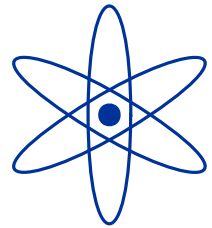
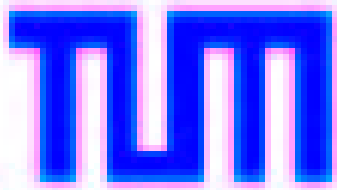


**Chemisorption von O mit verschiedenen Koadsorbaten
auf Ru(001): Strukturbestimmung mittels LEED und
STM**

Marianne Gsell

Dissertation 2002



Technische Universität München
Fakultät für Physik
Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E 20

Chemisorption von O mit verschiedenen Koadsorbaten auf Ru(001): Strukturbestimmung mittels LEED und STM

Marianne Gsell

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Axel Groß
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Dietrich Menzel
2. Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Moritz
Ludwig-Maximilians-Universität München

Die Dissertation wurde am 24.01.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Physik am 25.02.2002 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Gliederung der Arbeit	4
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Beugung niederenergetischer Elektronen	5
2.1.1	Ursprung des LEED-Reflexmusters	5
2.1.2	Der Streuprozess bei LEED	9
2.1.3	Die Streuung an N Atomen	12
2.1.4	Die Lagenstreumatrizen	13
2.1.5	Das Stapeln der Lagen	15
2.1.6	Die nichtgeometrischen Parameter	19
2.1.7	Grundlagen der TENSOR-LEED-Näherung	20
2.2	Rastertunnelmikroskopie	23
2.2.1	Eindimensionale Betrachtung	24
2.2.2	Dreidimensionale Erweiterung	25
2.2.3	Weiterentwicklung der Theorie	26
2.3	Ruthenium: Die (001)-Oberfläche	30
2.3.1	Physikalische und chemische Eigenschaften von Ruthenium	30
2.3.2	Gitterstruktur	31
2.3.3	Präparation der (001)-Oberfläche der Rutheniumprobe	31
3	Experimentelles	33
3.1	Das LEED-Experiment	34
3.1.1	Das Vakuumsystem der LEED-Apparatur, experimenteller Aufbau	34
3.1.2	Das LEED-System	36

3.1.3	Die LEED-IV-Analyse	37
3.2	Das STM-Experiment	45
3.2.1	Das Vakuumsystem der STM-Apparatur, experimenteller Aufbau . .	45
3.2.2	Die STM-Messung	46
3.3	Kristallreinigung und Probenpräparation	49
4	Struktur der Adsorbatschichten	53
4.1	Dichte Sauerstoffschichten	55
4.1.1	Die (2×2)-3O-Struktur	55
4.1.2	Die (2×2)-(3O+NO)-Koadsorbatsstruktur	85
4.2	Koadsorbatschichten zur (2×2)-O-Schicht	106
4.2.1	Die (2×2)-(3H+O)-Struktur	106
4.2.2	Die (2×2)-(H+O)-Struktur	127
4.3	Oberflächenspannungen	145
5	Zusammenfassung	169

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Will man die Struktur von Kristallen erkunden so ist nicht nur deren innere Struktur von Interesse, vielmehr bietet der Übergang vom Inneren zur Umgebung, die Oberfläche, eine Vielzahl neuer Strukturaspekte. Die Oberflächenphysik beschreibt die Grenzflächen von Körpern und versucht, die dort stattfindenden Vorgänge zu erklären. Sie liegt im einem Bereich zwischen der Physik und der Chemie [1] und bearbeitet ein Spektrum, welches von der Grundlagenforschung bis zu anwendungsorientierten Problemen reicht. Eine industrielle Herausforderung ist die Herstellung von immer kleineren elektronischen Bauteilen, die inzwischen so feine Strukturen auf deren Oberfläche erfordern, daß bereits Oberflächeneffekte eine Rolle spielen. Hier muß die Nennung der Schlagworte Nanostrukturen und Manipulation von Atomen auf der Oberfläche ausreichen [2] [3] [4] [5]. Auch die heterogene Katalyse, die in vielen chemischen Reaktionen sowohl industriell als auch in der Umwelt eine Rolle spielt, erfordert das detaillierte Verständnis der Adsorption, die Charakterisierung der Zustände und Prozesse auf Festkörperoberflächen. Die heterogene Katalyse kann nur verstanden werden, wenn sowohl die chemischen wie auch die physikalischen Vorgänge an den Grenzflächen bekannt sind. Die grundlegende Information dazu ist die geometrische Anordnung der Atome auf der Oberfläche. Dazu steht der Oberflächenphysik eine Reihe experimenteller und theoretischer Methoden zur Verfügung.

Die genaue Untersuchung der Systeme, die ein Verständnis der auf der Oberfläche ablaufenden Vorgänge liefert, ist nur unter kontrollierbaren äußeren Parametern möglich. Die Methoden der Oberflächenphysik brauchen dafür zumeist Bedingungen, die von realen Gege-

benheiten weit entfernt sind. Es ist dabei sinnvoll, gut charakterisierte Einkristalloberflächen unter UHV-Bedingungen (weniger als 10^{-10} mbar) als Modellsysteme der Adsorptionsprozesse zu verwenden und sich dabei auf eine geringe Anzahl von Adsorbaten zu beschränken, die in festgelegter Menge und Reihenfolge der Oberfläche angeboten werden. Erst wenn die so gewonnen elementaren Strukturen verstanden sind, kann die Problemstellung durch sukzessive Erweiterung auf komplexere Systeme ausgeweitet werden, um so neue Erkenntnisse zum Verständnis der heterogenen Katalyse beizutragen. Die UHV-Bedingung gewährt lang gleichbleibende Bedingungen der Oberfläche ohne nennenswerte Verunreinigungen. Die so gewonnenen elementaren Ergebnisse dieser Modellsysteme müssen dann auf die realen Bedingungen der industriellen Katalyse wie z.B. hohe Drücke und hohe Temperaturen extrapoliert werden. Um systematische adsorptionsbedingte Veränderungen feststellen zu können, ist es nötig, mehrere vergleichbare Systeme zu untersuchen. In der hier vorliegenden Arbeit ist dies zum einen die dichte, auf der Ru(001)-Oberfläche adsorbierte (2×2) -3O-Schicht, auf die danach Stickoxid adsorbiert wurde. Zum anderen sind dies zwei Koadsorbatsysteme von Wasserstoff mit der bekannten (2×2) -O-Schicht auf Ru(001).

Das Wissen um die Oberflächengeometrie, insbesondere die Atomanordnung der darauf adsorbierten Atome bzw. Moleküle, ist eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis der elektronischen, vibronischen, dynamischen und kinetischen Eigenschaften des Systems. Die Anordnung der Atome auf der Oberfläche ist damit wichtig für das Verständnis von Prozessen auf der Oberfläche wie chemische Reaktionen, Wachstum, Diffusion oder Umordnung. Sie beeinflusst auch technologisch interessante Erscheinungen wie Reibung, Adhäsion, Kristallwachstum, Austrittsarbeit oder elektronische Zustandsdichten. Von Interesse sind nicht nur die Adsorptionsplätze der Adsorbate und ihre Bindungslängen, sondern auch der Einfluß der Koadsorption auf die ursprüngliche geometrische Struktur. Diese lokalen und globalen adsorptionsbedingten Veränderungen der Substratoberfläche wie Relaxationen und Rekonstruktionen geben Hinweise auf die Bindungsverhältnisse und die lateralen Wechselwirkungen in Koadsorbatsstrukturen.

Es gibt prinzipiell zwei unterschiedliche Möglichkeiten, die Anordnung der Atome auf der Oberfläche zu untersuchen. Einerseits sind das über einen großen Ausschnitt der Probe mittelnde Verfahren, wie es die Streuung von Teilchen oder Licht darstellt. Andererseits bestehen sie in der direkten Abbildung atomarer Strukturen durch verschiedene rastermikroskopische Techniken, die mit einer Messung zwar nur einen winzigen Teil der Probenoberflächen betrachten, es aber so ermöglichen, auf lokale Eigenschaften einzugehen, die bei

mittelnden Methoden nicht erfaßt werden können. Eine Standardmethode der Oberflächenstrukturbestimmung mittels Streuung ist die Beugung langsamer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction = LEED) [6] [7] [8] in einem Energiebereich von 30 eV bis 400 eV. Mit derartigen langsamen Elektronen gelang auch der erste experimentelle Nachweis der Wellennatur des Elektrons (Nobelpreis Davisson und Germer 1937 [9]). In der Strukturanalyse nutzt man die Wellennatur der Elektronen, um aus der Energieabhängigkeit des Streubildes Informationen über die Atompositionen auf der Oberfläche zu bekommen. Die geringe Eindringtiefe der Elektronen bei niedrigen Energien macht LEED zur idealen Methode, Adsorbate auf Oberflächen und adsorptionsbedingte Veränderungen dieser Oberflächen zu untersuchen. Die Bestimmung der Atompositionen geschieht indirekt, indem man die Meßdaten rechnerisch mit energieabhängigen Streubildern von hypothetischen Modellstrukturen vergleicht. Diese Methode benötigt erhebliche Rechenleistung und wurde erst durch die Fortschritte in den Näherungsverfahren und durch die laufende Entwicklung zu immer leistungsfähigeren Computern ermöglicht. Inzwischen können auch komplexe Adsorptionsgeometrien mit vielen Adsorbaten in großen Einheitszellen zu untersucht werden. Bestehend an der LEED-Strukturanalyse ist vor allem die Genauigkeit, die es ermöglicht, Atompositionen auf einige Hundertstel Å zu bestimmen, was von anderen Methoden kaum erreicht wird. Die zweite, oben angesprochene Möglichkeit der Bestimmung der Oberflächenstruktur ist die direkte Abbildung z.B. mittels eines Rastertunnelmikroskops (Scanning Tunneling Microscope = STM). Diese Methode kann zwar in der Auflösung mit LEED bei Weitem nicht mithalten, bietet aber den sonst unerreichten Vorteil, auch lokale Gegebenheiten der Oberfläche abzubilden. Dies sind z.B. Defekte in der Struktur, das Verhalten an Stufenkanten oder an anderen Veränderungen des Substratgitters, oder aber auch Effekte, die nur bei Bedeckungen, die nicht einer gesättigten Überstruktur entsprechen, auftreten. Auch die "in situ"-Beobachtung von Wachstumsprozessen oder ähnlichem ist so möglich. Bei geeigneter Wahl der Meßparameter kann bei beiden Methoden eine Zerstörung oder Veränderung der Oberfläche durch die Messung ausgeschlossen werden. Von Vorteil ist es, beide Methoden zu kombinieren, um einerseits die für die Strukturanalyse durch LEED nötigen Modellgeometrien reduzieren zu können, andererseits um auf die lokale Beschaffenheit in einem direktem Abbild der Atomanordnung auf der Oberfläche eingehen zu können.

