sich in Anlehnung an die projizierte Bandstruktur von Ni(110) und Pd(110) um einen kristallinduzierten Oberflächenzustand handelt, der durch die Kombination aus p_z -artigen Platinorbitalen beschrieben werden kann, so kommen je nach Bindungsplatz p_x -artige bei vierfacher Muldenposition oder s-artige Bromorbitale bei Adsorption in der Brückenposition für die Wechselwirkung in Frage.

Auch hier wird noch einmal explizit darauf hingewiesen, daß die Darstellung der Bromorbitale in den Abbildungen im wesentlichen als Repräsentation des entsprechenden Symmetrietyps zu verstehen ist.

Bedeckungsabhängigkeit Die Beobachtung des Oberflächenzustandes im Bedeckungsbereich zwischen $\theta = 0.5$, das entspricht der $c(2 \times 2)$ -Struktur und der Bedeckung $\theta = 0$, also der sauberen Oberfläche, erscheint aus zwei Gründen interessant. Erstens enthält die Art des Überganges Information über die Dynamik des Phasenumwandlungsprozesses und zweitens geschieht gerade in diesem Bedeckungsbereich die Rückrekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche.

Zu diesem Zweck wurde die Brombedeckung der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur durch thermische Desorption schrittweise verringert. In Abb. 4.34 sind die IPE-Spektren dargestellt, die nach jedem Desorptionsschritt unter 36° Einfallswinkel aufgenommen wurden. Die Präparationstemperatur 800 K entspricht dabei der $c(2 \times 2)$ -Struktur, 940 K der sauberen Pt(110)-Oberfläche. Bis auf den Oberflächenzustand in der rechten Spektrenserie zeigt keiner der beobachteten Zustände eine energetische Verschiebung. Es fällt jedoch auf, daß die Intensitäten der verschiedenen Zustände relativ zueinander in Abhängigkeit von der Bedeckung stark variieren.

Der Oberflächenzustand hingegen geht von seiner Position bei etwa 7.2 eV auf der mit einer halben Monolage Brom bedeckten Platinoberfläche auf etwa 6.6 eV bei sauberer Probe über. Der Übergang findet dabei aber nicht kontinuierlich statt, wie es bei der Alkaliadsorption beobachtet wurde, sondern man hat vielmehr den Eindruck als ob der Oberflächenzustand der brombedeckten Oberfläche mit abnehmender Bedeckung gedämpft wird, seine energetische Lage sich jedoch nicht verändert. Zusätzlich beobachtet man mit abnehmender Bedeckung eine Intensitätszunahme an der Stelle des Oberflächenzustandes der sauberen Probe. Damit gleicht dieses Verhalten eher dem des besetzten Oberflächenzustandes der Cu(110)-Oberfläche bei Wasserstoffadsorption (siehe Abb. 4.9). Dort wurde der Sachverhalt unter Berücksichtigung auch anderer Experimente als Bildung von nichtrekonstruierten Inseln interpretiert. Hier deuten die beobachteten LEED-Bilder, die Austrittsarbeit und die Ergebnisse aus den TDS-Spektren auf eine homogene Verteilung der Bromatome in diesem Bedeckungsbereich hin. Kevan beobachtete ein ähnliches Verhalten bei der Adsorption von Wasserstoff auf Tantal [59] und bot eine Interpretation im Rahmen der CPA⁶ an. Möglicherweise ist damit auch ein Zugang zur Erklärung der hier vorliegenden Beobachtung gegeben.

⁶Coherent Potential Approximation

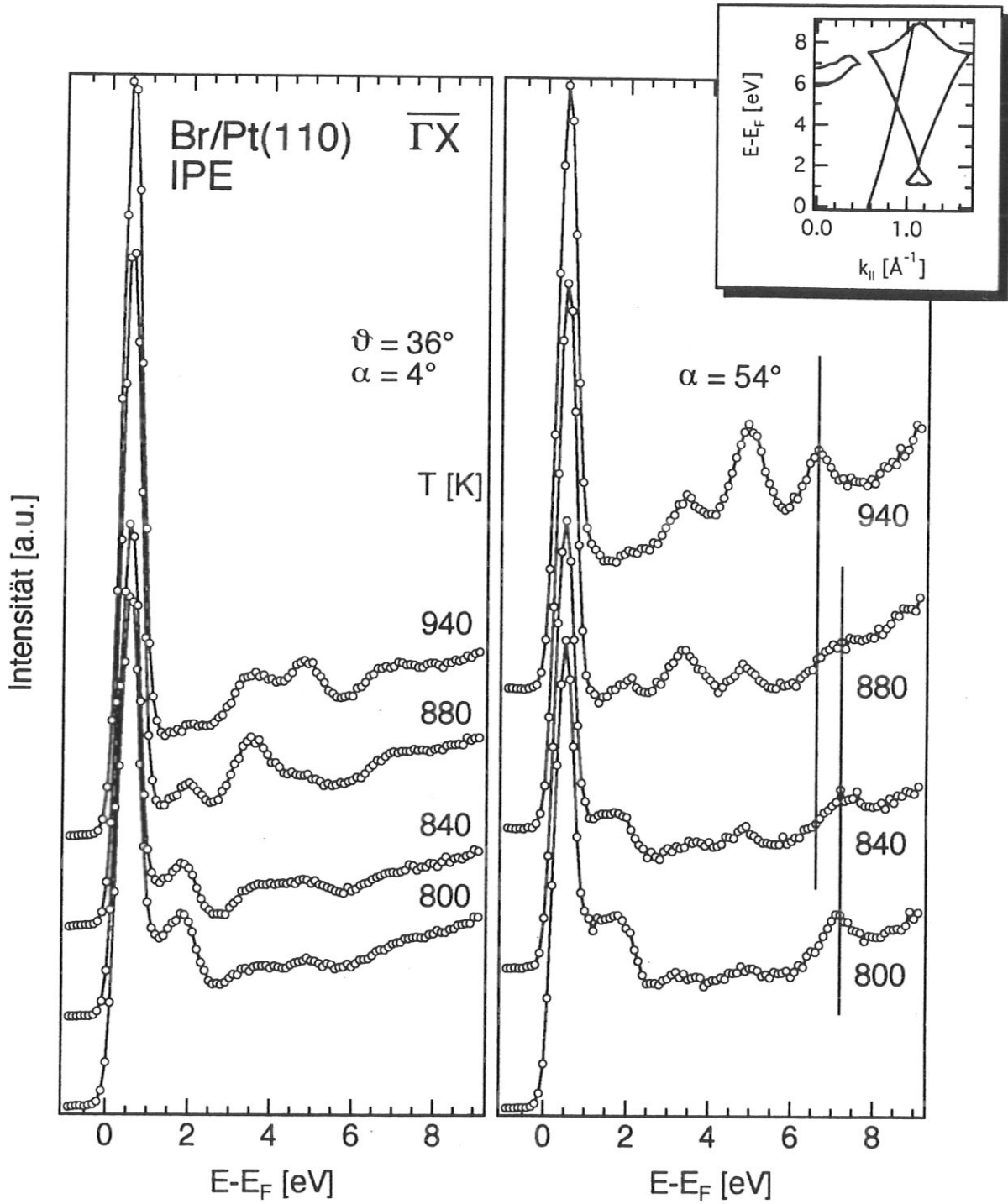


Abbildung 4.34: Die Abbildung zeigt den Übergang von der $c(2 \times 2)$ -Struktur zur sauberen Oberfläche repräsentiert durch IPE-Spektren. Die Zwischenstufen sind durch partielle thermische Desorption bis zu den angegebenen Temperaturen präpariert. Die Präparationstemperatur 800 K ist dabei mit einer $c(2 \times 2)$ -Struktur, die Temperatur 940 K mit der sauberen Oberfläche gleichzusetzen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden in erster Linie die adsorbatinduzierten Veränderungen der Oberflächenzustände von Kupfer und Platin untersucht. Das Hauptinteresse galt dabei dem Zusammenhang zwischen ihrer Veränderung und der *mr*-Rekonstruktion der metallischen Unterlage. Zu diesem Problemkreis wurden Experimente an drei Adsorbat/Substrat-Systemen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden zusammengefaßt sind. Die Beantwortung der in der Einleitung angedeuteten Fragestellungen, die zu dieser Arbeit motivierten, geht dabei direkt daraus hervor.

H/Cu(110) Zur Präparation der Wasserstoffschichten auf dem Kupferkristall wurde eine Quelle für atomaren Wasserstoff verwendet [11]. Wie u.a. TDS-Spektren zeigen führt diese Präparationsart bei Probertemperaturen unter etwa 200 K nicht nur zur Adsorption, sondern auch zur Absorption von Wasserstoff auf Bindungsplätzen unter der Oberfläche.

Die Oberflächenzustände am \bar{Y} -Punkt der Oberflächenbrillouinzone wurden sowohl bei nichtrekonstruiertem als auch bei *mr*-rekonstruiertem Substrat untersucht. Der unbesetzte Oberflächenzustand zeigte auf der nichtrekonstruierten Oberfläche eine energetische Abwärtsverschiebung. Dieses Verhalten geht konform mit Ergebnissen am System H/Ni(110) und wird auf das zusätzliche attraktive Potential des Wasserstoffs zurückgeführt.

Durch das Anlassen der Probe bis 200 K wurde die (1×2) -*mr*-Rekonstruktion der Substratoberfläche induziert. Der unbesetzte Oberflächenzustand reagierte auf die *mr*-Rekonstruktion mit einer Verschiebung seiner energetischen Lage zurück zur ungefähren Position des Zustandes auf der sauberen Oberfläche. Das heißt die adsorbatinduzierte Verschiebung zu geringeren Energien wird durch die rekonstruktionsbedingte Verschiebung zu höheren Energien gerade kompensiert. Diese Reaktion kann in Analogie zur Interpretation von Memmel für Na/Ni(110) [67] auf die abnehmende Anzahl von Substratatomten in der obersten Schicht zurückgeführt werden.

Der besetzte Oberflächenzustand bleibt hier bis zu weit höheren Bedeckungen bestehen, wird aber mit wachsender Wasserstoffbedeckung durch einen energetisch tieferliegenden weniger intensiven Oberflächenzustand ersetzt. Die *mr*-rekonstruierte Phase des Adsorbatsystems wird dadurch energetisch stabilisiert. Der Intensitätsaustausch anstelle einer kontinuierlichen Verschiebung deutet hier in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Experimente [36] auf Inselbildung hin.

Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des besetzten Oberflächenzustandes zeigte, daß die *mr*-rekonstruierte Phase bis etwa 260 K relativ stabil bleibt. Danach setzt massive Desorption ein. Anlaßexperimente deuten darauf hin, daß die Vorgänge bei der Rekonstruk-

tion bei Temperaturen von etwa 225... 250 K mit Relaxationszeiten im Bereich von einigen 100 s ablaufen.

Na/Cu(110) Die Untersuchungen mittels Austrittsarbeitmessung, TDS und LEED zeigten zunächst, daß auch Na/Cu(110) die für die Adsorption von Alkalimetallen auf fcc(110)-Oberflächen typischen Eigenschaften zeigt.

Beide Oberflächenzustände der sauberen Oberfläche verschoben unter Zugabe von Natrium auf der nichtrekonstruierenden Oberfläche zu geringeren Energien. Wird durch das Anlassen bis 370 K die mr-Rekonstruktion eingeführt, ergibt sich ein komplexeres Bild von Verschiebungen, insbesondere eine Aufwärtsverschiebung in bestimmten Stadien der Rekonstruktion. Sowohl das Verhalten der Oberflächenzustände auf der nichtrekonstruierten als auch auf der mr-rekonstruierten Oberfläche kann in Analogie zum System Na/Ni(110) im NFE-Modell [67] interpretiert werden. Einen ganz anderen Gesichtspunkt stellt jedoch das LCAO-Bild der Oberflächenzustände in diesem Zusammenhang heraus. Die schematische Darstellung der Wellenfunktion kann den Symmetriewechsel der Oberflächenzustände während der Rekonstruktion sehr überzeugend und anschaulich darstellen. Der Wechsel in der Symmetrie der Zustände ergibt sich wegen der rekonstruktionsbedingten Abtragung der obersten Substratlage. Wechselwirkungen der Oberflächenzustände mit dem Adsorbat können auch hier qualitativ dargestellt werden.