1.2 Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden die zum Verständnis der Arbeit nötigen theoretischen Grundlagen zu den LEED- und STM-Messungen skizziert. Dies beginnt für LEED mit der Entstehung des Reflexmusters, und geht über die Berechnung der Vielfachstreuung bis zu den Näherungen der TENSOR-LEED-Analyse. Für das STM-Experiment wird der Bogen von dem eindimensionalen Tunnelphänomen bis hin zu den Arbeiten von Tersoff und Hamann zur Theorie der STM-Bilder gespannt. Zuletzt findet sich noch die Beschreibung der als Substrat untersuchten Ru(001)-Oberfläche mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und ihrer Gitterstruktur.

Kapitel 3 befaßt sich mit den experimentellen Details der LEED- und der STM-Anlage. Die verwendeten Meßapparaturen, die Datenaufnahme und -auswertung und ihre Probleme werden erläutert. Letzteres beinhaltet für die LEED-Messung einen Exkurs über möglicherweise auftretende nichtlineare Effekte der Datenaufnahme und ihre Auswirkung auf die gewonnenen Ergebnisse. Für die STM-Messung wird auf die Deutung der gewonnenen STM-Bilder eingegangen, da diese nicht nur ein topographisches Abbild der Probe liefern, sondern eine Faltung aus elektronischer und topographischer Information sind.

Kapitel 4 diskutiert die Ergebnisse der Messungen. Drei Schwerpunktsysteme wurden mit zwei Meßmethoden untersucht: Zuerst wird die dichte (2×2) -3O-Schicht und ihre Koadsorbatschicht mit Stickoxid beschrieben, wobei für die (2×2) -3O-Schicht die LEED-Messungen durch STM-Bilder unterstützt wurden. Die STM-Messungen zeigen außerdem lokale Eigenschaften der Schicht, von der Adsorption bis zu dem Verhalten von Fehlstellen der Struktur. Das zweite Schwerpunktthema sind die zwei Koadsorbatschichten der (2×2) -O-Schicht mit Wasserstoff, die (2×2) -(3H+O)- und die (2×2) -(H+O)-Struktur, welche mit LEED untersucht wurden. Das dritte Schwerpunktthema handelt lokal erzeugte Oberflächenverspannungen und ihre Wechselwirkung mit Adsorbaten bei verschiedenen Bedeckungen ab.

In Kapitel 5 werden abschließend die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal zusammengefaßt und bewertet.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

Dieses Unterkapitel widmet sich den theoretischen Grundlagen der Streuung von Elektronen an geordneten Festkörperoberflächen. Der Überblick über die verwendete Theorie zur voll dynamischen Beschreibung der Streuung von Elektronen beginnt mit der formellen Herleitung der Entstehung des LEED-Reflexmusters. Den weitaus größeren Teil nimmt aber die Beschreibung der Energieabhängigkeit der Intensitäten ein. Von der Streuung an einem einzelnen Atom, die dann ausgedehnt wird auf N Atome, werden unter Ausnutzung der Symmetrien Lagenstreuematrizen eingeführt, die den rechnerischen Aufwand handhabbar machen. Diese Lagen lassen sich zu dem Festkörper, den oberflächennahen Schichten und der Adsorbatschicht stapeln. Die Intensitäten können über zwei verschiedene Methoden, dem "Layer Doubling" und dem "Renormalized Forward Scattering", welche nach den experimentellen Gegebenheiten ausgewählt werden, errechnet werden. Aus der voll dynamischen Berechnung des Streuprozesses hervorgegangen ist ein Näherungsverfahren, TENSOR-LEED, das hier in seinen Grundzügen erläutert wird. Dieses Näherungsverfahren ermöglicht es, in vergleichsweise kurzer Zeit die Reflexmuster der Festkörperoberflächen und auch ihrer Adsorbatschichten zu berechnen und mit den experimentellen Daten zu vergleichen.

2.1.1 Ursprung des LEED-Reflexmusters

Durch die Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit dem Kristallpotential wird auf dem Fluoreszenzschirm der LEED-Apparatur ein Reflexmuster sichtbar gemacht. In der theoretischen Betrachtung des Systems wird angenommen, daß die Kristalloberfläche perfekt

geordnet ist, und daß alle Elektronen des einfallenden Strahls dieselbe Energie besitzen. Der einfallende Elektronenstrahl kann als ebene Welle dargestellt werden:

$$\Psi_i(\vec{r}) = A_0 \cdot e^{i\vec{k}_0 \vec{r}}$$

Die gesamte Wellenfunktion setzt sich aus der einfallenden ebenen Welle und dem am Kristallpotential gestreuten Anteil zusammen:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_i(\vec{r}) + \Psi_s(\vec{r})$$

Die Schrödingergleichung des Systems lautet nun:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

wobei $V(\vec{r})$ das Eielektronenpotential im Kristall darstellt. Dieses Potential besitzt dieselbe Periodizität wie der Kristall:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$$

Dabei ist \vec{T} der Translationsvektor des Oberflächengitters des Kristalls:

$$\vec{T} = m_1 \cdot \vec{a}_1 + m_2 \cdot \vec{a}_2$$

\vec{a}_1 und \vec{a}_2 sind die Basisvektoren des Oberflächengitters. Das Blochtheorem erlaubt, die Wellenfunktion der Elektronen im Kristall durch eine ebene Welle und eine Blochfunktion darzustellen:

$$\Psi_s(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_{0||} \vec{r}} \cdot u_{k_{0||}}(\vec{r})$$

Dabei liegt die x-y-Ebene parallel zur Oberfläche, die z-Richtung senkrecht dazu. Wegen der Periodizität:

$$u_{k_{0||}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{k_{0||}}(\vec{r})$$

kann man die Blochfunktion in eine Fourierreihe entwickeln:

$$u_{k_{0||}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{k}_{0||}, \vec{g}}(z) \cdot e^{i\vec{g} \vec{r}}$$

Das Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert für den Bereich außerhalb des Kristalls, in dem $V(\vec{r}) = 0$ ist, einen Satz Differentialgleichungen:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}_{0\parallel} + \vec{g})^2 - E \right) A_{\vec{k}_{0\parallel}, \vec{g}}(z) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} A_{\vec{k}_{0\parallel}, \vec{g}}(z) = 0$$

Damit gilt für die gesamte Wellenfunktion der gestreuten Elektronen:

$$\Psi_s(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{k}_{0\parallel}, \vec{g}} \cdot \exp \left[i \left((\vec{k}_{0\parallel} + \vec{g}) r_{\parallel} - \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2} - (\vec{k}_{0\parallel} + \vec{g})^2} \cdot z \right) \right]$$

Der Mechanismus der Streuung ist für dieses Ergebnis nicht relevant, es gilt somit sowohl für die Einfachstreuung als auch für die Vielfachstreuung der Elektronen, wie sie im Falle von LEED zutrifft. Die unbekanntenen Amplituden $A_{\vec{k}_{0\parallel}, \vec{g}}$ müssen in der LEED-Rechnung bestimmt werden, um die Intensitäten der Reflexe zu erhalten. Sie sind von der geometrischen Anordnung der Atome an der Oberfläche und deren Symmetrie abhängig. Die Periodizität der Funktion $u_{\vec{k}_{0\parallel}}(\vec{r})$ erfordert für die Vektoren \vec{g}

$$\vec{g} \vec{a}_1 = 2\pi \cdot n \quad \text{und} \quad \vec{g} \vec{a}_2 = 2\pi \cdot m$$

mit $n, m \in \mathbb{N}$. Der Vektor \vec{g} lässt sich durch

$$\vec{g} = h \cdot \vec{g}_1 + k \cdot \vec{g}_2$$

ausdrücken. Die Vektoren \vec{g}_1 und \vec{g}_2 spannen das reziproke Gitter gemäß

$$\vec{g}_1 = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_1 \times \vec{n}}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{n})} \quad \text{und} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \cdot \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{n})}$$

auf. Damit ergibt sich für die gestreuten Elektronen einzig aus der Periodizität der Oberfläche, daß nur bestimmte Richtungen des \vec{k} -Raumes erlaubt sind (= Bragg-Bedingung):

$$\vec{k}_s = \begin{pmatrix} k_{0x} + g_x \\ k_{0y} + g_y \\ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E - (\vec{k}_{0\parallel} + \vec{g})^2} \end{pmatrix}$$

Dabei ist die Energieerhaltung der elastischen Streuung der Elektronen in k_z enthalten. Die Gleichung zeigt, daß die reziproken Gittervektoren \vec{g} die Lage der LEED-Reflexe auf dem Fluoreszenzschirm der LEED-Apparatur bestimmen. Durch die Energieabhängigkeit der z -Komponente von \vec{k}_s bekommt man eine Energieabhängigkeit des Reflexmusters auf dem

Schirm: Mit wachsender Energie wandern die Reflexe auf den spekulär reflektierten Reflex, den (0;0)-Reflex, zu. Am Rand des Schirms erscheinen neue Reflexe höherer Beugungsordnung.

Die reale Kristalloberfläche weist im Allgemeinen nicht die angenommene perfekte Atomordnung auf. Jene kann selbst bei einer sauberen Oberfläche rekonstruiert oder relaxiert sein. Dies ist besonders dann der Fall, wenn Adsorbate die Oberfläche bedecken. Diese sind meist in größeren Einheitszellen, als es dem Grundgitter des Kristalls entspricht, angeordnet. Die Gittervektoren dieser Überstrukturen \vec{b}_i werden durch die Basisvektoren des Grundgitters \vec{a}_i beschrieben entsprechend

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= m_{11}\vec{a}_1 + m_{12}\vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 &= m_{21}\vec{a}_1 + m_{22}\vec{a}_2\end{aligned}$$

Als Schreibweise gibt es zwei verschiedene Notationen, die häufig genutzte "Wood-Notation" [10] und die Matrixschreibweise nach Park und Madden [11]. Erstere beschreibt die Überstruktur entsprechend

$$p(c) \left(\frac{|b_1|}{|a_1|} \times \frac{|b_2|}{|a_2|} \right) R(\sphericalangle \vec{a}_1 \vec{b}_1)$$

wobei $p(c)$ die Einheitszelle als primitiv (bzw. zentriert) beschreibt und $\sphericalangle \vec{a}_1 \vec{b}_1$ den Winkel zwischen den Vektoren \vec{a}_1 und \vec{b}_1 meint. Dieser Zusatz kann bei einem Winkel von 0° weggelassen werden, ebenso wie das vorangestellte p . Als Beispiel sollen hier die (2×2) -, (2×1) - oder $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstrukturen genannt werden. Das LEED-Reflexmuster der, im Vergleich zur idealen Atomanordnung im Inneren des Kristalls, veränderten Oberflächengeometrie erscheint im \vec{k} -Raum zwischen dem Grundstrukturreflexmuster jener tieferen Kristallschichten. Überstrukturen mit geringerer Symmetrie als die der Grundstruktur bilden im Normalfall äquivalente Domänen (wenn nicht z.B. durch häufige Stufen eine Domäne unterdrückt bzw. bevorzugt wird) mit verschiedener Orientierung aus. Das zugehörige LEED-Reflexmuster ist somit die Überlagerung der Reflexe der einzelnen Domänen und spiegelt damit eine andere Symmetrie als die der einzelnen Domänen wieder. Diese Möglichkeit muß in der LEED-Strukturanalyse berücksichtigt werden.

2.1.2 Der Streuprozess bei LEED

Die Streuintensitäten von Elektronen an einem Kristall lassen sich nicht mehr mit der kinematischen Theorie (Einfachstreuung) wie bei der Röntgen- oder Neutronenstreuung berechnen. Beispielsweise sollte in der kinematischen Theorie die Intensität des spekulär reflektierten (0;0)-Reflexes nicht vom Einfallswinkel abhängen. Im Experiment werden dabei aber nicht unerhebliche Variationen der Intensität beobachtet. Da die Atomrümpfe im Festkörper einen großen elastischen Streuquerschnitt für Elektronen aufweisen, muß zur korrekten Berechnung die dynamische Streutheorie (Mehrfachstreuung) für die Elektronen verwendet werden [7] [8]. Sobald die Elektronen in den Wechselwirkungsbereich des Kristalls eindringen, müssen viele Effekte wie z.B. die elektrostatischen Kräfte zwischen den Elektronen und allen Ladungen im Kristall, die Abschirmung der Atomrümpfe durch die Kristallelektronen, sowie die Austauschwechselwirkung aufgrund des Pauliprinzips berücksichtigt werden. Es wird eine antisymmetrische Produktwellenfunktion aus den N Wellenfunktionen der N Kristallelektronen $\Psi_i(\vec{r}_i)$ mit $i = 1 \dots N$ und der Wellenfunktion des einfallenden Elektrons $\varphi(\vec{r})$ gebildet. Der Spin wird vernachlässigt. Damit wird aus der Schrödingergleichung eine Hartree-Fock-Gleichung, welche selbstkonsistent gelöst werden muß.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_j \frac{Z_j e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_{nj}|} + V_{sc}(\vec{r}) + \sum_i \int \frac{e^2 |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d^3 r_i \right) \varphi(\vec{r}) - \sum_i \left(\int \frac{e^2 \Psi_i^*(\vec{r}_i) \varphi(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d^3 r_i \right) \Psi_i(\vec{r}) = E \cdot \varphi(\vec{r})$$

Dabei ist Z_j die Kernladung am Ort \vec{r}_{nj} und $V_{sc}(\vec{r})$ ist das Abschirmpotential. Um den Rechenaufwand zu reduzieren, werden einige Vereinfachungen eingeführt. Die wichtigste ist ein Potentialmodell für den Kristall mit der Annahme von sich nicht überlappenden kugelsymmetrischen Potentialen endlicher Reichweite:

$$V_i(\vec{r}) = \begin{cases} V(|\vec{r}|) & |\vec{r}| < r_i \\ const. & |\vec{r}| > r_i \end{cases}$$

Zwischen diesen Kugelpotentialen wird das Potential konstant auf den Wert des optischen Potentials des Kristalls gesetzt (= "Muffin tin"-Modell). Diese Vereinfachung kann gerade für nicht dicht gepackte Adsorbatschichten riskant sein, hat sich aber in vielen LEED-Untersuchungen bewährt. Die Idee ist nun, daß die Gleichung für jede "muffin tin"-Sphäre einzeln gelöst werden soll, und die Lösungen dann an die der Zwischenbereiche dieser

Sphären, dem Übergang zwischen Bereichen unterschiedlicher Zusammensetzung und dem Übergang von der Oberfläche ins Vakuum, angeglichen werden sollen. Die Bereiche konstanten Potentials im Zwischenraum der Kugelpotentiale erlauben dort eine Beschreibung als freies Elektron z.B. durch eine ebene Welle. Der Wert dieses konstanten Potentials wird, da er momentan noch nicht theoretisch berechnet werden kann, im Rahmen der Strukturanalyse als Variationsparameter neben den geometrischen Parametern optimiert. Dies ist in dichtgepackten Materialien durchaus gerechtfertigt, da die Potentialvariationen in den Zwischenbereichen im Vergleich zu den LEED-Energien klein sind. Üblicherweise liegen die Werte dieses konstanten Potentials zwischen 5 eV und 15 eV. Der Gesamtstreuereignis läßt sich somit in Einzelstreuereignisse an den Atomen und dazwischen als Ausbreitung einer ebenen Welle aufspalten.

Die Hartree-Fock-Gleichung ist in einen Radialanteil $R_l(r)$ und einen Winkelanteil $Y_{lm}(\Theta, \phi)$ separierbar. Für den Radialteil ergibt sich die Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \right) \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_l(r)}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_l(r) + \left(\frac{-Ze^2}{r} + V_{sc}(r) + V_{ex}(r) \right) R_l(r) = E \cdot R_l(r)$$

l bezeichnet hier die Drehimpulsquantenzahl. Die folgenden Formeln gelten für die Streuung einer sphärischen Welle an einem sphärischen Potential. Im Bereich des konstanten Potentials kann die Lösung der Radialgleichung durch Bessel-Funktionen angegeben werden:

$$j_l(kr) = \frac{1}{2} \left(h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \right)$$

mit den sphärischen Hankel-Funktionen, $h_l^{(1)}$ und $h_l^{(2)}$, und $k = [2(E + V_{or})]^{1/2}$, wobei E die kinetische Energie des einfallenden Elektrons ist. Bei der Berücksichtigung des sphärischen Potentials kann aufgrund der Stromerhaltung in der elastischen Streuung die aus dem sphärischen Potential auslaufende Welle nur phasenverschoben zur einfallenden sein. Somit verhält sich die Lösung der Radialgleichung nun wie:

$$j_l(kr) = \frac{1}{2} \left(e^{i2\delta_l} h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \right)$$

mit der Phasenverschiebung δ_l . Die auslaufende Welle wird nun beschrieben durch

$$\frac{1}{2} (e^{i2\delta_l} - 1) h_l^{(1)}(kr)$$

Die Streuamplitude zum Drehimpuls l wird durch das t-Matrix-Element t_l ausgedrückt:

$$t_l = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{k}\right) \sin\delta_l e^{i\delta_l}$$

Für die Streuung einer ebenen Welle an einem sphärischen Potential ergibt sich die auslaufende Welle zu

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{2mk}{\hbar^2} \sum_l i^{l+1} (2l+1) t_l P_l(\cos\Theta) h_l^{(1)}(kr)$$

mit den Legendre Polynomen $P_l(\cos\Theta)$ und dem Streuwinkel Θ zwischen \vec{k} und \vec{r} . Für gegebene Phasenverschiebungen δ_l läßt sich die Streuung an den "muffin tin"-Sphären berechnen ohne die Schrödingergleichung im Inneren der Sphären zu lösen. Damit lassen sich in der LEED-Berechnung zwei Fragestellungen, die Errechnung der Phasenverschiebungen und die Berechnung der Streuung am Gitter, voneinander trennen. Man kann die Phasenverschiebungen tabelliert für alle Elemente für verschiedene LEED-Rechnungen verwenden. Und in den LEED-Rechnungen selbst werden lediglich die Wellen in den Zwischenbereichen der "muffin tin"-Sphären bestimmt. Für große Abstände läßt sich die Winkelverteilung der auslaufenden Welle nähern zu

$$f(\Theta) = -4\pi \sum_l (2l+1) t_l P_l(\cos\Theta)$$

Bis jetzt wurde nur elastische Streuung angenommen. Inelastische Effekte können über einen Imaginärteil des Potentials berücksichtigt werden, ohne daß die obigen Formeln abgeändert werden müssen (k wird dabei komplex). Damit wird die auslaufende Welle zusätzlich zur Phasenverschiebung um $e^{i2Re\delta_l}$ mit $e^{i2Im\delta_l}$ gedämpft. Diese genaue Berücksichtigung inelastischer Effekte wird in Praxis nicht gemacht, sondern es werden die Phasenverschiebungen unverändert gelassen und nur die Wellenausbreitung entsprechend modifiziert. Diese Handlungsweise vereinfacht die Rechnungen und ist bezüglich des Ergebnisses unkritisch. Ebenso müßten für die genaue Berechnung alle Phasenverschiebungen für l von null bis unendlich berechnet werden. In der Praxis ist es aber sinnvoll, einen maximalen Drehimpuls, l_{max} , bis zu dem alle Phasenverschiebungen errechnet werden müssen, zu bestimmen. Als Abschätzung gilt $l_{max} \sim kr_i$ mit r_i als Abstand zwischen dem Streuzentrum und dem gestreuten Teilchen. Somit besteht eine direkte Relation zwischen der benötigten Drehimpulsquantenzahlen und den "muffin tin"-Radien. Für die meisten Experimente genügt eine Beschränkung auf l_{max} von 9.