Von der energetischen Seite her gesehen führt die Absenkung des besetzten Oberflächenzustandes bei der Natriumadsorption auf der nichtrekonstruierenden Oberfläche zu einem absenkenden Beitrag zur freien Energie des Gesamtsystems und so zur Stabilisierung der bedeckten Oberfläche. Auf der rekonstruierenden Oberfläche kann man schon bei geringsten Bedeckungen eine energetische Anhebung des besetzten Oberflächenzustandes beobachten. Da dieser Zustand zwischen der Kupferatomen der obersten Lage eine σ -bindende Wechselwirkung vermittelt, wird mit seiner Entleerung die Bindung zwischen den Kupferatomen geschwächt und damit ein rekonstruktionsbedingter Platztausch zwischen Natrium- und Kupferatomen begünstigt. Der energetische Beitrag der Oberflächenzustände im Fall der rekonstruierenden Oberfläche ist jedoch positiv. Elektronische Beiträge die eine Absenkung der freien Energie der rekonstruierten Oberfläche unter die der nichtrekonstruierten Oberfläche bewirken, konnten im Verlauf dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

Br/Pt(110) Während für die beiden anderen behandelten Oberflächensysteme bereits eine enorme Menge an Information aus einer großen Anzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten vorlag, mußte hier ein hohes Maß an Vorarbeit zur Präparation und Strukturbestimmung geleistet werden. Mit dem hier gewonnen Wissen steht man im Vergleich zu den obigen Systemen sicher noch ganz am Anfang.

In Abhängigkeit von der Präparationsmethode wurden je nach Bedeckung eine Vielzahl von Überstrukturen beobachtet. Obwohl die geometrische Struktur in vielen Fällen unklar blieb, lassen die beobachteten Periodizitäten den Schluß zu, daß die mr-Rekonstruktion der reinen Pt(110)-Oberfläche bei ausreichend hoher Brombedeckung und Präparationstemperatur aufgehoben wird.

Die Untersuchung der unbesetzten elektronischen Struktur zeigte die Notwendigkeit einer Überarbeitung der bisherigen Interpretation von IPE-Daten der sauberen Pt(110)-Oberfläche, insbesondere im Fall der Oberflächenzustände.

Am System Br/Pt(110)-c(2 × 2) wurden in der Bandlücke am \bar{X} -Punkt der projizierten Bandstruktur Oberflächenzustände detektiert, die energetisch über den Zuständen des sauberen Substrates lagen. Die Aufwärtsverschiebung konnte im Rahmen des NFE-Modelles in Analogie zur Behandlung der Alkaliadsorption nicht interpretiert werden. Die Darstellung der Wellenfunktion aufgrund von Symmetrieüberlegungen im LCAO-Bild lieferte allerdings eine plausible Erklärung für die energetische Verschiebung und zwar als antibindende Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung.

Eine bedeckungsabhängige Untersuchung eines Oberflächenzustandes im Bedeckungsbereich von 0...0.5 ML zeigte, daß es sich dabei nicht um eine kontinuierliche Verschiebung wie bei der Adsorption von Alkalimetallen handelt. Anstatt einer kontinuierlichen Verschiebung beobachtet man hier eine Abnahme der Intensität des Oberflächenzustandes der c(2 × 2)-Überstruktur und eine Zunahme der Intensität des Oberflächenzustandes der sauberen Oberfläche. Möglicherweise kann dieser Prozeß im Rahmen der CPA, wie Kevan vorschlägt [59], erklärt werden.

Schließlich ergab die Analyse der d-Bandpeaks bei verschiedenen hohen Brombedeckungen den Hinweis auf die Existenz von antibindenden Komponenten bestehend aus Brom-4p- und Platin-5d-Zuständen.

Apparatives Durch den Einsatz der neuen Experimentierkammer konnten Messungen der unbesetzten und besetzten Oberflächenbandstruktur von nichtrekonstruierter und mr-rekonstruierter Phase einer Oberfläche nach einmaliger Dosierung, d.h. mit identischer Bedeckung vorgenommen werden. Die damit erhaltenen Daten haben also einen durchaus höheren Informationsgehalt.

Abschließend sei bemerkt, daß die Meßkammer die meisten Kinderkrankheiten überwunden hat und mittlerweile routinemäßig im Labor eingesetzt wird.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Unendlich ausgedehnter Kristall im NFE-Modell	6
2.2	Stufenmodell der Oberfläche	6
2.3	Potentialmodell für Oberflächen an Metallen	8
2.4	Oberflächeneinheitszelle im realen und reziproken Raum	9
2.5	Laterale Entwicklung zweidimensionaler Strukturen an Hochsymmetriepunkten	10
2.6	Oberflächenzustände einer linearen Atomkette	11
2.7	Brillouinzone für fcc(110)-Oberflächen	12
2.8	Oberflächenzustände der Cu(110)-Oberfläche am \bar{Y} -Punkt	13
2.9	LCAO-Bild der Oberflächenzustände	15
2.10	Rekonstruktionen der fcc(110)-Oberflächen	16
2.11	RTM-Bilder von K/Cu(110)	18
2.12	RTM-Bilder von H/Ni(110)	19
3.1	Meßprinzip von UPS und IPE	21
3.2	Reichweite von Elektronen in Festkörpern	22
3.3	Potentialschemata der Meßprozesse	23
3.4	Vakuumtechnischer Aufbau des Experiments	25
3.5	Meßkammer	26
3.6	Präparationsebene	28
3.7	Massenspektrum bei Bromzellenbetrieb	30
3.8	Bromzelle	31
3.9	Experimenteller Aufbau von UPS und IPE	32
4.1	H/Cu(110): Aktivierte und nichtaktivierte Adsorption	36
4.2	H/Cu(110): Phasendiagramm	37
4.3	H/Cu(110): TDS-Spektren	40
4.4	H/Cu(110): Spektren der Oberflächenzustände (nichtrekonstruiert)	41
4.5	H/Cu(110): Intensität der Oberflächenzustände (nichtrekonstruiert)	42
4.6	H/Cu(110): Energetische Position der Oberflächenzustände (nichtrekonstruiert)	43
4.7	H/Cu(110): Spektren der Oberflächenzustände (mr-rekonstruiert)	45
4.8	H/Cu(110): Energetische Position der Oberflächenzustände (mr-rekonstruiert)	46
4.9	H/Cu(110): Temperaturabhängigkeit der mr-rekonstruierten Phase	47
4.10	Na/Cu(110): Phasendiagramm von K/Cu(110)	49
4.11	Na/Cu(110): TDS-Spektrum einer zweilagigen Schicht	50
4.12	Na/Cu(110): Geometrische Struktur (nichtrekonstruiert)	50
4.13	Na/Cu(110): LEED-Aufnahme einer Monolage	51
4.14	Na/Cu(110): Geometrische Struktur (mr-rekonstruiert)	52
4.15	Na/Cu(110): Austrittsarbeit	53

4.16	Na/Cu(110): Spektren der Oberflächenzustände	54
4.17	Na/Cu(110): Wechselwirkung im Orbitalbild (nichtrekonstruiert)	55
4.18	Na/Cu(110): Spektren der Oberflächenzustände bei Monolagenbedeckung	56
4.19	Na/Cu(110): Wechselwirkung im Orbitalbild (mr-rekonstruierend)	58
4.20	Br/Pt(110): TDS-Spektrum nach Bromdosierung bei 310 K	61
4.21	Br/Pt(110): TDS-Serie	62
4.22	Br/Pt(110): Austrittsarbeit nach gezielter Dosierung	63
4.23	Br/Pt(110): TDS-Spektrum einer mehrlagigen Bromschicht	64
4.24	Br/Pt(110): Austrittsarbeit nach thermischer Desorption	65
4.25	Br/Pt(110): Vorschläge zur geometrischen Struktur (mr-rekonstruiert)	67
4.26	Br/Pt(110): Vorschläge zur geometrischen Struktur (nichtrekonstruiert)	69
4.27	Br/Pt(110): Unbesetzte, projizierte Bandstruktur von Pt(110)	71
4.28	Br/Pt(110): Bedeckungsabhängigkeit von IPE-Spektren bei \bar{Y}	72
4.29	Br/Pt(110): Dispersion der (8×1) -Überstruktur im $\bar{\Gamma Y}$ -Azimuth	74
4.30	Br/Pt(110): Bedeckungsabhängige Intensitätserhöhung des d-Band-Peaks	75
4.31	Br/Pt(110): Dispersion der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur im $\bar{\Gamma X}$ -Azimuth	77
4.32	Br/Pt(110): Oberflächenbrillouinzone der Br/Pt(110)- $c(2 \times 2)$ Struktur	77
4.33	Br/Pt(110): Wechselwirkung im Orbitalbild	78
4.34	Br/Pt(110): Oberflächenzustand während der Rekonstruktion	80
A.1	Cu(110): Dispersion des besetzten Oberflächenzustandes am \bar{Y} -Punkt	94
A.2	Cu(110): Dispersion des unbesetzten Oberflächenzustandes am \bar{Y} -Punkt	94
B.1	Simuliertes UPS-Spektrum	97
B.2	Subtraktionsalgorithmus	98
B.3	Satellitensubtraktion	99
C.1	LEED: Cu(110) sauber	100
C.2	LEED: Na/Cu(110)-0.14 ML (nichtrekonstruiert)	100
C.3	LEED: Na/Cu(110)-0.14 ML (1×3)	100
C.4	LEED: Na/Cu(110)-0.3 ML (nichtrekonstruiert)	100
C.5	LEED: Na/Cu(110)-0.3 ML (2×2) -1D	100
D.1	LEED: Pt(110) sauber	102
D.2	LEED: Br/Pt(110)- $c(2 \times 2)$	102
D.3	LEED: Br/Pt(110)- (8×1)	102
D.4	LEED: Br/Pt(110)- (6×1)	102
D.5	LEED: Br/Pt(110)- (2×2)	102
D.6	LEED: Br/Pt(110)- (3×4)	102
E.1	Br/Pt(110): (8×1) -Überstruktur — IPE-Winkelsreihe I	104
E.2	Br/Pt(110): (8×1) -Überstruktur — IPE-Winkelsreihe II	104
E.3	Br/Pt(110): (8×1) -Überstruktur — IPE-Winkelsreihe III	104
E.4	Br/Pt(110): $c(2 \times 2)$ -Überstruktur — IPE-Winkelsreihe I	108
E.5	Br/Pt(110): $c(2 \times 2)$ -Überstruktur — IPE-Winkelsreihe II	108
E.6	Br/Pt(110): $c(2 \times 2)$ -Überstruktur — IPE-Winkelsreihe III	108

Literaturverzeichnis

- [1] G. ANGER, A. WINKLER, AND K. RENDULIC, *Adsorption and desorption kinetics in the systems $H_2/Cu(111)$, $H_2/Cu(110)$ and $H_2/Cu(100)$* , Surf. Sci., 220 (1989), pp. 1–17.
- [2] T. ARUGA AND Y. MURATA, *Alkali-metal adsorption on metals*, Prog. Surf. Sci., 31 (1989), pp. 61–130.
- [3] N. ASHCROFT AND N. MERMIN, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1981.
- [4] R. BEHM, *Alkali adsorption and alkali induced reconstructions on fcc(110) metal surfaces*, in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, H. Bonzel, A. Bradshaw, and G. Ertl, eds., Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [5] R. BEHM, D. FLYNN, K. JAMISON, G. ERTL, AND P. THIEL, *Structure and mechanism of alkali-metal-induced reconstruction of fcc (110) surfaces*, Phys. Rev. B, 36 (1987), pp. 9267–9270.
- [6] E. BERTEL AND F. NETZER, *Adsorption of bromine on the reconstructed Au(100) surface: Leed, thermal desorption and work function measurements*, Surf. Sci., 97 (1980), pp. 409–424.
- [7] E. BERTEL, K. SCHWAHA, AND F. NETZER, *The adsorption of bromine on Pt(111): Observation of an irreversible order-disorder transition*, Surf. Sci., 83 (1979), pp. 439–452.
- [8] F. BESENBACHER AND J. NØRSKOV, *Oxygen chemisorption on metal surfaces: General trends for Cu, Ni, and Ag*, Prog. Surf. Sci., im Druck.
- [9] G. BINNIG, K. FRANK, H. FUCHS, N. GARCIA, B. REIHL, H. ROHRER, F. SALVAN, AND A. WILLIAMS, *Tunneling spectroscopy and inverse photoemission: Image and field states*, Phys. Rev. Lett., 55 (1985), pp. 991–994.
- [10] U. BISCHLER, *Wasserstoff auf Übergangsmetallen: Adsorption, Rekonstruktion und Koadsorption mit Kohlenmonoxid*, Dissertation, Universität Bayreuth, 1992.
- [11] U. BISCHLER AND E. BERTEL, *Simple source of atomic hydrogen for ultrahigh vacuum applications*, J. Vac. Sci. Technol. A, 11 (1992), pp. 458–460.
- [12] U. BISCHLER, P. SANDL, E. BERTEL, T. BRUNNER, AND W. BRENIG, *Sticking, adsorption, and absorption of atomic hydrogen on Cu(110)*, Phys. Rev. Lett., 70 (1993), p. 3603.