2.1.3 Die Streuung an N Atomen

Die bisherige Betrachtung befaßte sich mit der Streuung an einem einzelnen Atom, jetzt soll die Verbindung zur Oberfläche mit Hilfe der Korringa-Kohn-Rostoker-Näherung (=KKR) [12] [13] und ihrer Adaptierung an die Gegebenheiten bei LEED [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25] [26] [27] [28] geschaffen werden. An einem einzelnen Atom wird die Streuamplitude einer sphärischen Welle durch die t-Matrix beschrieben. Zuerst wird die Streuung an zwei Atomen betrachtet. Die Ausbreitung einer sphärischen Welle mit dem Drehimpuls $L' = (l'm')$ vom Ort \vec{r}_1 zum Ort \vec{r}_2 läßt sich für Punktstreuer in einem konstanten Potential mit einer Green'schen Funktion derart ausdrücken:

$$\bar{G}_{LL'}^{21} = -4\pi i \frac{2m}{\hbar^2} k \sum_{L_1} i^{l'_1} a(L, L', L_1) h_{l'_1}^{(1)}(k|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) Y_{L_1}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$$

Dabei sind für $L_1 = (l_1 m_1)$ alle Werte zugelassen, die mit $L = (lm)$ und $L' = (l'm')$ der Beziehung $|l - l'| \leq l_1 \leq l + l'$ und $m + m' = m_1$ genügen. $a(L, L', L_1)$ sind die Clebsch-Gordan-Koeffizienten, $h_l^{(1)}$ Hankelfunktionen erster Art, Y_L Kugelflächenfunktionen, und \vec{r}_1 und \vec{r}_2 die Orte der Streuzentren. Mit den t-Matrix-Elementen lassen sich nun Streupfade entsprechen beschreiben. Z.B. bedeutet

$$t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1$$

das wie bei der Matrizenmultiplikation von rechts nach links gelesen wird, daß eine einfallende Welle am Atom 1 gestreut wird, sich zu Atom 2 ausbreitet, dort wieder rückgestreut wird, sich in Richtung Atom 1 ausbreitet, usw. Auf diese Weise lassen sich beliebige Streupfade endlicher Länge beschreiben. Da sich der Drehimpuls (lm) bei der Streuung an einem sphärischen Potential nicht ändert, wurde es hier weggelassen.

In einem selbstkonsistenten Formalismus werden die Amplituden aller Streupfade bis zu unendlicher Länge, die bei Atom 1 bzw. 2 enden, aufsummiert zu

$$\begin{aligned} T^1 &= t^1 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 \dots \\ T^2 &= t^2 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 + \dots \end{aligned}$$

Dabei muß das Problem, daß die einfallende Welle am Ort \vec{r}_1 eine andere Phase hat als am Ort \vec{r}_2 , gelöst werden. Dafür muß in die Green'sche Funktion ein Korrekturfaktor eingeführt werden:

$$\overline{G}_{LL'}^{21} = -4\pi i \frac{2m}{\hbar^2} k \sum_{L_1} i^{l_1} a(L, L', L_1) h_{l_1}^{(1)}(k|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) Y_{L_1}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \cdot e^{-i\vec{k}_{in}(\vec{r}_1 - \vec{r}_1)}$$

Die Amplituden T^i lassen sich auch voneinander abhängig kombinieren [17]:

$$T^1 = t^1 + t^1 \overline{G}^{12} T^2 T^2 = t^2 + t^2 \overline{G}^{21} T^1$$

Die erste Zeile bedeutet, daß die Streupfade, welche an Atom 1 enden, einerseits aus der Einmalstreuung t^1 bestehen, andererseits aber auch alle Vielfachstreupfade, die an Atom 2 enden und sich dann zu Atom 1 ausbreiten, beinhalten. Damit erhält man ein System selbstkonsistenter Gleichungen mit der Lösung

$$\begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I & -t^1 \overline{G}^{12} \\ -t^2 \overline{G}^{21} & I \end{bmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} t^1 \\ t^2 \end{pmatrix}$$

mit der Einheitsmatrix I . Dabei ist die Dimension der Matrizen I , G , t und T durch die maximale Anzahl der Phasenverschiebungen $(l_{max} + 1)^2$ gegeben. Die Ausweitung auf N streuende Atome verallgemeinert die Formeln zu:

$$\begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \\ T^3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ T^N \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I & -t^1 \overline{G}^{12} & -t^1 \overline{G}^{13} & \dots & -t^1 \overline{G}^{1N} \\ -t^2 \overline{G}^{21} & I & t^2 \overline{G}^{23} & \dots & t^2 \overline{G}^{2N} \\ -t^3 \overline{G}^{31} & t^3 \overline{G}^{32} & I & \dots & t^3 \overline{G}^{3N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -t^N \overline{G}^{N1} & t^N \overline{G}^{N2} & t^N \overline{G}^{N3} & \dots & I \end{bmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} t^1 \\ t^2 \\ t^3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ t^N \end{pmatrix}$$

Unter Berücksichtigung der Phasendifferenzen lassen sich die einzelnen T^i zur Streuamplitude der auslaufenden Welle aufsummieren:

$$T_{LL'} = \sum_{i=1}^N e^{i(\vec{k}_{in} - \vec{k}_{out})\vec{r}_i} T_{LL'}^i$$

2.1.4 Die Lagenstromatrizen

In Praxis ist die obige Lösung der LEED-Berechnung wegen der großen Anzahl der Atome und der Größe der Matrix nicht durchführbar. Vereinfachungen durch das Ausnutzen

von Symmetrien der Oberfläche können den Rechenaufwand handhabbar machen. Wenn die streuenden Atome ein Bravaisgitter bilden, d.h. wenn alle Positionen der identischen Atome durch $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ beschrieben werden können, lassen sich ihre Streueigenschaften durch denselben Streuoperator t beschreiben [7] [8]. Aufgrund der Periodizität des Gitters besitzen alle Streuer eine identische Umgebung, sodaß auch die Amplituden T^i identisch sind:

$$T^1 = T^2 = T^3 = \dots \equiv \tau$$

Damit reduziert sich das Gleichungssystem für N Atome, die in einem Bravaisgitter angeordnet sind, zu

$$\tau = t + t \left(\sum_n' \overline{G}^{in} \right) \tau$$

wobei n über alle Atome außer Atom i der Summe läuft. Mit einer geeignet umdefinierten Green'schen Funktion, die nun eine Gittersumme enthält (meist nach einem speziellen Formalismus [14] [15] berechnet), kann die Lösung des Vielfachstreuproblems an einem Bravaisgitter durch

$$\tau = (1 - tG_{ii})^{-1} = t(1 - G^{ii}t)^{-1}$$

mit

$$G_{ii} = \sum_n' \overline{G}^{in} = -4\pi i \frac{2m}{\hbar^2} k \times \sum_{L_1} \sum_{\vec{P}}' i^{l_1} a(L, L', L_1) h_{l_1}(k|\vec{p}|) Y_{L_1}(\vec{P}) e^{-\vec{k}_{in}\vec{P}}$$

beschrieben werden. Die Summe läuft über alle Atome am Ort \vec{P} außer für $\vec{P} = 0$. Trotz der unendlichen Anzahl an Atomen haben die Matrizen die relativ kleine Dimension von $(l_{max} + 1)^2$. Die selbstkonsistente Lösung ist unabhängig von der Anzahl der Streuvorkommnisse. Es ist sinnvoll, den Kristall in Lagen von Bravaisgitter parallel zur Oberfläche aufzuteilen. Der obige Formalismus wird für Substratlagen, die sich tiefer im Kristall befinden, und einfache Adsorbatlagen, die auch andere Einheitszellen haben können, angewendet. Letzteres wirkt sich nur auf die Gittersumme aus.

Analog zu der vorhergehenden Argumentation kann die Streuung weiterhin aufgeteilt werden in einen Teil innerhalb des Gitters α mit t^α , bzw. des Gitters β mit t^β , und eine Streuung zwischen den Gittern α und β . Die einzelnen Gitter haben dieselbe Einheitszelle,

können aber unterschiedliche Atome beinhalten. Die Streuung an N Bravaisgittern führt zu der Gleichung

$$\begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \\ T^3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ T^N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & -\tau^1 G^{12} & -\tau^1 G^{13} & \cdot & \cdot & -\tau^1 G^{1N} \\ -\tau^2 G^{21} & I & -\tau^2 G^{23} & \cdot & \cdot & -\tau^2 G^{2N} \\ -\tau^3 G^{31} & -\tau^3 G^{32} & I & \cdot & \cdot & -\tau^3 G^{3N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -\tau^N G^{N1} & -\tau^N G^{N2} & -\tau^N G^{N3} & \cdot & \cdot & I \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \tau^1 \\ \tau^2 \\ \tau^3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \tau^N \end{pmatrix}$$

mit einer wiederum modifizierten Green'schen Funktion:

$$G_{LL'}^{ji} = -4\pi i \frac{2m}{\hbar^2} k \sum_L \sum_{\vec{P}}' i^{l_1} a(L, L', L_1) h_{l_1}^{(1)}(k|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{P}|) \times Y_{L_1}(\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{P}) e^{-i\vec{k}_i(\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{P})}$$

\vec{r}_i und \vec{r}_j sind Atompositionen in den Lagen i und j . \vec{P} läuft über alle Gitterpunkte aller Lagen außer dem Punkt $\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{P} = \vec{0}$. Dabei hängt die Zahl der Gitterlagen N , die berücksichtigt werden müssen, von der Eindringtiefe der Elektronen ab. Alle Lagen von der Oberfläche bis zu einem Vielfachen der freien Weglänge der Elektronen müssen in der Rechnung berücksichtigt werden.

2.1.5 Das Stapeln der Lagen

Für das Stapeln der Lagen ist es günstig, von der Darstellung im Drehimpulsraum zur Darstellung durch ebene Wellen überzugehen. Benötigt wird eine Beziehung zwischen der t-Matrix, welche die Streuamplitude zwischen zwei sphärischen Wellen L und L' darstellt, und der Streuamplitude zwischen zwei ebenen Wellen k_{in} und k_{out} . Die Amplituden der ebenen Wellen $exp(i\vec{k}_g^- \vec{r})$, die von der gesamten Oberfläche gestreut werden, werden dargestellt durch

$$M_{\vec{g}\vec{0}}^{-+} = -\frac{16\pi^2 im}{Ak_{\vec{g}z} \hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_g^-) T_{LL'} Y_{L'}^*(\vec{k}_0)$$

\vec{k}_0 ist dabei der einfallende Strahl, \vec{k}_g^- die ausfallenden Strahlen und A die Fläche der zwei-dimensionalen Einheitszelle. $T_{LL'}$ wird aus der Streuung an den N Bravaisgittern errechnet. So erhält man Reflexions- und Transmissionsmatrizen:

$$r^{+-} = M^{+-}, \quad r^{-+} = M^{-+}, \quad t^{++} = M^{++} \quad \text{und} \quad t^{--} = M^{--}$$

Die Vorzeichen geben von rechts nach links gelesen die Richtung der Reflexion bzw. Transmission an. Die Richtung der einfallenden Welle ist positiv.

Die "Layer-Doubling"-Methode nach [7]

Für zwei nebeneinanderliegende Lagen A und B und den Propagator der ebenen Welle zwischen den Lagen A und B

$$P_{\vec{g}}^{\pm} = e^{\pm i \vec{k}_{\vec{g}} \cdot \vec{r}_{BA}}$$

mit \vec{r}_{BA} als Verbindungsvektor zwischen Lage A und B gelten nun folgende Reflexions- und Transmissionsmatrizen:

$$\begin{aligned} R^{-+} &= r_A^{-+} + t_A^{-+} P^{-} r_B^{-+} P^{+} (I - r_A^{+-} P^{-} r_B^{-+} P^{+})^{-1} t_A^{++} \\ T^{++} &= t_B^{++} P^{+} (I - r_A^{+-} P^{-} r_B^{-+} P^{+})^{-1} t_A^{++} \\ R^{+-} &= r_B^{+-} + t_B^{+-} P^{+} r_A^{+-} P^{-} (I - r_B^{-+} P^{+} r_A^{+-} P^{-})^{-1} t_B^{-+} \\ T^{--} &= t_A^{-+} P^{-} (I - r_B^{-+} P^{+} r_A^{+-} P^{-})^{-1} t_B^{-+} \end{aligned}$$

I ist dabei die Einheitsmatrix. Für mehr als zwei Lagen gibt es keine dazu äquivalenten Formeln, aber man kann die einzelnen Lagen schrittweise, jeweils nach obigen Formeln, zu wachsenden Stapeln entsprechend Abbildung 2.1 addieren. Bei der Stapelung identischer Lagen, wie es bei vielen reinen Oberflächen oder den Substratlagen vorkommt, erweist sich diese Methode als äußerst effektiv. Mit n Iterationsschritten läßt sich ein aus 2^n Lagen bestehender Kristall berechnen. Drei Iterationsschritte genügen also, um eine aus 8 Lagen bestehende Kristallschicht zu erzeugen. Die Zahl der nötigen Iterationsschritte ist von der freien Weglänge der Elektronen abhängig. Die Reflexionsmatrix für Metalle konvergiert üblicherweise ab ca. zehn Lagen aufgrund der endlichen freien Weglänge. Andere, vom Festkörper verschiedene Lagen, wie sie z.B. Adsorbatschichten darstellen, lassen sich am Ende auf die gleiche Weise hinzufügen.

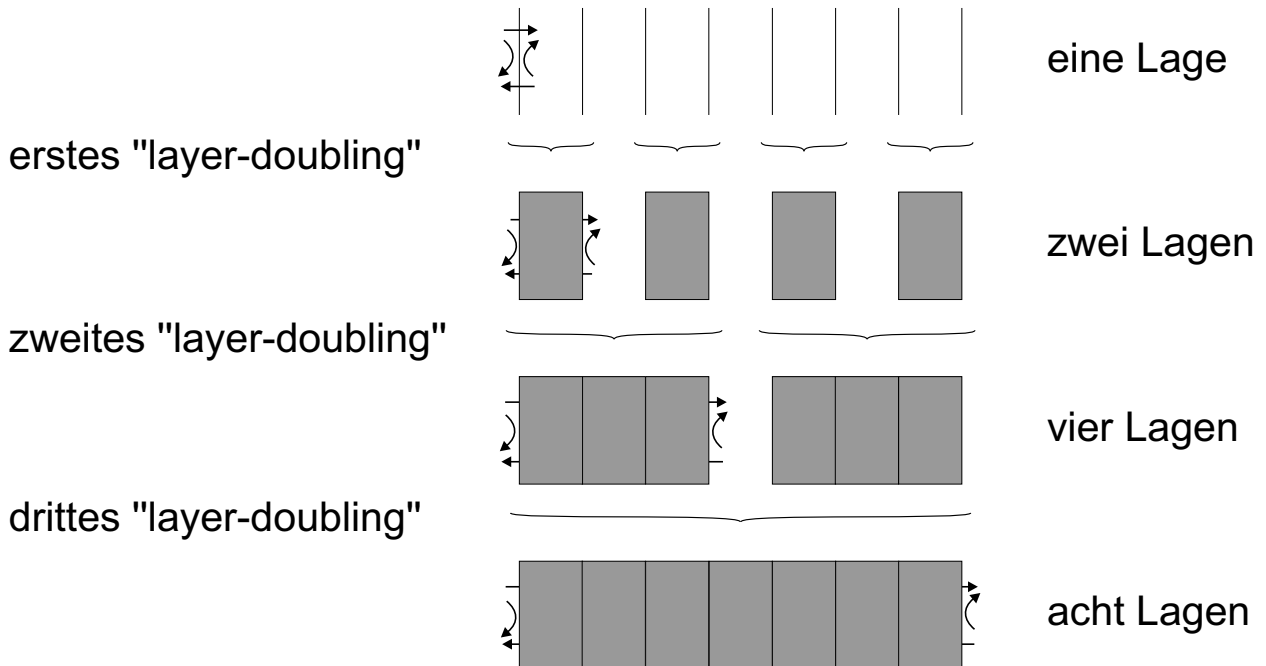


Abbildung 2.1: Schema der von Pendry [7] entwickelten "Layer-Doubling"-Methode nach [6].

Die "Renormalized-Forward-Scattering(= RFS)"-Methode nach [7]

Die von Pendry entwickelte "Renormalized-Forward-Scattering(= RFS)"-Methode besteht darin, die Transmission durch eine Lage nicht mit ungestreuten ebenen Wellen sondern mit durch Vorwärtsstreuung modifizierten Wellen zu beschreiben. Die Reflexion jeder einzelnen Lage wird dabei als klein angenommen, die Gesamtrefektivität der Oberfläche läßt sich dann nach der Zahl der einzelnen Reflexionen entwickeln. Die niedrigste Ordnung enthält alle Streupfade, in denen bei beliebig oft auftretender Transmission einmal Reflexion auftritt. Die nächste Ordnung beschreibt alle Streupfade mit dreimaliger Reflexion und beliebig oft auftretender Transmission, die dritte Ordnung mit fünfmaliger Reflexion usw. entsprechend Abbildung 2.2. Der Streupfad niedrigster Ordnung entsteht, indem man alle ebenen Wellen, die vom einfallenden Strahl erzeugt werden, von Lage zu Lage im Kristall verfolgt, bis sie durch inelastische Effekte ausgelöscht sind. An diesem tiefsten Punkt kehrt man um und sammelt alle einmal reflektierten Anteile ein. Die erste Ordnung besteht aus allen einmal reflektierten Anteilen, die an der obersten Lage transmittiert werden. Die nächste Ordnung entsteht auf die selbe Art durch die dreimal reflektierten Anteile (siehe Abbildung 2.2). Die Amplituden der einzelnen Ordnungen werden nun aufsummiert bis Konvergenz erreicht wird.

Die Amplitude der ebenen Welle im Zwischenraum i wird iterativ berechnet. Das Ein-

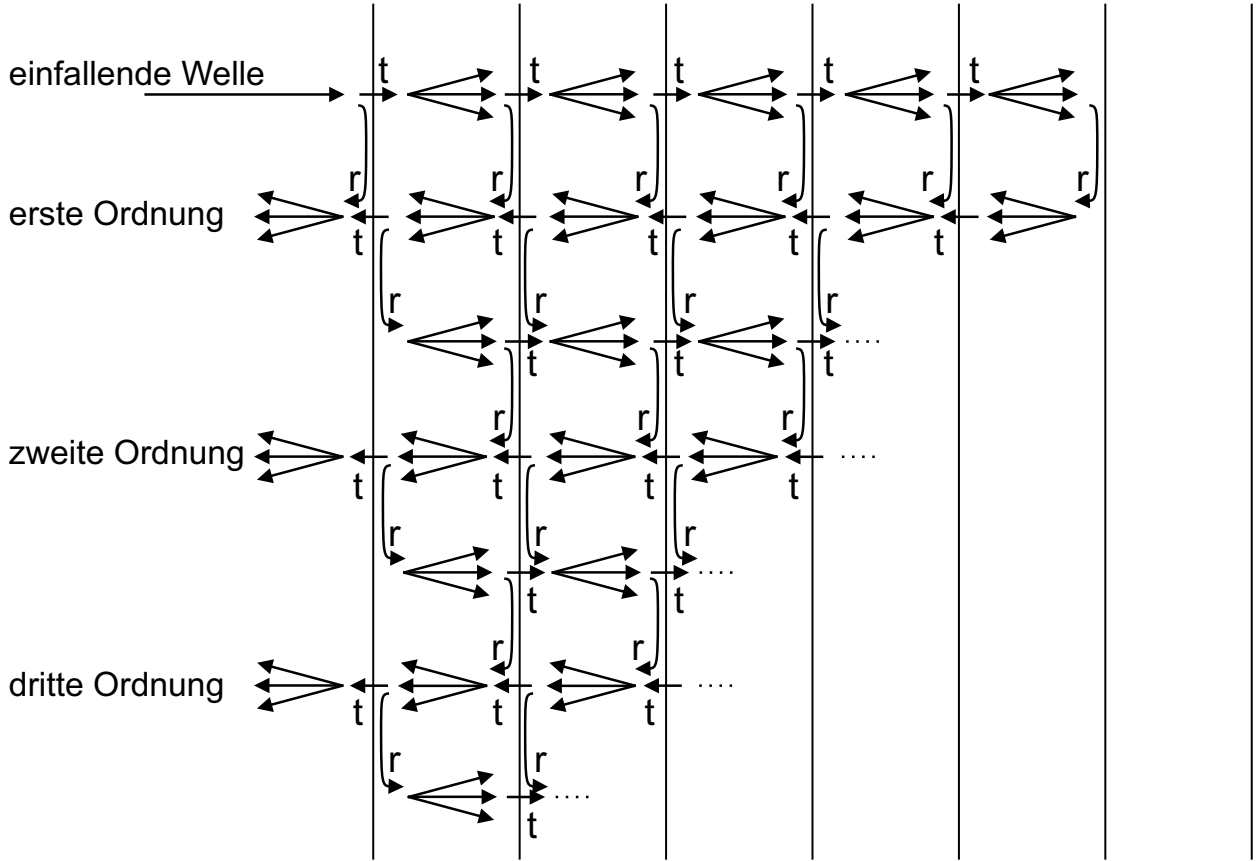


Abbildung 2.2: Schema der von Pendry [7] entwickelten "Renormalized-Forward-Scattering"-Methode nach [6].