- [13] C. CHEN AND N. SMITH, *Energy dispersion of image states and surface states near the surface-Brillouin-zone boundary*, Phys. Rev. B, 35 (1987), pp. 5407–5412.
- [14] M. CHOU AND J. CHELIKOVSKY, *First-principles study of hydrogen adsorption on Ru(0001): Possible occupation of subsurface sites*, Phys. Rev. Lett., 59 (1987), pp. 1737–1740.
- [15] S. DAVISON AND J. LEVINE, *Surface states*, in Solid State Physics, Ehrenreich, Seitz, and Turnbull, eds., vol. 25, Academic Press, New York, 1970.
- [16] R. DÖHL-OELZE, E. STUVE, AND J. SASS, *Thermal activation of cesium-induced reconstruction of Ag(110)*, Solid State Commun., 57 (1986), pp. 323–327.
- [17] M. DONATH, *Spinaufgelöste Inverse Photoemission an Nickel*, Dissertation, Universität Würzburg, 1988.
- [18] M. DONATH, D. SCHOLL, H. SIEGMANN, AND E. KAY, *Probing depth of the low energy cascade electrons from a transition metal*, Appl. Phys. A, 52 (1991), pp. 206–209.
- [19] M. DONATH, V. DOSE, K. ERTL, AND U. KOLAC, *Polarization effects in inverse-photoemission spectra from Ni(110)*, Phys. Rev. B, 41 (1990), pp. 5509–5518.
- [20] V. DOSE, *VUV Isochromat Spectroscopy*, Appl. Phys., 14 (1977), pp. 117–118.
- [21] V. DOSE, T. FAUSTER, AND R. SCHNEIDER, *Improved resolution in VUV isochromat spectroscopy*, Appl. Phys. A, 40 (1986), pp. 203–207.
- [22] V. DOSE AND G. REUSING, *Electron-hole pair production and the structure of ultraviolet isochromats*, Appl. Phys., 23 (1980), pp. 131–134.
- [23] P. DOWBEN, D. MUELLER, T. RHODIN, AND Y. SAKISAKA, *Molecular bromine adsorption and dissociation on iron and nickel surfaces*, Surf. Sci., 155 (1985), pp. 567–583.
- [24] P. DOWBEN, Y. SAKISAKA, AND T. RHODIN, *Angle-resolved photoemission from bromine chemisorbed on Ni(100)*, J. Vac. Sci. Technol. A, 3 (1985), pp. 1855–1859.
- [25] H. ECKHARDT, L. FRITSCHKE, AND J. NOFFKE, *Self consistent relativistic bandstructure of the noble metals*, J. Phys. F, 14 (1984), pp. 97–112.
- [26] P. ERDMANN AND P. ZIPF, *Low-voltage, high-current electron gun*, Rev. Sci. Instrum., 53 (1982), pp. 225–227.
- [27] W. ERLEY, *Chlorine adsorption on the (110) faces of Ni, Pd and Pt*, Surf. Sci., 114 (1982), pp. 47–64.
- [28] G. ERTL AND J. KÜPPERS, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [29] W. FAN AND A. IGNATIEV, *Phase transitions and phase diagrams of K and Cs overlayers on a reconstructed and unreconstructed Cu(110) surface*, Phys. Rev. B, 38 (1988), pp. 366–372.

- [30] ———, *The phase diagrams of K and Cs on the Cu(110) surface*, J. Vac. Sci. Technol. A, 7 (1989), pp. 2115–2117.
- [31] S. FERRER AND H. BONZEL, *The preparation, thermal stability and adsorption characteristics of the non-reconstructed Pt(110)-1×1 surface*, Surf. Sci., 119 (1982), pp. 234–250.
- [32] P. FERY, W. MORITZ, AND D. WOLF, *Structure determination of the (1×2) and (1×3) reconstructions of Pt(110) by low-energy electron diffraction*, Phys. Rev. B, 38 (1988), pp. 7275–7286.
- [33] R. FRIAUF, *Polarization effects in the ionic conductivity of silver bromide*, J. Chem. Phys., 22 (1954), pp. 1329–1338.
- [34] P. GARTLAND, Phys. Norv., 6 (1972), p. 201.
- [35] R. GERLACH AND T. RHODIN, *One-dimensionally incoherent surface structures*, Surf. Sci., 10 (1968), pp. 446–458.
- [36] J. GOERGE, P. ZEPPENFELD, R. DAVID, M. BÜCHEL, AND G. COMSA, *Structure of the hydrogen covered Cu(110) surface studied with thermal energy helium scattering*, Surf. Sci., 289 (1993), pp. 201–213.
- [37] A. GOLDMANN, *Zur Anwendung von Polarisierungseffekten bei der Photoemission*, Vakuum-Technik, 31 (1982), pp. 204–215.
- [38] B. GOTTWALD, *Beam formation in molecular flow*, Vakuum-Technik, 22 (1973), pp. 106–115.
- [39] T. GRITSCH, *Oberflächenstrukturen, Strukturumwandlungsprozesse und Adsorbate auf Pt(110) und Au(110) — eine STM-Studie*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1990.
- [40] T. GRITSCH, D. COULMANN, R. BEHM, AND G. ERTL, *A scanning tunneling microscopy investigation of the structure of the Pt(110) and Au(110) surfaces*, Surf. Sci., 257 (1991), pp. 297–306.
- [41] R. GURNEY, *Theory of electrical double layers in adsorbed films*, Phys. Rev., 47 (1935), pp. 479–482.
- [42] R. HALL, J. RUSSELL, J. MIRAGLIOTTA, AND P. RABINOWITZ, *Structure of bonding and reaction on metal surfaces using second-harmonic and sum-frequency generation*, in Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII, R. Vanselow and R. Howe, eds., vol. 22 of Springer Series in Surface Science, Springer-Verlag, Berlin, 1990, pp. 89–131.
- [43] J. HARRIS, *On the adsorption and desorption of H₂ at metals surfaces*, Appl. Phys. A, 47 (1988), pp. 63–71.
- [44] J. HARRIS AND S. ANDERSSON, *H₂ dissociation at metals surfaces*, Phys. Rev. Lett., 55 (1985), pp. 1583–1586.
- [45] B. HAYDEN, D. LACKEY, AND J. SCHOTT, *A vibrational study of the hydrogen induced reconstructions on Cu(110)*, Surf. Sci., 239 (1990), pp. 119–126.

- [46] B. HAYDEN AND C. LAMONT, *Dynamics of hydrogen adsorption on clean and alkali-metal covered Cu(110)*, Faraday Disc. Chem. Soc., 91 (1991), p. 415.
- [47] M. HENZLER AND W. GÖPEL, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- [48] K. HERMANN, J. NOFFKE, A. GOLDMANN, AND D. WESTPHAL, *Interaction on adsorbed monolayers on metal surfaces: Band-structure models and photoemission experiments for the $c(2 \times 2)$ Cl/Cu(100) system*, persönliche Mitteilung.
- [49] J. HERMANSON, *Final-state symmetry in angle-resolved photoemission spectroscopy*, Solid State Commun., 22 (1977), pp. 9–11.
- [50] K.-M. HO AND K. BOHNEN, *Stability of the missing-row reconstruction on fcc(110) transition-metal surface*, Phys. Rev. Lett., 59 (1987), pp. 1833–1836.
- [51] R. HOFFMANN, *Solids and Surfaces: A Chemists View of Bonding in Extended Structures*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
- [52] K. JACOBSEN AND J. NØRSKOV, *Theory of adsorbate-induced surface relaxations: Hydrogen on Cu(110)*, Phys. Rev. Lett., 59 (1987), pp. 2764–2767.
- [53] ———, *Theory of alkali-metal-induced reconstruction of fcc(110) surfaces*, Phys. Rev. Lett., 60 (1988), pp. 2496–2498.
- [54] A. JOHNSON, K. MAYNARD, S. DALEY, Q. YANG, AND S. CEYER, *Hydrogen embedded in Ni: Production by incident atomic hydrogen and detection by high-resolution electron energy loss*, Phys. Rev. Lett., 67 (1991), pp. 927–930.
- [55] R. JONES, *Halogen adsorption on solid surfaces*, Prog. Surf. Sci., 27 (1988), pp. 25–160.
- [56] K. JOST, *Novel design of a "spherical" electron spectrometer*, J. Phys. E, 12 (1979).
- [57] J.R.ENGSTROM, W.TAI, AND W.H.WEINBERG, *The chemisorption of hydrogen on the (111) and (110)-(1 × 2) surfaces of iridium and platinum*, J. Chem. Phys., 87 (1987), pp. 3104–3119.
- [58] S. KEVAN, *High-resolution angle-resolved photoemission study of the Cu(011) surface state*, Phys. Rev. B, 28 (1983), pp. 4822–4824.
- [59] S. KEVAN, *Surface electronic states on metals*, in *Electronic Structure of Surfaces and Interfaces*, Elsevier, Amsterdam, in Vorbereitung.
- [60] S. KEVAN AND W. EBERHARDT, *Surface states on metals*, in *Angle-Resolved Photoemission*, S. Kevan, ed., vol. 74 of *studies in surface science and catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 99–144.
- [61] D. A. KING, *Thermal desorption from metal surfaces: A review*, Surf. Sci., 47 (1975), pp. 384–402.
- [62] K. KLEINHERBERS, H.-G. ZIMMER, AND A. GOLDMANN, *Angle-resolved photoemission from Cu(001) $c(2 \times 2)$ -Br*, Surf. Sci., 167 (1986), pp. 417–426.

- [63] F. KRÖGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- [64] B. KRÜGER AND C. BENNDORF, *Adsorption and reaction of bromine with Ag(110)*, Surf. Sci., 151 (1985), pp. 271–288.
- [65] S. LINDGREN AND L. WALLDÉN, *Discrete valence-electron states for Na overlayers on Cu(111)*, Phys. Rev. B, 38 (1988), pp. 3060–3067.
- [66] G. LÜBKE AND G. MAROWSKY, *Optische Frequenzverdopplung zur Analyse von Oberflächen*, Physikalische Blätter, 49 (1993), pp. 285–289.
- [67] N. MEMMEL, *Chemisorption geordneter Adsorbate auf Metalloberflächen— eine Inverse Photoemissions-Studie*, Dissertation, Universität Bayreuth, 1990.
- [68] 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.
- [69] W. MORITZ, R. ZUSCHKE, S. PFLANZ, J. WEVER, AND D. WOLF, *Adsorption induced reconstruction of Cu(110) surface*, Surf. Sci., 272 (1992), pp. 94–101.
- [70] D. MUELLER, T. RHODIN, Y. SAKISAKA, AND P. DOWBEN, *Chemisorbed halogen adlayers on Fe(110): Electronic band structure and surface geometry*, Surf. Sci., 250 (1991), pp. 185–197.
- [71] R. MUSKET, W. MCLEAN, C. COLMENARES, AND W.J. SIEKHAUS, *Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review*, Appl. of Surf. Sci., 10 (1982), p. 143.
- [72] L. NIELSEN, F. BESENBACHER, E. LÆGSGAARD, AND I. STENSGAARD, *Nucleation and growth of a H-induced reconstruction of Ni(110)*, Phys. Rev. B, 44 (1991), p. 13156.
- [73] J. NØRSKOV, *Calculating Binding Properties of Hydrogen on Nickel Surfaces*, Phys. Rev. Lett., 48 (1982), pp. 1620–1624.
- [74] F. PASSEK, persönliche Mitteilung, (1993).
- [75] J. PENDRY AND S. GURMAN, *Theory of surface states: General criteria for their existence*, Surf. Sci., 49 (1975), pp. 87–105.
- [76] E. PLUMMER AND W. EBERHARDT, *Angle-resolved photoemission as a tool for the study of surfaces*, Adv. Chem. Phys., 49 (1982), pp. 533–659.
- [77] G. RANGELOV, N. MEMMEL, E. BERTEL, AND V. DOSE, *The unoccupied electronic structure of Pt(110)*, in Vorbereitung.
- [78] ———, *The bonding of hydrogen on nickel studied by inverse photoemission*, Surf. Sci., 236 (1990), pp. 250–258.
- [79] P. REDHEAD, *Thermal desorption of gases*, Vacuum, 12 (1962), pp. 203–211.

- [80] 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.
- [81] S. REIFF, W. DRACHSEL, AND J. BLOCK, *Second harmonic generation am System Cs/Ag(110)*. Vortrag DPG Tagung Regensburg, 1992.
- [82] K. RIEDER AND W. STOCKER, *Hydrogen-induced subsurface reconstruction of Cu(110)*, Phys. Rev. Lett., 57 (1986), pp. 2548–2551.
- [83] SAES GETTERS S.P.A., *Alkali Metal Dispensers*, Via Gallarate 215 – Milano 20151, Italy. SAES GETTERS (Deutschland) GmbH, Rösrather Straße 749, 5000 Köln 91.
- [84] M. SCHEUER, *NEXAFS-, PSD-, und Augerspektroskopieuntersuchungen an Halogenkondensaten*, Diplomarbeit, Technische Universität München, 4 1992.
- [85] A. SCHMALZ, S. AMINPIROOZ, L. BECKER, J. HAASE, J. NEUGEBAUER, M. SCHEFLER, D. BATCHELOR, D. ADAMS, AND E. BØGH, *Unusual chemisorption geometry of Na on Al(111)*, Phys. Rev. Lett., 67 (1991), pp. 2163–2166.
- [86] R. SCHNEIDER, *Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge in Inverser Photoemission*, Dissertation, Universität Bayreuth, 1989.
- [87] G. SCHÖNHENSE, *Konstruktionspläne des simulierten sphärischen Analysators*.
- [88] R. SCHUSTER, J. BARTH, AND G. ERTL, *Mechanism of the K-induced reconstruction of Cu(110)*, Surf. Sci., 247 (1991), pp. L229–L234.
- [89] M. SEAH AND W. DENCH, Surf. Interf. Anal., 1 (1979), p. 2.
- [90] B. SENFTINGER, *Winkelselektiver Photonennachweis bei der Inversen Photoemission*, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 8 1986.
- [91] W. SHOCKLEY, *On the surface states associated with a periodic potential*, Phys. Rev., 56 (1939), pp. 317–323.
- [92] R. SMOLUCHOWSKI, *Anisotropy of the electronic work function of metals*, Phys. Rev., 60 (1941), pp. 661–674.
- [93] N. SPENCER, P. GODDARD, P. DAVIES, M. KITSON, AND R. LAMBERT, *A simple, controllable source for dosing molecular halogens in UHV*, J. Vac. Sci. Technol. A, 1 (1983), pp. 1554–1555.
- [94] R. SPITZL, H. NIEHUS, B. POELSEMA, AND G. COMSA, *H-induced (1×2) reconstruction of the Cu(110) surface: structure and deconstruction kinetics*, Surf. Sci., 239 (1990), p. 243.
- [95] H. TOM, C. MATE, X. ZHU, J. CROWELL, Y. SHEN, AND G. SOMORJAI, *Studies of alkali adsorption on Rh(111) using optical second harmonic generation*, Surf. Sci., 172 (1986), pp. 466–476.

- [96] 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.
- [97] J. WESTHOF, *Aufbau und Test einer Apparatur zur winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie und Untersuchung von Temperatureffekten auf der Cu(111)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Universität GH Kassel, 8 1988.
- [98] D. WESTPHAL AND A. GOLDMANN, *Chlorine Adsorption on Copper: II. Photoemission from Cu(001)c(2×2)-Cl and Cu(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Cl*, Surf. Sci., 131 (1983), pp. 113–138.
- [99] J. WINTTERLIN, R. SCHUSTER, D. COULMAN, G. ERTL, AND R. BEHM, *Atomic motion and mass transport in the oxygen induced reconstructions of Cu(110)*, J. Vac. Sci. Technol. A, 9 (1991), pp. 902–908.
- [100] A. ZANGWILL, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [101] H.-G. ZIMMER, A. GOLDMANN, R. COURTHS, AND H. SAALFELD, *Adsorption of bromine on Ag(110) — a normal exit photoemission study using synchrotron radiation*, Surf. Sci., 173 (1986), pp. 465–478.

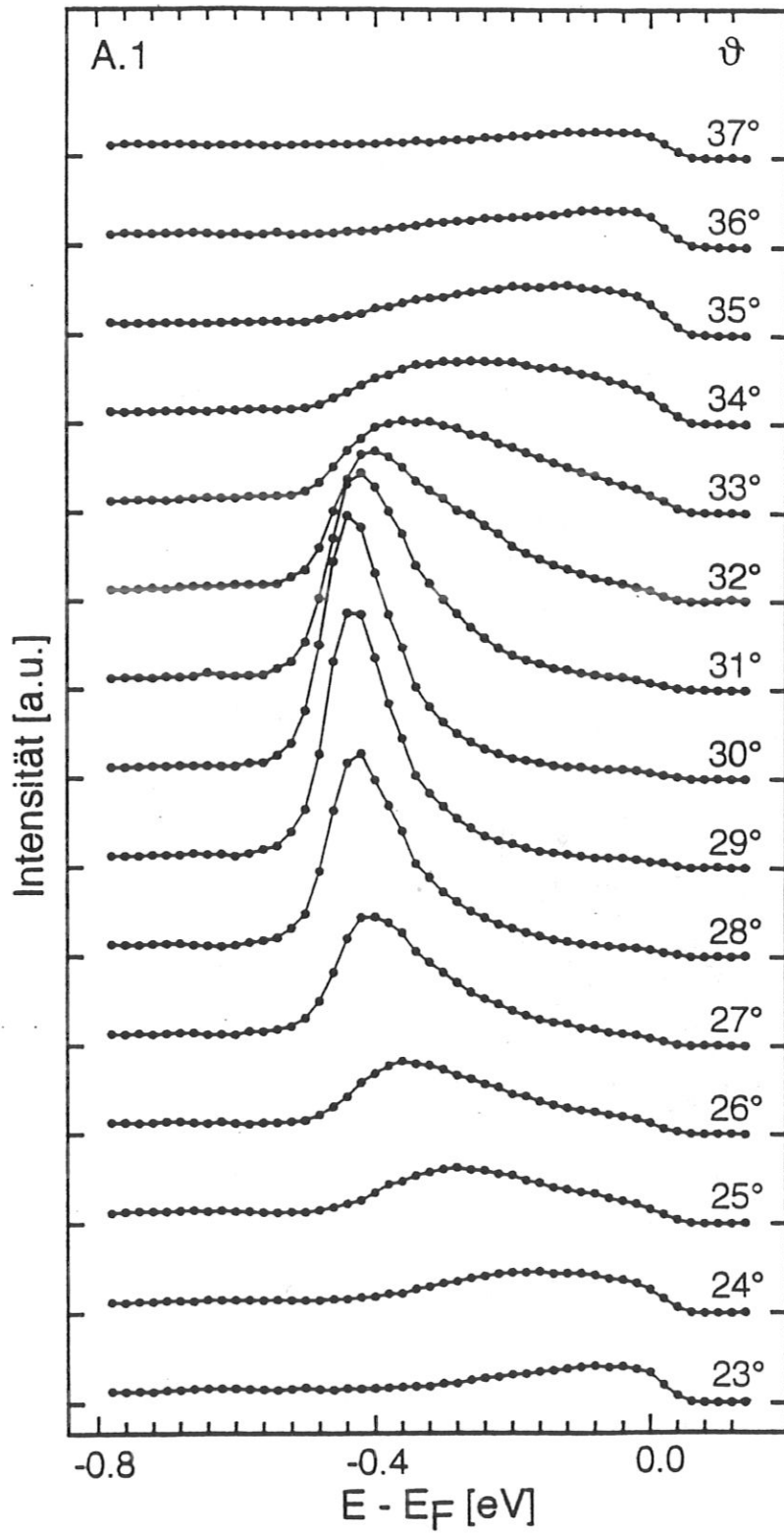
Anhang

Anhang A

Elektronische Spektren der reinen Cu(110)-Oberfläche in $\overline{\Gamma\bar{Y}}$ -Ausrichtung

Abbildung A.1: *Dispersion des besetzten Oberflächenzustandes am \bar{Y} -Punkt der Cu(110)-Oberfläche. Die Winkelserie wurde mit einem festen Lichteinfallswinkel von 40° und bei unterschiedlichem, am jeweiligen Spektrum notierten, Elektronnachweiswinkel aufgenommen. Der NeI-Satellit ist bereits subtrahiert (vgl. Kap. 3.2.3).*

Abbildung A.2: *IPE-Winkelserie der Übergänge zu unbesetzten Zuständen an der Fermienergie. Die Spektren wurden unter festem Photonennachweiswinkel von 75° und variablem Elektroneinfallswinkel aufgezeichnet.*

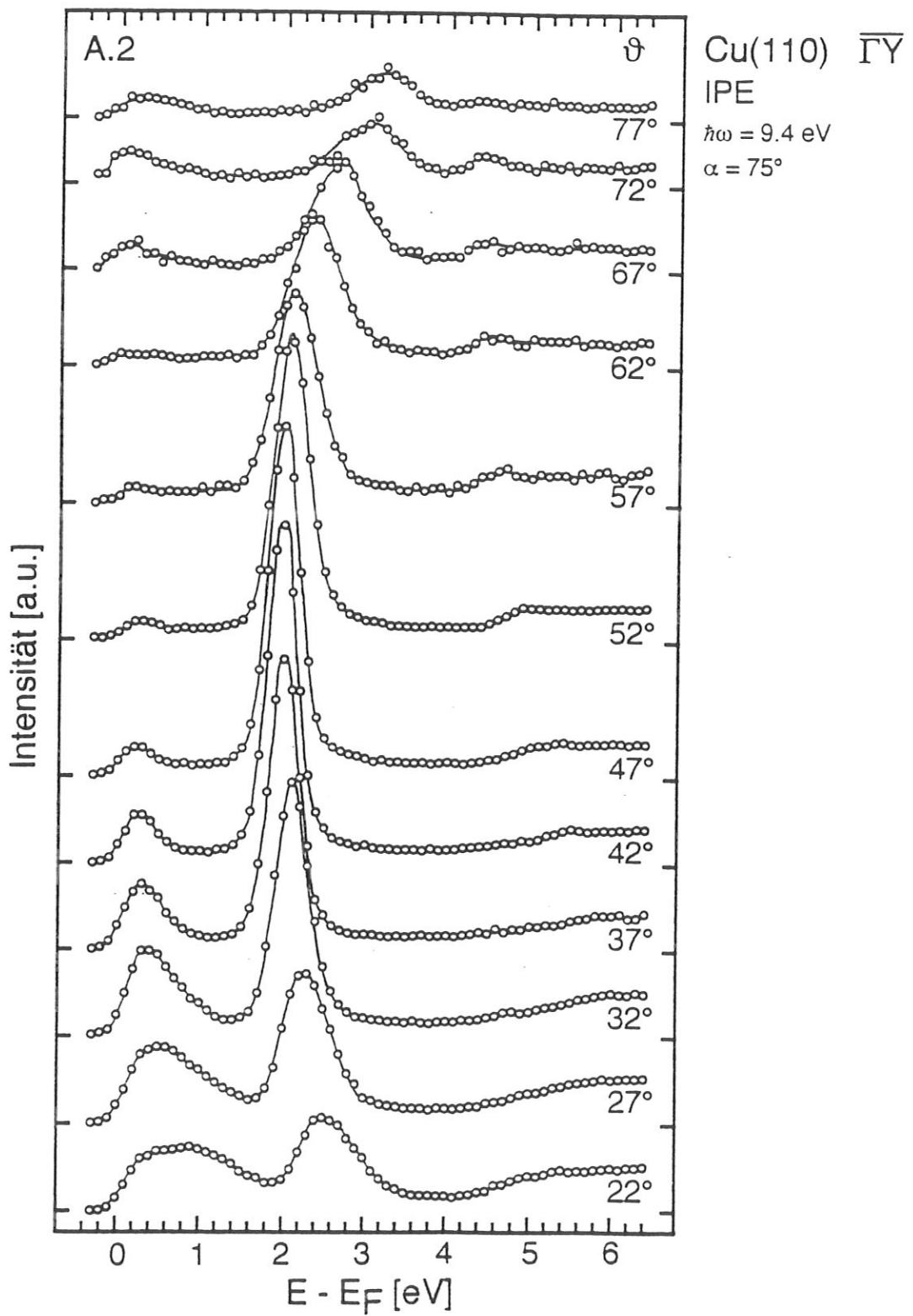


Cu(110) $\bar{\Gamma}\bar{Y}$

UPS

$\hbar\omega = 16.85$ eV

$\alpha = 40^\circ$



Anhang B

Subtraktion von Satelliten in UPS-Spektren

Wie schon im Kapitel 3.2.3 beschrieben, emittieren gängige UV-Edelgasresonanzlampen bei mehreren Linien. Das hier verwendete NeI-Licht resultiert im wesentlichen aus der Emission zweier spektraler Übergänge des Neons. Die Hauptlinie mit 16.85 eV trägt etwa 80 %, die zweite Linie bei 16.67 eV ungefähr 20 % zur Gesamtintensität bei. Das genaue Intensitätsverhältnis beider Linien hängt jedoch von den Betriebsparametern der Resonanzlampe ab. Alle Beiträge weiterer Neon-Übergänge können vernachlässigt werden ($< 1\%$).