dringen in den Kristall wird durch

$$a_{(i)\vec{g}}^{new} = \sum_{\vec{g}'} (t_{\vec{g}\vec{g}'}^{++} P_{\vec{g}'}^{+(i-1)} a_{(i-1)\vec{g}'} + r_{\vec{g}\vec{g}'}^{+-} P_{\vec{g}'}^{- (i)} a_{(i)\vec{g}'})$$

beschrieben, die Emission durch

$$a_{(i)\vec{g}}^{new} = \sum_{\vec{g}'} (t_{\vec{g}\vec{g}'}^{--} P_{\vec{g}'}^{-(i+1)} a_{(i+1)\vec{g}'} + r_{\vec{g}\vec{g}'}^{-+} P_{\vec{g}'}^{+(i)} a_{(i)\vec{g}'})$$

Dabei sind die $P_{\vec{g}'}^{\pm(i+1)}$ die Propagatoren zwischen Referenzpunkten der benachbarten Lagen und die Amplitude $a_{(i)\vec{g}}^{new}$ überschreibt jeweils $a_{(i)\vec{g}}$. Die oberste Lage, an der das innere Potential und die Dämpfung beginnen, wird mit $i = 1$ beschrieben. Damit erhält man als Startwert für die Iteration

$$a_{(i)\vec{g}} = 0 \quad \text{für alle } i, \vec{g} \quad \text{außer } a_{(1)\vec{0}} = 1$$

Konvergenz erhält man üblicherweise mit 12 bis 15 Lagen und drei oder vier Ordnungen der Iteration. Diese Methode benötigt im Vergleich zur Erzeugung von Lagenstreumatrizen relativ wenig Rechenzeit, konvergiert aber schlecht im Falle starker Vielfachstreuung, d.h. großer Reflektivität zwischen den benachbarten Lagen. Dies ist gerade bei geringer Energie ($E \sim 10$ eV) der Fall, da dort die Dämpfung gering ist und die freien Weglängen groß sind. Auch geringe Lagenabstände (< 1 Å) bereiten Schwierigkeiten. In diesen Fällen sind die Ergebnisse der "Layer-Doubling"-Methode vertrauenswürdiger.

2.1.6 Die nichtgeometrischen Parameter

Die Berechnung der LEED-Intensitäten der Strukturanalyse beinhaltet neben den geometrischen Parametern, der Atomanordnung, auch nichtgeometrische Parameter. Diese spielen jedoch im Allgemeinen bei der Suche nach der richtigen Struktur eine eher untergeordnete Rolle. Ihre Auswirkungen werden hier daher nur kurz angedeutet.

Einer dieser nichtgeometrischen Parameter ist die Eindringtiefe der Elektronen, λ , d.h. die Dämpfung der elastisch gestreuten Welle. Diese ist maßgeblich verantwortlich für die Oberflächenempfindlichkeit der Streuung langsamer Elektronen und unabdingbar für die Konvergenz der Algorithmen. Die Eindringtiefe wird definiert durch den exponentiellen Abfall der Intensität der Elektronenwelle über die Strecke r im Kristall:

$$I(l) = I(0) \cdot e^{-\frac{r}{\lambda}}$$

In typischen Energiebereichen der LEED-Streuung ist λ von der Energie abhängig entsprechend [29] [30]

$$\lambda \sim \left(\frac{E}{E_0} \right)^x$$

mit $x \sim 0.3$. Als Abschätzung für die Eindringtiefe bei 50 eV kann ein Wert von $\lambda \sim 5$ Å angesehen werden, bei 500 eV ein Wert von 10 Å. In der Darstellung ebener Wellen wird die Dämpfung durch eine imaginäre Komponente des Wellenvektors beschrieben:

$$\Psi = A_0 \cdot e^{i(\vec{k}\vec{r} + i\vec{k}_i|\vec{r}|)}$$

mit $\vec{k}_i = \frac{1}{2\lambda}$. Diese Darstellung ist äquivalent zu einem komplexen optischen Potential $V_0 = V_{0r} + iV_{0i}$, welches ein Parameter der Strukturanalyse ist. Der Wert von V_{0i} liegt üblicherweise bei 4 - 5 eV. Dies entspricht bei einer Elektronenenergie von 150 eV einer Eindringtiefe von

ca. 6 Å. Daher sind die beobachteten Intensitäten bei LEED nahezu ausschließlich durch die Oberflächengeometrie bestimmt.

Ein in der bisherigen Diskussion der Streuamplituden unberücksichtigter Effekt ist die Schwingung der Atome um ihre Gitterposition aufgrund der Proben temperatur und ihrer Nullpunktsenergie. Letztere wirkt sich vor allem bei dem in dieser Arbeit untersuchten Wasserstoff aus. Durch die Bewegung der Atome werden die kohärenten Streuamplituden abgeschwächt. Bei der Röntgenbeugung z.B. wird durch die temperaturbedingte strukturelle Unordnung die Phasenbeziehung für konstruktive Interferenz gestört. Damit wird die Intensität jedes reflektierten Strahls im Mittel um den Debye-Waller-Faktor gedämpft. Dieses einfache Bild kann auf die Vielfachstreuung bei LEED nicht übertragen werden, da das Wellenfeld von der Position der benachbarten und ebenfalls um die Gitterposition sich bewegenden Atome abhängt. Man darf also das Wellenfeld nicht erst am Ende zeitlich mitteln, sondern muß es jeweils, wenn es das nächste streuende Atom erreicht, mitteln. Unter der Annahme, daß die Amplitude bei jedem Streuprozess um e^{-M} verringert wird, die Streuprozesse unabhängig und die Schwingungen isotrop sind, bekommt man [31] [32] [33] temperaturabhängige Phasenverschiebungen $\delta_l(T)$. Als Mittelwert $\langle (\Delta\vec{r})^2 \rangle$ wird das geometrische Mittel aus Hochtemperatur- und Tieftemperaturnäherung verwendet:

$$\langle (\Delta\vec{r})^2 \rangle = \sqrt{\langle (\Delta\vec{r})^2 \rangle_{T=0}^2 + \langle (\Delta\vec{r})^2 \rangle_{T \rightarrow \infty}^2}$$

Dabei liefert das Debye-Modell die Grenzwerte:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta\vec{r})^2 \rangle_{T \gg \Theta_D} &= \frac{9\hbar^2 T}{mk_B \Theta_D^2} \\ \langle (\Delta\vec{r})^2 \rangle_{T \ll \Theta_D} &= \frac{9\hbar^2}{mk_B \Theta_D^2} \left(1.642 \cdot \frac{T^2}{\Theta_D^2} + \frac{1}{4} \right) \end{aligned}$$

2.1.7 Grundlagen der TENSOR-LEED-Näherung

Dieses Näherungsverfahren [34] [35] [36] [37] [38] ist ein störungstheoretischer Ansatz für die Berechnung der IV-Kurven, also der Abhängigkeit der Intensität des LEED-Reflexmusters von der Energie der einfallenden Elektronen. Für eine Referenzstruktur wird dabei das zugehörige Wellenfeld exakt berechnet. Dann werden für kleine Auslenkungen der Atome aus der Ruhelage dieser Referenzstruktur, der sogenannten Teststruktur, die Veränderungen des

Wellenfeldes und damit die veränderten IV-Kurven mit Störungstheorie erster Ordnung errechnet. Die Amplituden der gestreuten ebenen Wellen der Referenzstruktur werden durch

$$A_{\vec{g}}^- = \langle Z_0, \vec{k}_{\parallel} + \vec{g} | G^+ | \epsilon(\vec{k}_{\parallel}) \rangle$$

mit dem Propagator G^+ in Form einer Green'schen Funktion für die Oberfläche dargestellt. Diese Green'sche Funktion läßt sich durch eine Born-Entwicklung beschreiben:

$$G^+ = G_0^+ + \sum_j G_0^+ t t_j G_0^+ + \sum_{ij} G_0^+ t t_i G_0^+ t t_j G_0^+ + \dots$$

mit der Green'schen Funktion im freien Raum G_0^+ . Die Intensität des reflektierten LEED-Strahls \vec{g} beträgt

$$I_{\vec{g}} = \frac{k_{gz}^-}{k_z^+} |A_{\vec{g}}^-|^2$$

Analog zur Referenzstruktur lassen sich die Amplituden der Teststruktur darstellen als

$$\tilde{A}_{\vec{g}'}^- = \langle Z_0, \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}' | \tilde{G}^+ | \epsilon(\vec{k}_{\parallel}) \rangle$$

\tilde{G}^+ wird nach der Green'schen Funktion der Referenzstruktur entwickelt zu

$$\tilde{G}^+ = G^+ + \sum_j G^+ \delta t_j G^+ + \sum_{ij} G^+ \delta t_i G^+ \delta t_j G^+ + \dots$$