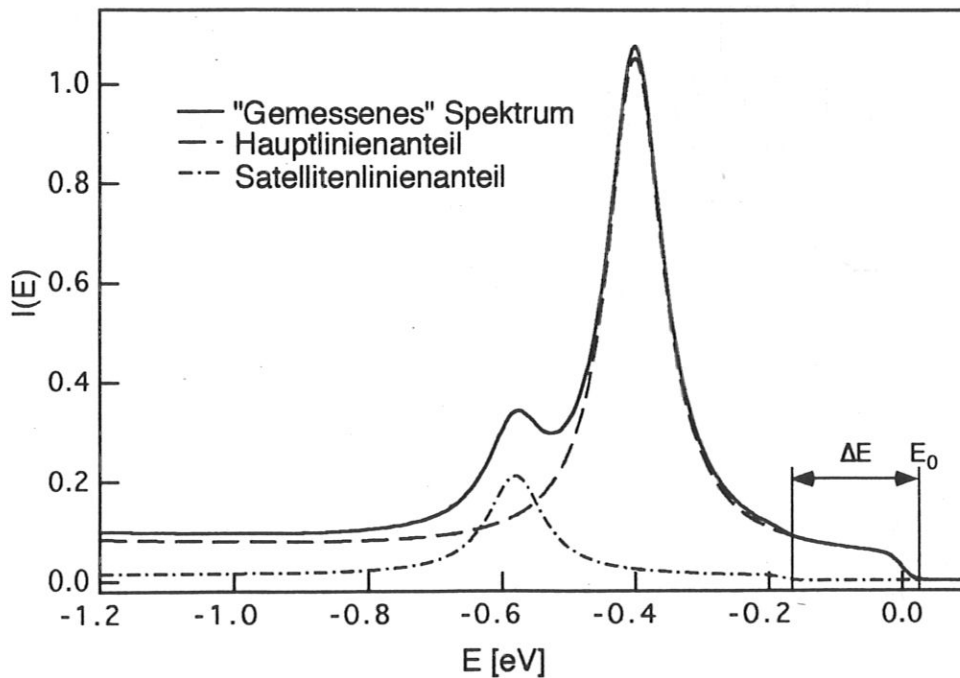


Abbildung B.1: Simuliertes „gemessenes“ Spektrum und die Komponenten, die von beiden Photonenergien des NeI-Lichtes herrühren. Der Hauptlinienanteil wird durch die Photonen mit 16.85 eV erzeugt, der Satellitenanteil durch die Photonen mit 16.67 eV. E_0 und ΔE bestimmen den Startpunkt der Subtraktionsroutine.

Führt man mit dieser Lichtquelle UPS-Experimente durch, so resultiert das gemessene Spektrum aus einer Überlagerung der Spektren zu beiden Photonenergien (vgl. Abb. B.1).

Gibt es einen Bereich im gemessenen Spektrum, der nur von einer Photonenenergie herrührt können die Meßdaten in die beiden Komponenten zerlegt werden. Folgende, als Flußdiagramm formulierte, Rechenvorschrift erlaubt es aus den gemessenen NeI-UPS-Spektren, das Teilspektrum der intensiveren Hauptlinie zu extrahieren:

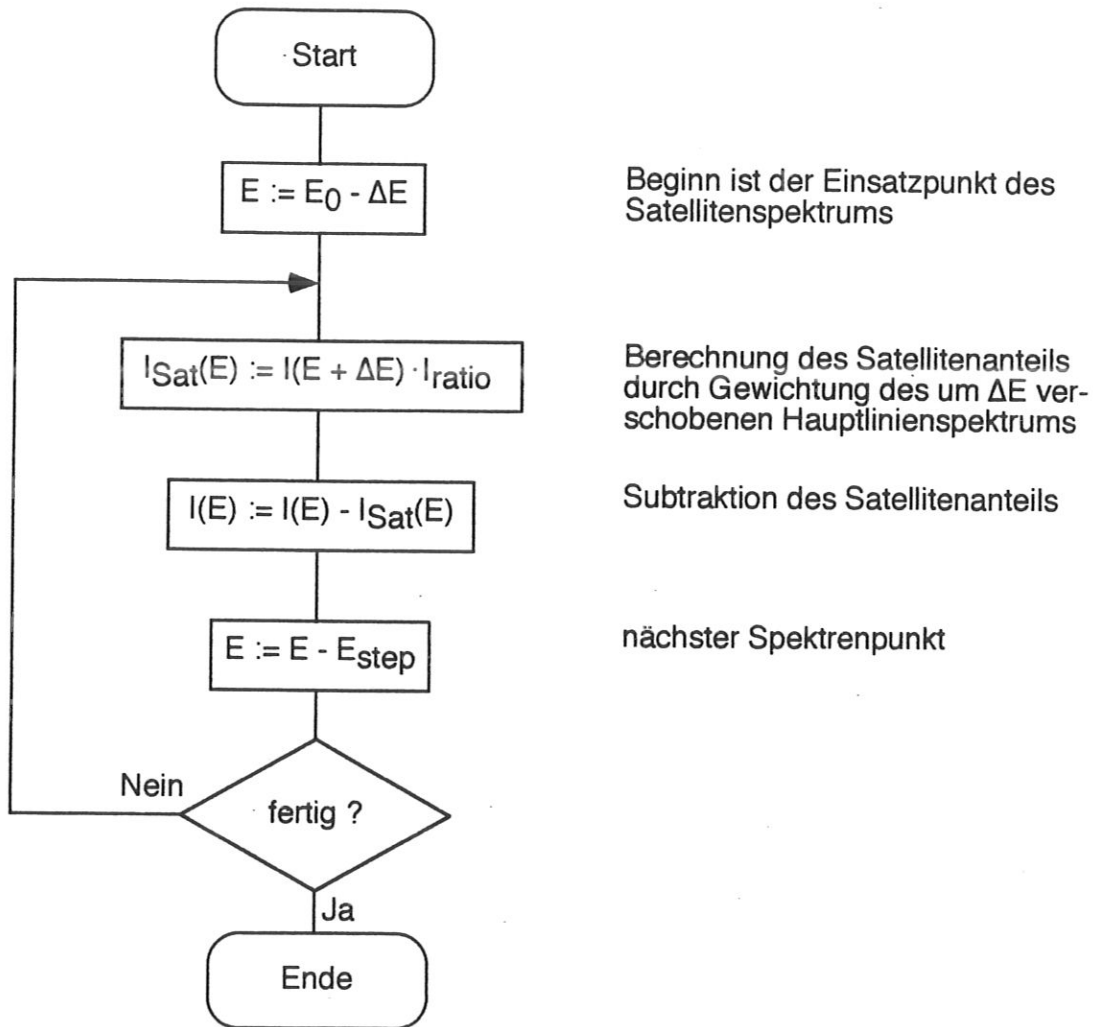


Abbildung B.2: Die verwendeten Parameter haben folgende Bedeutung:

- E_0 Einsatzpunkt des gemessenen Spektrums
- ΔE $h\nu(\text{Hauptlinie}) - h\nu(\text{Satellitenlinie})$
- E_{Step} Schrittweite im Spektrum
- $I(E)$ vor der Subtraktion: gemessenes Spektrum
nach der Subtraktion: Hauptlinienspektrum
- I_{Sat} berechnetes Satellitenspektrum
- I_{ratio} Intensitätsverhältnis von Satelliten- und Hauptlinienspektrum

Wie aus dem Algorithmus hervorgeht, ist das Intensitätsverhältnis von Satelliten- zu Hauptspektrum zur Subtraktion notwendig. Für diese Bestimmung eignen sich besonders Zustände mit geringer Halbwertsbreite, damit Satelliten- und Hauptpeak kaum überlappen.

Von besonderem Vorteil ist, wenn keine weiteren dominierenden Übergänge dort zum Spektrum beitragen.

Werden Daten der Cu(110)-Oberfläche aufgenommen, eignet sich dazu besonders der besetzte Oberflächenzustand am \bar{Y} -Punkt. Das Intensitätsverhältnis kann dann entweder aus den Peakhöhen abgelesen oder mit obigem Algorithmus, zur Subtraktion der Satellitenlinie, durch Versuch und Irrtum bestimmt werden (vgl. Abb. B.3).

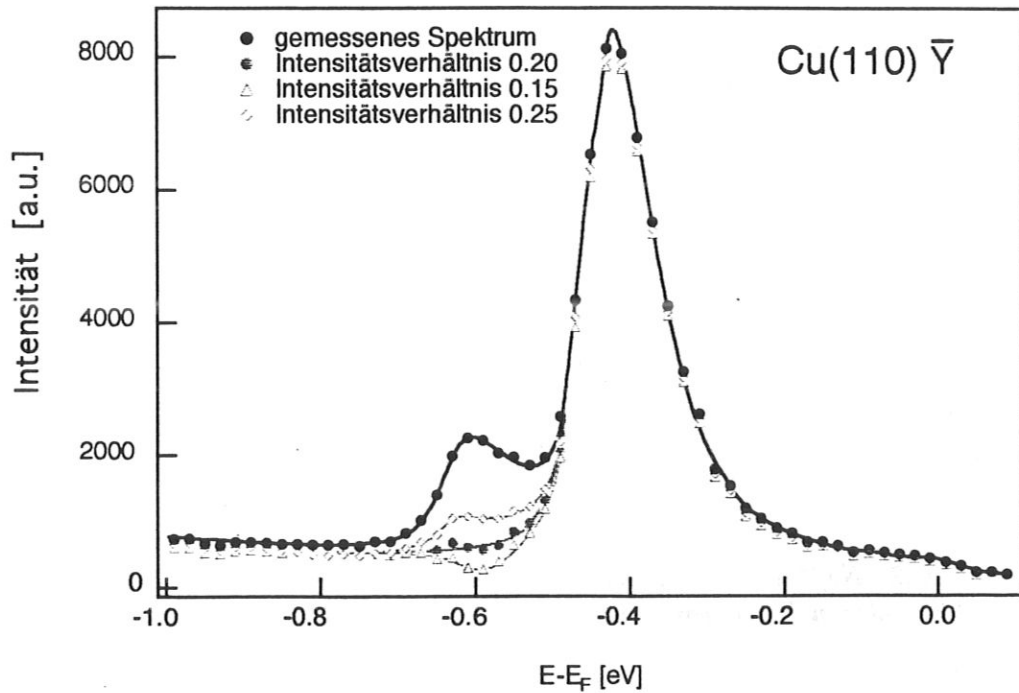


Abbildung B.3: Spektrum des besetzten Oberflächenzustandes der Cu(110)-Oberfläche am \bar{Y} -Punkt. Neben dem gemessenen Spektrum sind Daten dargestellt, die mit obigem Subtraktionsalgorithmus behandelt wurden. Auf die verschiedenen, dargestellten Spektren wurde die Subtraktion mit verschiedenen Intensitätsverhältnissen zwischen Haupt- und Satellitenspektrum durchgeführt. Wie deutlich zu erkennen ist, liefert das Verhältnis 0.2 hier das beste Ergebnis.

Anhang C

LEED-Aufnahmen Na/Cu(110)

Abbildung C.1: *Cu(110)*. Struktur der sauberen Oberfläche ($U = 92$ V).

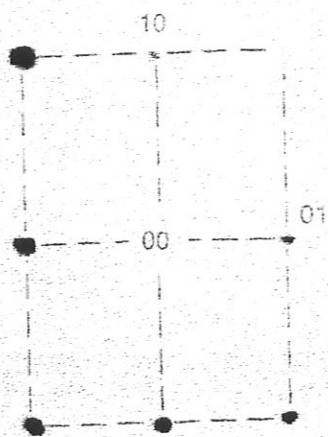
Abbildung C.2: *Na/Cu(110)-0.14 ML* nicht rekonstruiert (100 K). Um die Reflexe ist gegenüber der sauberen Probe bereits eine deutliche Erhöhung des Untergrundes zu beobachten ($U = 92$ V).

Abbildung C.3: *Na/Cu(110)-0.14 ML (1×3)*-rekonstruiert (370 K). Die gebrochenzahligen Reflexe sind im unteren Teil des Bildes zu sehen ($U = 92$ V).

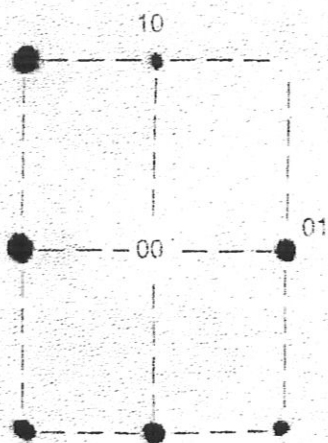
Abbildung C.4: *Na/Cu(110)-0.3 ML* nicht rekonstruiert (100 K). Mit dem Pfeil sind leichte Intensitätserhöhungen markiert, die bereits eine zentrierte Struktur andeuten ($U = 92$ V).

Abbildung C.5: *Na/Cu(110)-0.3 ML (1×2)*-rekonstruiert (370 K). Die streifigen Strukturen in der Mitte der Einheitszelle rühren von der eindimensional ungeordneten Adsorption des Natriums her ($U = 92$ V).

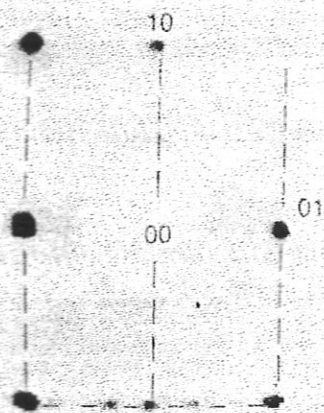
C.1



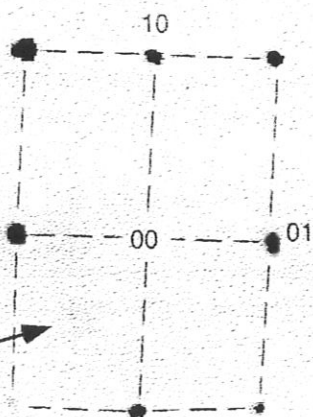
C.2



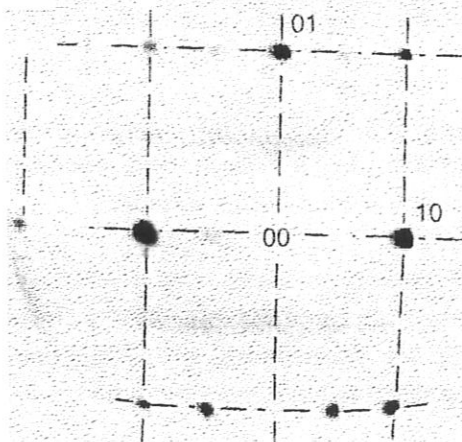
C.3



C.4



C.5



Anhang D

LEED-Aufnahmen Br/Pt(110)

Zwischen Radialfeldanalysator und Leuchtschirm des hier verwendeten LEED-Systems vervielfacht ein Satz ebener Kanalplatten die nachzuweisenden Elektronen. Diese Optik hat leider den Nebeneffekt, daß es zu einer Verzerrung der Abbildung kommt.

Abbildung D.1: *Pt(110) - (1×2)_{mr}. Struktur der sauberen Pt(110)-Oberfläche (U = 60 V).*

Abbildung D.2: *Br/Pt(110) - c(2×2). Präparation durch thermische Desorption bis zu 800 K (U = 93 V).*

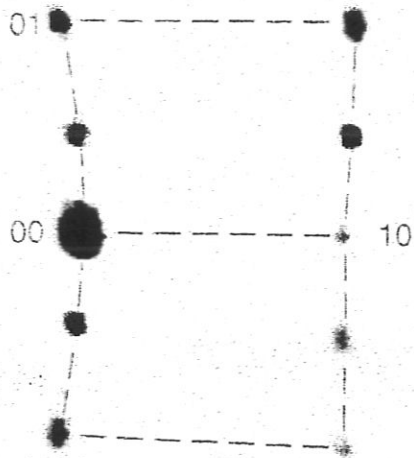
Abbildung D.3: *Br/Pt(110) - (8×1). Präparation durch thermische Desorption bis zu 620 K (U = 74 V).*

Abbildung D.4: *Br/Pt(110) - (6×1). Präparation durch thermische Desorption bis zu 500 K (U = 67 V).*

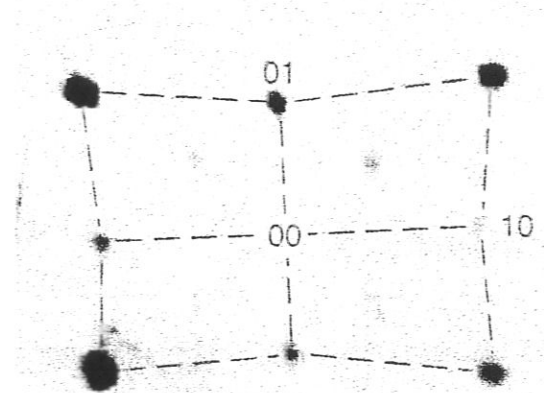
Abbildung D.5: *Br/Pt(110) - (2×2). Präparation durch thermische Desorption bis zu 380 K (U = 48 V). Der in diesem Bild besonders stark hervortretende strukturierte Hintergrund wird von den Kanalplatten erzeugt.*

Abbildung D.6: *Br/Pt(110) - (3×4). Präparation durch thermische Desorption bis zu 250 K (U = 130 V). Bezeichnung mit (3×4) mangels besseren Wissens. Dabei muß es zu systematischen Reflexauslöschungen kommen.*