Dabei beschreibt δt_j die Veränderung der Streumatrix für das j-te Atom, t_j , das in der Teststruktur um $\delta \vec{r}_j$ aus seiner Position im Vergleich zur Referenzstruktur verschoben wurde. Nun wird als wichtigste Näherung des TENSOR-LEED-Formalismus angenommen, daß kleine Verschiebungen um $\delta \vec{r}_j$ die Streumatrix ebenfalls nur wenig verändern, und damit die Entwicklung nach dem ersten nichtkonstanten Term abgebrochen werden kann:

$$\tilde{G}^+ = G^+ + \sum_j G^+ \delta t_j G^+$$

Die Amplituden der an der Teststruktur gestreuten ebenen Wellen ändern sich somit um

$$\delta \tilde{A}_{\vec{g}'}^- = \sum_j \langle Z_0, \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}' | G^+ \delta t_j G^+ | \epsilon(\vec{k}_{\parallel}) \rangle$$

und die Intensität des reflektierten LEED-Strahls \vec{g} dieser Teststruktur beträgt

$$I_{\vec{g}} = \frac{k_{gz}^-}{k_z^+} |A_g^- + \delta \tilde{A}_{\vec{g}'}^-|^2$$

Für die Einbindung in die TENSOR-LEED-Programme wird die Änderung der Amplitude der gestreuten Welle in der Drehimpulsdarstellung mit Kugelflächenfunktionen verwendet:

$$\delta \tilde{A}_{\vec{g}'}^- = \frac{1}{N_r} \sum_{j;lm,l'm'} F_{j;lm,l'm'} S_{j;lm,l'm'} - \frac{F_{j;00;00}}{4\pi}$$

mit dem Normierungsfaktor N_r , der der Zahl der Atome der Teststruktur entspricht. Der Formfaktor $F_{j;lm,l'm'}$ und die partiellen Formfaktoren $f_{j;lm,l'm'}^-$ und $f_{j;lm,l'm'}^+$ werden beschrieben durch:

$$\begin{aligned} F_{j;lm,l'm'} &= \frac{1}{2i\Omega\kappa k_{gz}^+} \sum_{l''m''} f_{j;lm,l''m''}^- (-1)^{(m''+l'')} t_{j;l''} f_{j;l''m''m''}^+ \\ f_{j;lm,l''m''}^- &= \sum_{j;l''m''} i^{l''} a_{l''m'',lm,l''-m'} A_{j;l''-m''}(\vec{k}_{\parallel} - \vec{g}) \\ f_{j;lm,l''m''}^+ &= \sum_{j;l''m''} i^{l''} a_{lm,l''m'',l''-m'} A_{j;l''-m''}(\vec{k}_{\parallel}) \end{aligned}$$

$a_{lm,l''m'',l''-m''}$ sind die Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Für den Strukturfaktor gilt

$$S_{j;lm,l'm'} = i^{(l+l')} j_l(\kappa|\delta\vec{r}_j)| Y_{l-m}(\delta\vec{r}_j) j_{l'}(\kappa|\delta\vec{r}_j) Y_{l'-m'}(\delta\vec{r}_j) e^{i\vec{g}\vec{r}_j}$$

Der Strukturfaktor S_j ist nur von $\delta\vec{r}_j$ und der Energie abhängig, nicht aber von der Referenzstruktur. Der Tensor F_j dagegen hängt nur von den Streueigenschaften der Referenzstruktur ab, nicht aber von der Teststruktur. Diese Separation ermöglicht es der TENSOR-LEED-Strukturanalyse in zwei Teilen vorzugehen: Zuerst wird die voll dynamische Berechnung der Referenzstruktur durchgeführt. Man erhält somit den Tensor F_j und speichert ihn für den zweiten Teil der Analyse. In diesem zweiten Teil wird der Strukturfaktor S_j aus den Teststrukturen bestimmt und die zugehörigen IV-Kurven erzeugt, welche an die gemessenen angepaßt werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Untersuchung relativ vieler Teststrukturen in vergleichsweise kurzer Zeit. Die maximalen Auslenkungen aus der Referenzstruktur, die für die Gültigkeit der TENSOR-LEED-Näherung erlaubt sind, betragen etwa 0.4 Å. Daher ist es nötig, im Rahmen der Strukturanalyse die Referenzstruktur so lange an die errechneten Auslenkungen anzupassen, bis die resultierenden Auslenkungen klein gegen 0.4 Å sind.

2.2 Rastertunnelmikroskopie

Wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits erwähnt lassen sich mit dem Rastertunnelmikroskop (= STM) mit guter räumlicher Auflösung lokale Eigenschaften von leitenden und halbleitenden Oberflächen untersuchen. Atomare Strukturen und Prozesse auf Festkörperoberflächen sind somit direkt der Beobachtung zugänglich. Man erhält ein lokales Bild der Probenoberfläche mit Stufen, Defekten, Domänengrenzen, Verunreinigungen usw. Erstmals gelang dies mit Hilfe eines STM durch Binnig und Rohrer im Jahre 1983 [39] [40] [41] [42] [43]. Davon abgeleitet entstanden als wichtigste Beispiele das Kraftmikroskop (Atomic Force Microscope = AFM) [44] [45] und das Rasternahfeldoptische Mikroskop (Scanning Near-field Optical Microscope = SNOM) [46] [47]. Der große Vorteil der rastermikroskopischen Techniken liegt einerseits in der Möglichkeit der in-situ Beobachtung von Prozessen wie Adsorption, Diffusion auf atomarer Skala (siehe Kapitel 4.1.1 und [48] [49]), andererseits in der Untersuchung von lokalen Eigenschaften der Oberfläche. In dieser Arbeit sind das z.B. die Oberflächenverspannungen, welche lokal die Bindungsenergie für Adsorbate beeinflussen (siehe Kapitel 4.3).

In einem kurzen Abriß der Theorie soll lediglich der theoretische Standardansatz der Rastertunnelmikroskopie, soweit wie er für das Verständnis der STM-Bilder in dieser Arbeit nötig ist, skizziert werden. Die physikalische Basis der Rastertunnelmikroskopie bildet der quantenmechanische Tunneleffekt, der zwischen der leitenden oder halbleitenden Probe und der metallischen STM-Spitze stattfindet. Ein Vakuum trennt Probe und Spitze. In der klassischen Vorstellung bildet das Vakuum einen verbotenen Bereich, die Potentialbarriere. Im quantenmechanischen Bild der Wellenfunktionen reichen diese beidseitig ins Vakuum hinein, sodaß es bei einer genügend großen Annäherung der Spitze an die Probe zu einem Überlapp der Wellenfunktionen im klassisch verbotenen Bereich kommen kann. Die Elektronen können die Barriere, die das Vakuum darstellt, durchdringen, d.h. ein Tunnelstrom fließt. Der zum Tunneln benötigte Überlapp der Wellenfunktionen im Bereich der Barriere ist nur auf Längen von einigen Å von Bedeutung. Typischerweise ändert sich der Tunnelstrom um eine Zehnerpotenz bei einer Abstandsänderung der Spitze zur Probe von 1 Å. Darum tragen nur die Bereiche zwischen dem äußerstem Ende der STM-Spitze und einem kleinen Probenteil unter der Spitze nennenswert zum Tunnelstrom bei. Andererseits verlangt diese starke Abstandsabhängigkeit äußerste Genauigkeit bei der z-Positionierung und eine gute Schwingungsdämpfung des Systems, um den Tunnelstrom stabil halten zu können. Daraus

ergibt sich auch die Erklärung, warum das Vakuumtunneln schon lange verstanden wurde, der exponentielle Abfall des Tunnelstroms aber erst mit der kontrollierten Spitzenbewegung durch Piezomotoren nachgewiesen werden konnte.

2.2.1 Eindimensionale Betrachtung

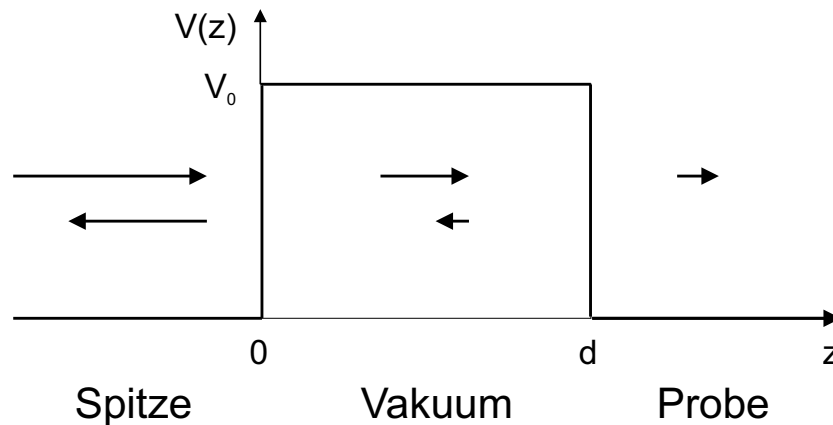


Abbildung 2.3: Modellpotential des eindimensionalen Tunneleffekts: Der Durchgang durch einen rechteckigen Potentialwall der Höhe V_0 und der Länge d .