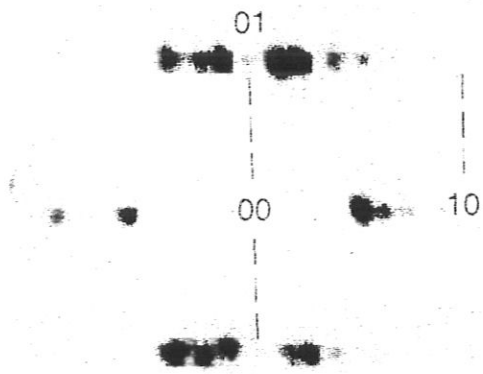
D.1



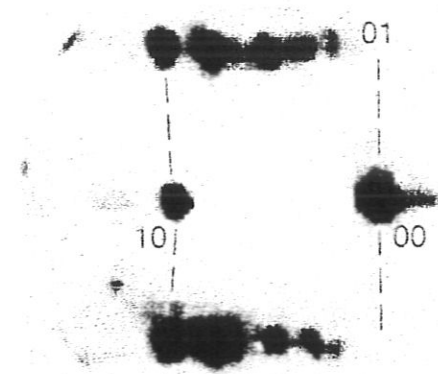
D.2



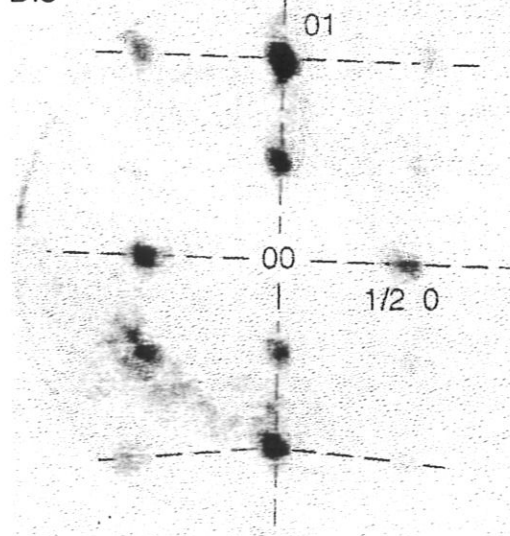
D.3



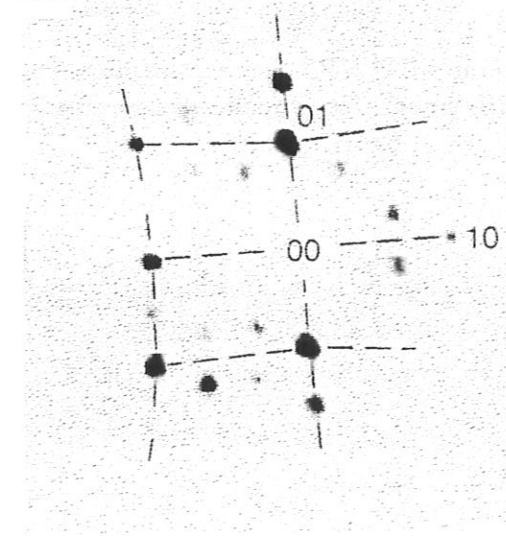
D.4



D.5



D.6



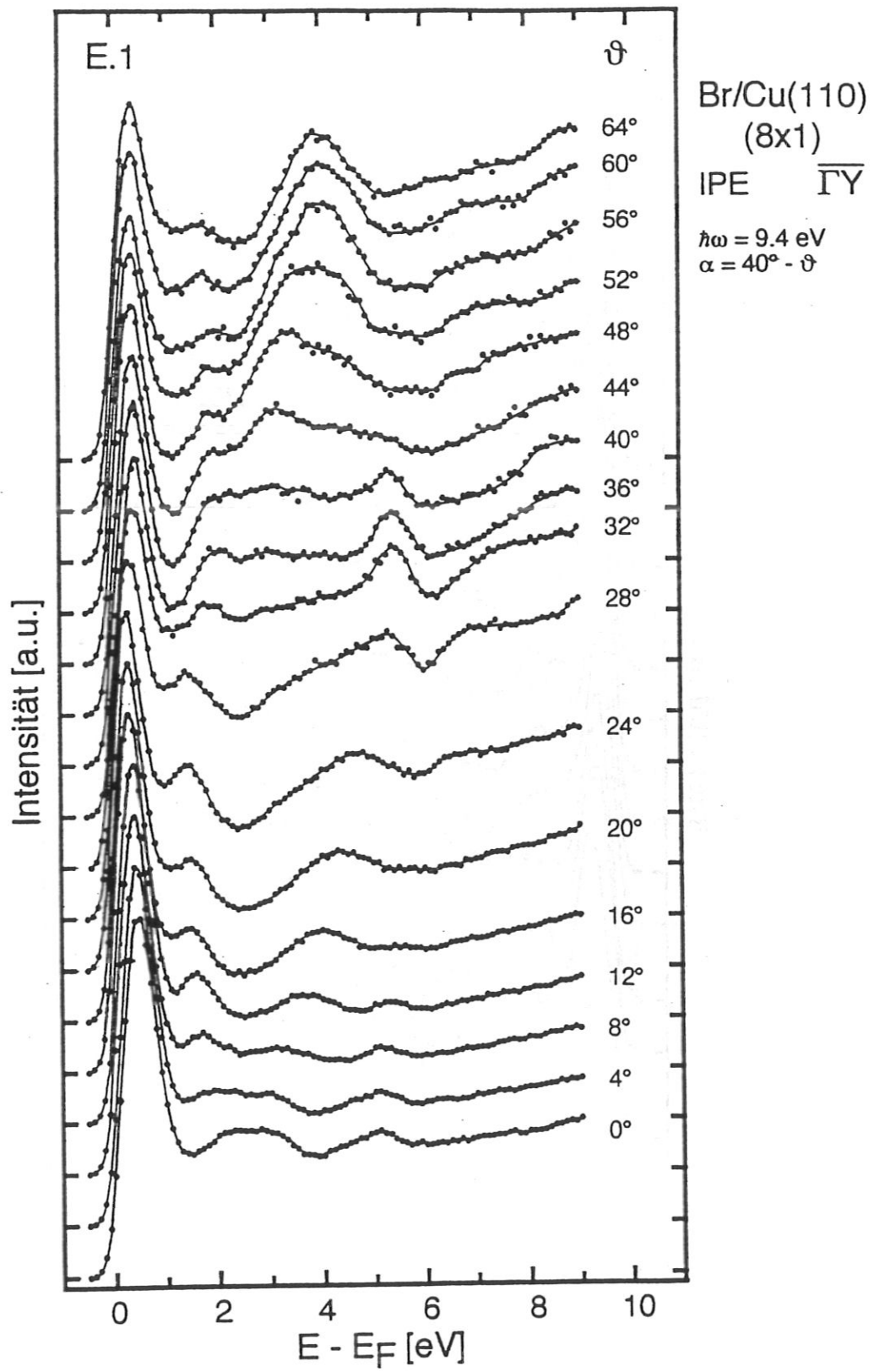
Anhang E

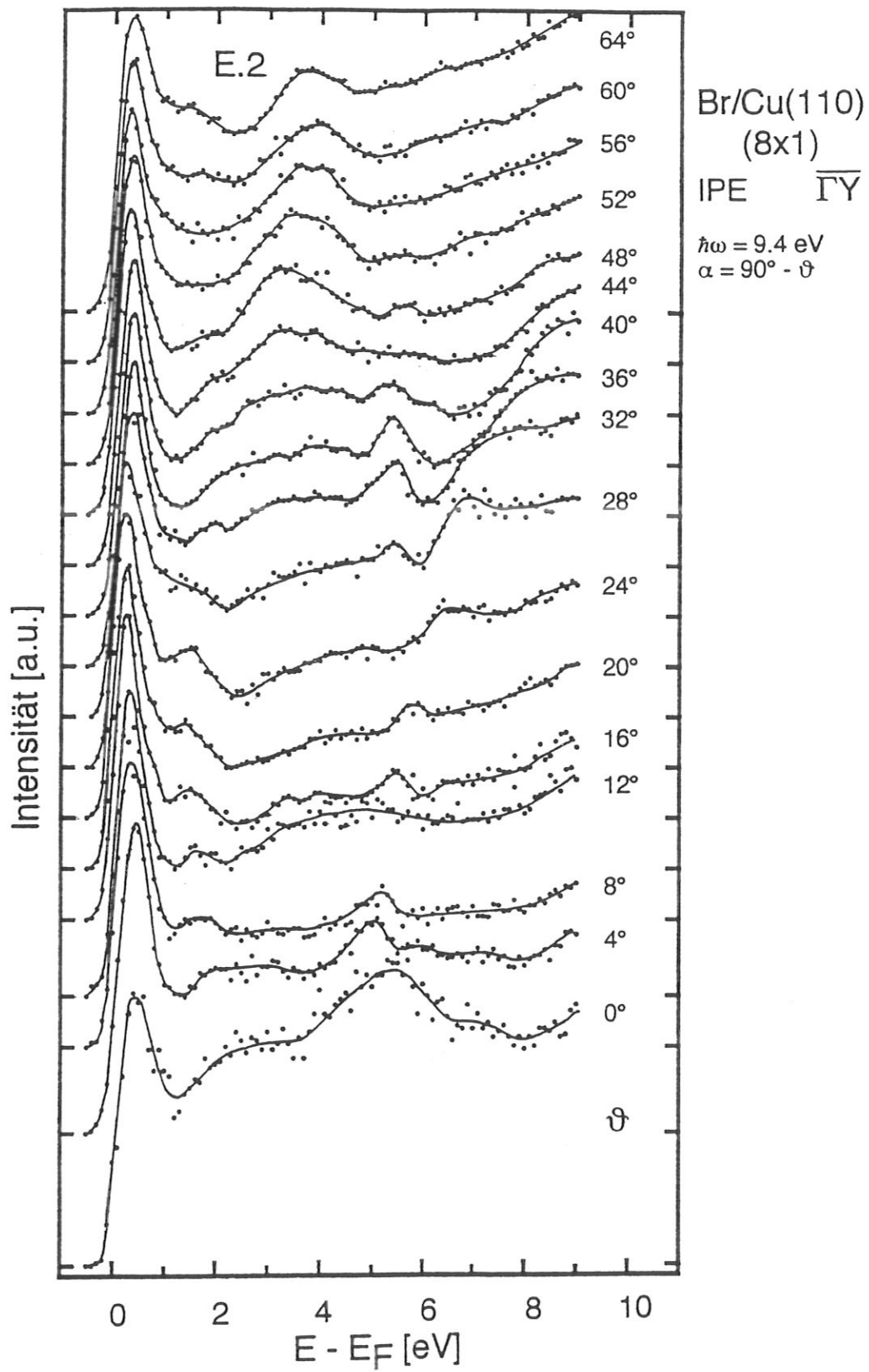
IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)

Abbildung E.1: IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)-(8×1) im $\overline{\Gamma Y}$ -Azimuth für verschiedene Einfallswinkel. Der Photonennachweiswinkel α beträgt $40^\circ - \vartheta$.

Abbildung E.2: IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)-(8×1) im $\overline{\Gamma Y}$ -Azimuth für verschiedene Einfallswinkel. Der Photonennachweiswinkel α beträgt $90^\circ - \vartheta$.

Abbildung E.3: IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)-(8×1) im $\overline{\Gamma Y}$ -Azimuth für negative Einfallswinkel. Der Photonennachweiswinkel α beträgt $40^\circ - \vartheta$.





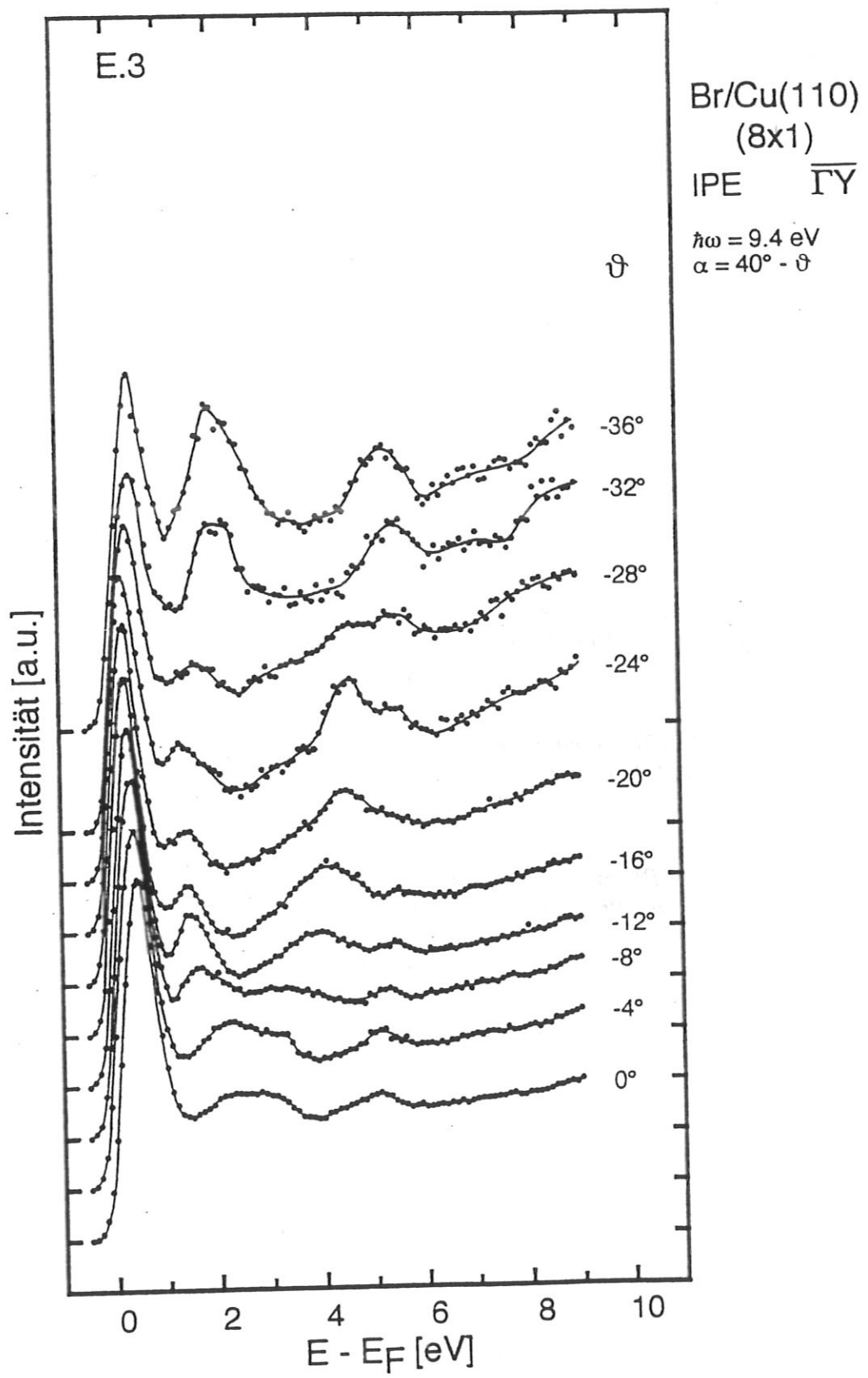
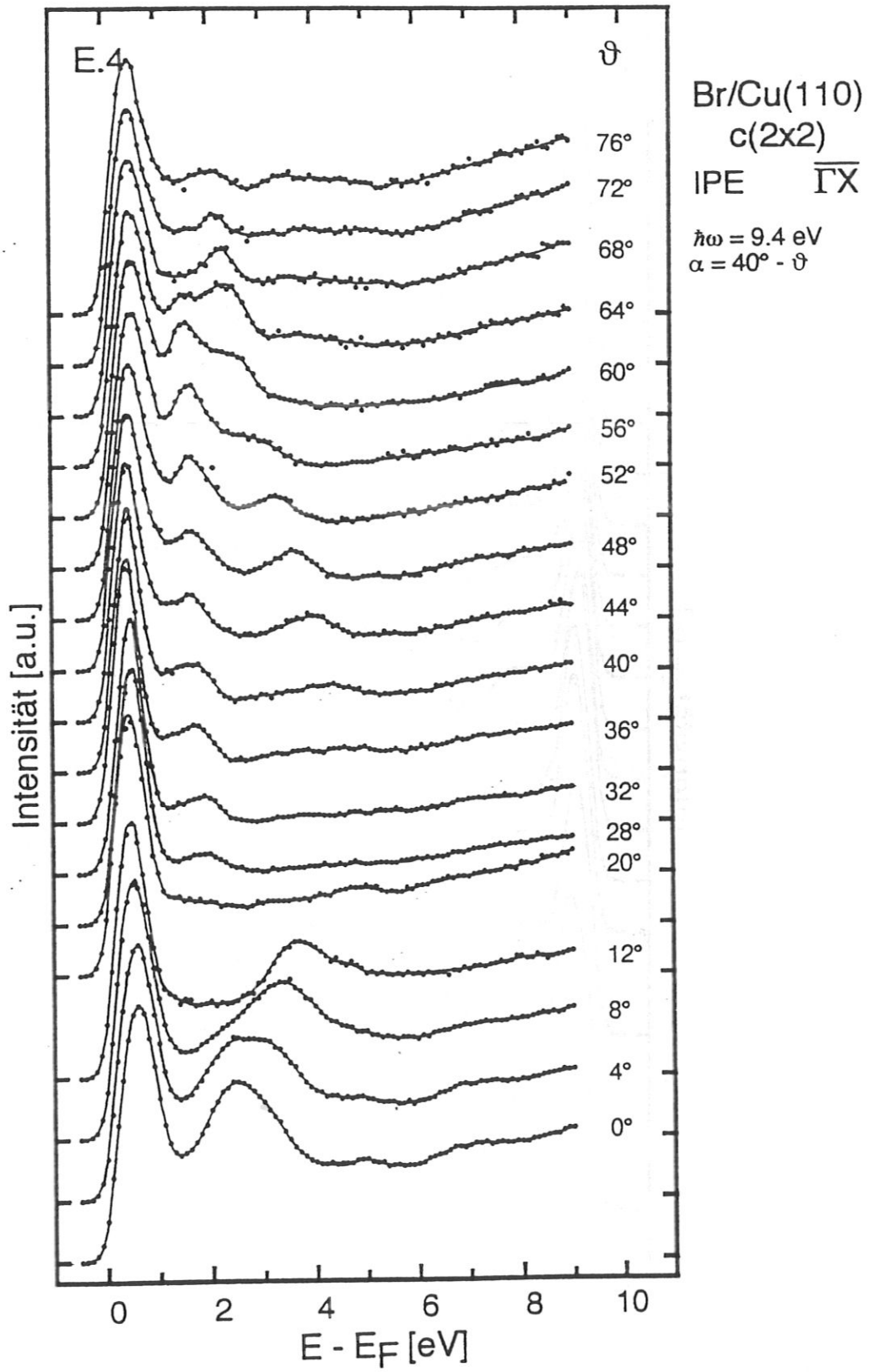
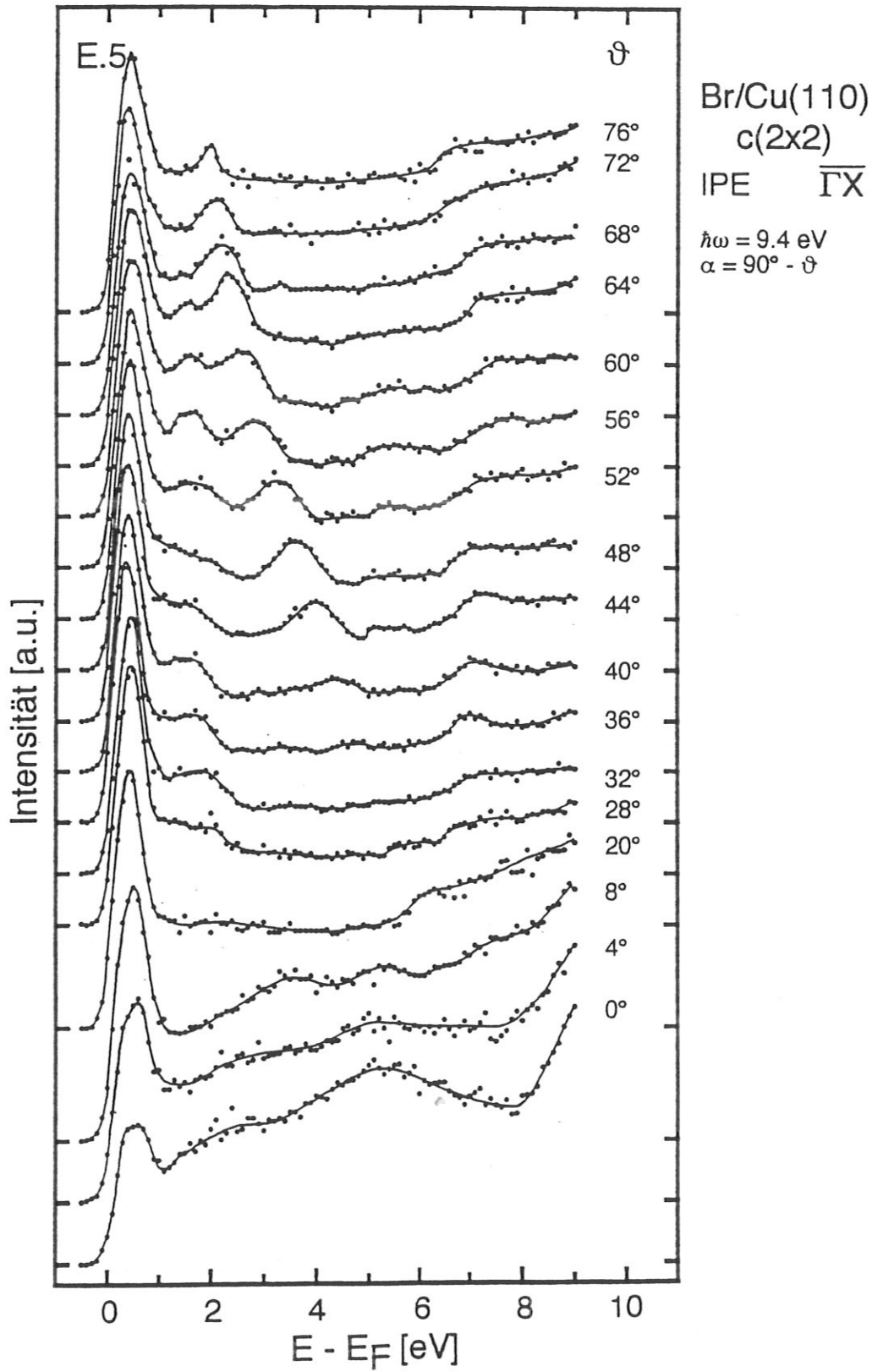


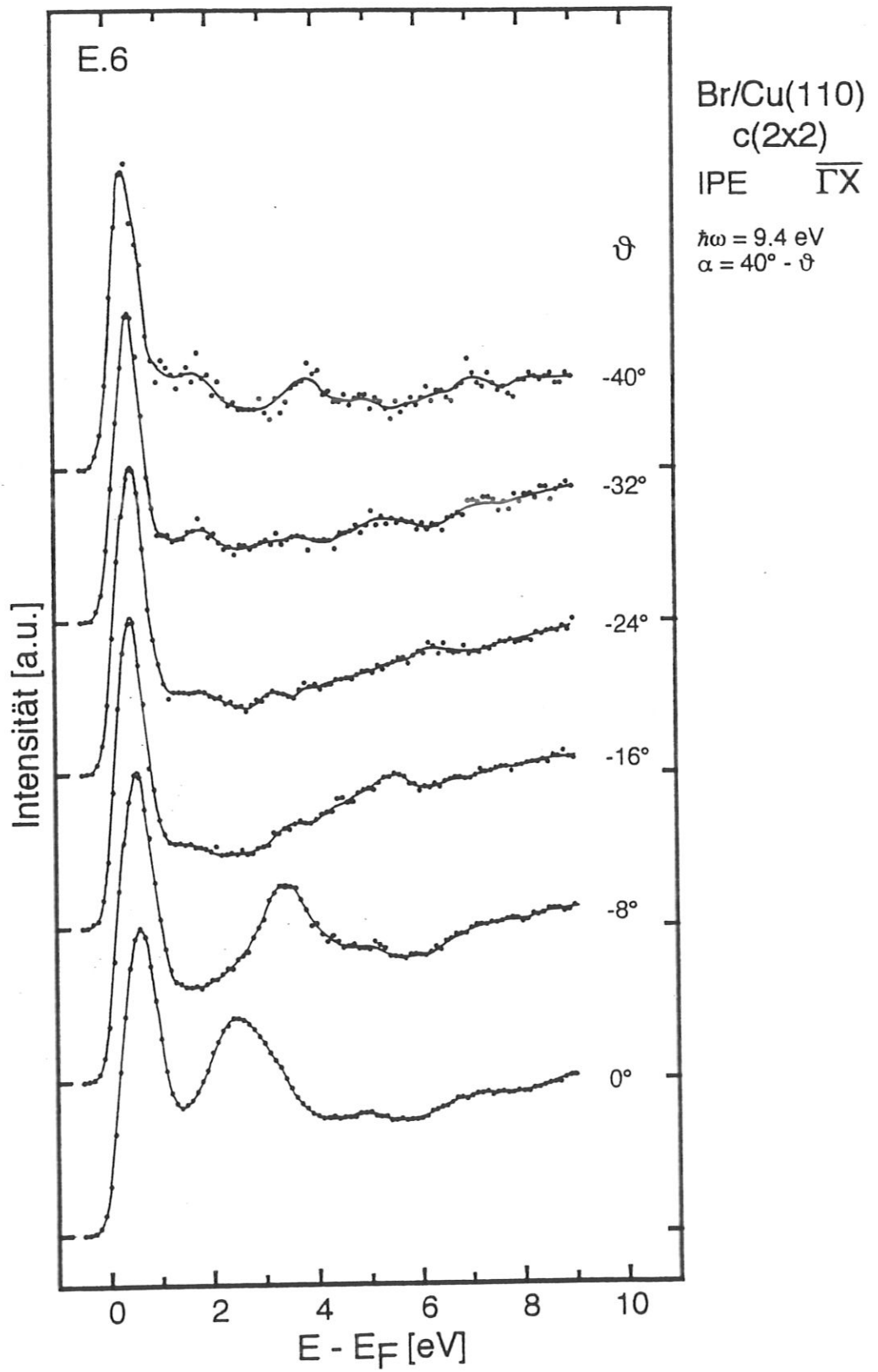
Abbildung E.4: IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)-c(2×2) im $\overline{\Gamma X}$ -Azimuth für verschiedene Einfallswinkel. Der Photonennachweiswinkel α beträgt $40^\circ - \vartheta$.

Abbildung E.5: IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)-c(2×2) im $\overline{\Gamma X}$ -Azimuth für verschiedene Einfallswinkel. Der Photonennachweiswinkel α beträgt $90^\circ - \vartheta$.

Abbildung E.6: IPE-Spektren des Systems Br/Pt(110)-c(2×2) im $\overline{\Gamma X}$ -Azimuth für negative Einfallswinkel. Der Photonennachweiswinkel α beträgt $40^\circ - \vartheta$.







All jenen, die mich im Bemühen um diese Arbeit unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

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

Dr. N. Memmel für die Durchsicht des Manuskripts und für viele lehrreiche Unterhaltungen.

Dr. U. Bischler für die kameradschaftliche Zusammenarbeit beim Aufbau des neuen Experimentes und ihr kollegiales Verhalten im Labor.

Dr. B. Senftinger und Dr. R. Drube, die bei jeder Gelegenheit, nicht nur im Labor, mit Rat und (Schand-)Tat zu Seite standen.

M. Hirschinger für die hilfreiche und freundschaftliche Unterstützung bei meinen ersten experimentellen Gehversuchen am ADAM 1.

J. Cramer und P. Roos, die durch lebhaftes Diskussionen und unkonventionelle Fragen am Rande der gemeinsamen Laborarbeit zu meinem physikalischen Verständnis beigetragen haben.

Dr. G. Rangelov für die Überlassung unveröffentlichter Daten.

Der gesamten Werkstattmannschaft der Abteilung, insbesondere aber R. Hippele und J. Schäftner. Sie haben es immer wieder verstanden durch ihre technischen Ratschläge und qualifizierte Mitarbeit meine Ideen Wirklichkeit werden zu lassen.

Ch. Fritsch für die Unterstützung bei den Messungen.

Bei allen übrigen Doktoranden und Mitarbeitern der Abteilung „Oberflächenphysik“ für die gute Zusammenarbeit und die gedeihliche Atmosphäre.

R. Müller für die Möglichkeit zur physikalischen Diskussion mit einem „Nicht-Oberflächenner“ während unserer gemeinsamen Fahrten zum Arbeitsplatz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Planck-Gesellschaft für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

Meine ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. E. Bertel, der bei jeglichen Fragen und Problemen immer zur Diskussion bereit war. Ohne seine Vorschläge und seine konstruktive Kritik wäre diese Arbeit nicht in dieser Form entstanden. Er war mir in fachlicher als auch in menschlicher Hinsicht immer ein Vorbild.

Tiefe Dankbarkeit empfinde ich für meine Frau Birgit, die während dieser Arbeit viele Opfer auf sich genommen hat und mir gerade in schwierigen Zeiten immer zu Seite stand.