Ein einfaches quantenmechanisches Modell, der eindimensionale Durchgang durch eine rechteckige Potentialbarriere, beschreibt das Tunnelphänomen im Wesentlichen (Abbildung 2.3). Im Unterschied zum klassischen Fall, in dem das Elektron mit einer Energie $\varepsilon < V_0$ auf die Barriere trifft ohne sie zu durchdringen, spaltet sich in der Quantenmechanik das einfallende Wellenpaket in einen reflektierten und einen transmittierten Anteil auf. Es wird für alle Elektronenenergien ε zwischen 0 und der Höhe der Potentialbarriere V_0 für das transmittierte Wellenpaket eine Intensität, die größer als 0 ist, beobachtet. Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\psi'' + (\varepsilon - V(z))\psi = 0$$

liefert den Transmissionskoeffizienten T , der den Anteil der getunnelten Elektronen von der Gesamtzahl der einfallenden angibt mit

$$T = |t|^2 = \begin{cases} \frac{4\varepsilon(\varepsilon - V_0)}{4\varepsilon(\varepsilon - V_0) + V_0^2 \sin^2 kd} & : \varepsilon > V_0 \\ \frac{4\varepsilon(V_0 - \varepsilon)}{4\varepsilon(V_0 - \varepsilon) + V_0^2 \sinh^2 \kappa d} & : \varepsilon < V_0 \end{cases}$$

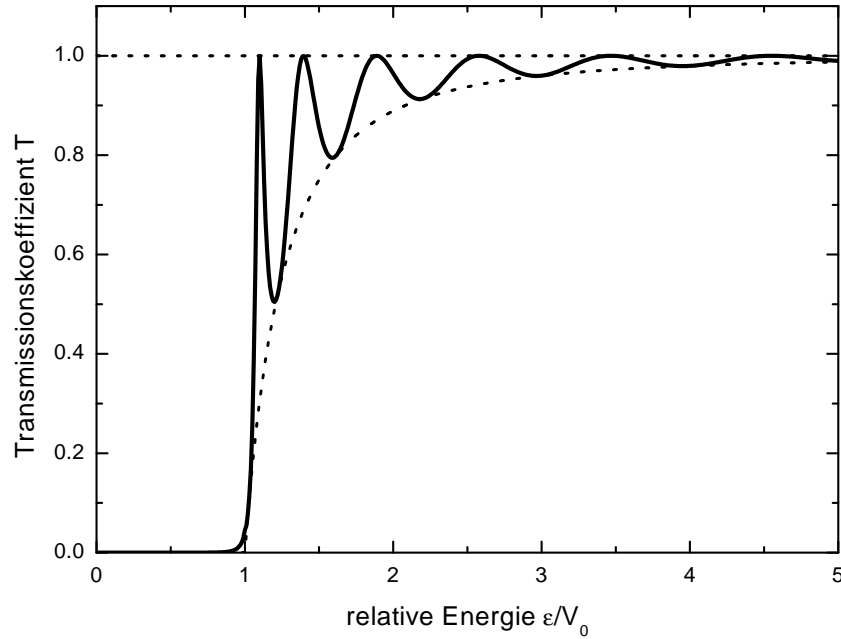


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten T von der Energie ε des einfallenden Elektrons im eindimensionalen Tunneleffekt.

Abbildung 2.4 zeigt den Transmissionskoeffizienten T als Funktion der Energie des einfallenden Elektrons. Der Tunneleffekt ist umso stärker ausgeprägt, je flacher und schmaler die Barriere ist. Abbildung 2.5 zeigt die Wellenfunktion eines von der Probe in die Spitze tunnelnden Elektrons nach [50]. Mit dem Vakuumniveau als Referenz beträgt die Fermienergie $E_F = -\phi$. Die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe wurden zur Vereinfachung gleich gesetzt. So kann nur unter angelegter Biasspannung, V_{Bias} , ein Netto-Tunnelstrom fließen. (Typische Werte für die Austrittsarbeit bei Metallen sind 4 - 6 eV.)

2.2.2 Dreidimensionale Erweiterung

In der dreidimensionalen Erweiterung des Tunnelns durch einen Potentialwall wird die Energie des Elektrons in eine Komponente parallel zur Oberfläche und eine Komponente senkrecht dazu aufgeteilt. Für eine Bewegung des Elektrons parallel zur Oberfläche verringert sich bei gleicher Energie die Impulskomponente senkrecht dazu, welche zum Tunneln beiträgt. Je größer die senkrechte Impulskomponente, k_z , desto besser kann die Potentialbarriere durchdrungen werden. Dies führt bei großen Spitzen-Proben-Abständen dazu, daß hauptsächlich Zustände nahe des Γ -Punktes der Oberflächenbrillouinzone, also mit geringem k_{xy} , zum Tunnelstrom beitragen. Damit werden nur Informationen über die großräumige Topographie wie

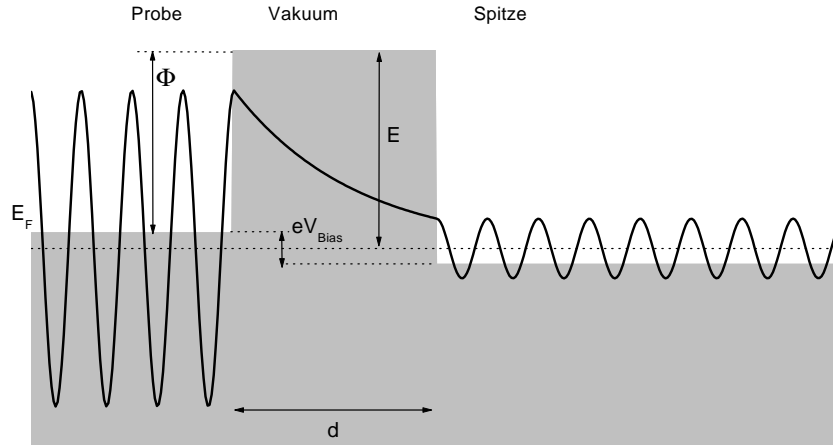


Abbildung 2.5: Der Verlauf der Wellenfunktion des tunnelnden Elektrons im Eindimensionalen Tunneleffekt.

z.B. Stufen, Facetten, usw. gegeben. Der Anteil der beitragenden Zustände mit nennenswerter lateraler Impulskomponente, k_{xy} , welche Information über atomare Anordnung in einer Größe von $l \sim \frac{1}{k_{xy}}$ tragen, ist bei großen Spitzen-Proben-Abständen sehr gering.

Die Abbildung 2.6 zeigt schematisch das Energiediagramm für den Tunneleffekt zwischen zwei Metallen im Abstand d . Die Metalle sind durch ihre Zustandsdichte, $D(E)$, ihre Fermi-niveaus, E_F , und die Austrittsarbeit, ϕ , gekennzeichnet. Die besetzten Zustände unter dem Fermi-niveau sind grau dargestellt. Die Elektronen tunneln aus dem Bereich zwischen dem Fermi-niveau des Metall 1 und $E_F - V_{Bias}$ in unbesetzte Zustände des Metall 2 (in Abbildung 2.6 durch Pfeile von links nach rechts dargestellt). Die Fermi-niveaus bzw. Vakuumniveaus sind um die angelegte Biasspannung, V_{Bias} , gegeneinander verschoben.

2.2.3 Weiterentwicklung der Theorie

Das Problem der Theorie der Rastertunnelmikroskopie besteht in der Bestimmung des Tunnelstroms, $I(\vec{r}, V_{Bias})$, als Funktion des Ortes der Spitze \vec{r} und der angelegten Tunnelspannung, V_{Bias} . Im Experiment werden zwei vereinfachende Spezialfälle angewendet. Einerseits die Variation von V_{Bias} an einem Punkt der Probenoberfläche, d.h. es wird Spektroskopie betrieben. Der andere Fall ist das Scannen der Probenoberfläche bei festgelegter Biasspannung, V_{Bias} . Damit wird u. a. die Topographie der Probe erfaßt. Tersoff und Hamann [51] [52] [53] [54] [55] entwickelten eine STM-Theorie, die Aussagen zum Tunnelstrom I und zur atomaren Auflösung machen kann. Sie machten die Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen

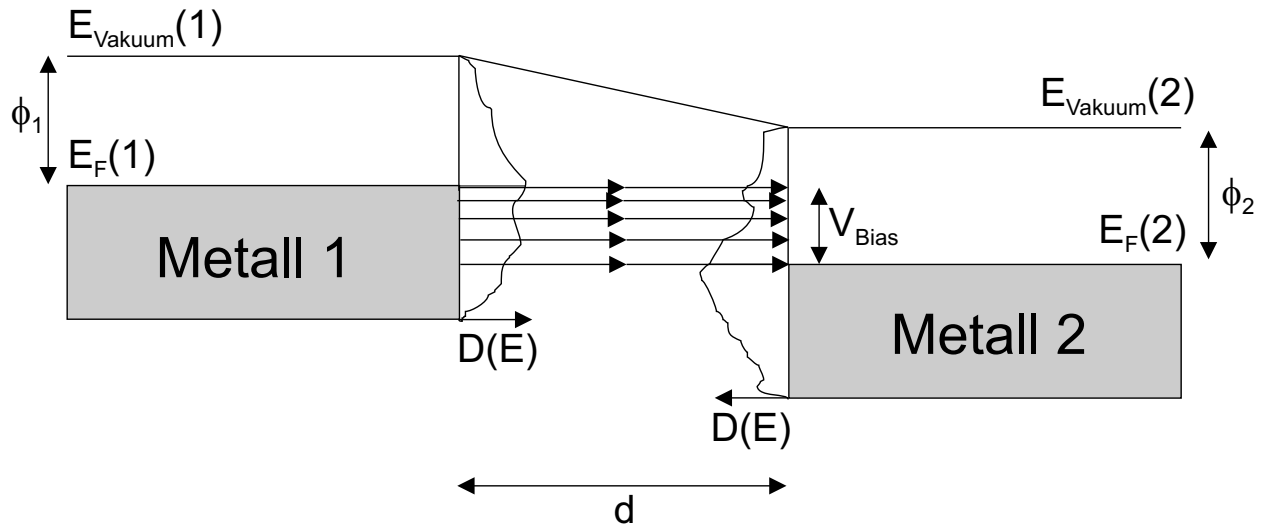


Abbildung 2.6: Energiediagramm des Tunneleffekts zwischen zwei Metallen. Die Elektronen tunneln durch eine Barriere der Dicke d aus den besetzten, grau dargestellten, Zuständen unter dem Fermi-niveaus $E_F(1)$ des Metall 1 in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus $E_F(2)$ des zweiten Metalls. $D(E)$ bezeichnet die Zustandsdichte, E_{Vakuum} die Vakuumniveaus und ϕ die Austrittsarbeit. (nach [1])

Probe und Spitze klein ist, wenn der Abstand, d , groß gegenüber der Gitterkonstante und V_{Bias} klein gegenüber der Austrittsarbeit, ϕ , ist. Damit lässt sich das Problem im Rahmen einer Störungstheorie erster Ordnung annähern. Die Theorie von Tersoff und Hamann basiert darauf, den Transfer-Hamiltonian-Formalismus von Bardeen [58] auf die Tunnelstrecke anzuwenden. Die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit zwischen Spitze und Probe wird durch Überlapp der ungestörten Spitzenwellenfunktionen, Ψ_ν , und der Probenwellenfunktionen, Ψ_μ , ermittelt. Die Tunnelspitze wird mathematisch als eine punktförmige Stromquelle angesehen. In erster Ordnung wird der aus der angelegten Tunnelspannung, V_{Bias} , resultierende Nettostrom, I , beschrieben durch:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \cdot \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu) \cdot [1 - f(E_\nu + eV_{\text{Bias}})] \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\mu - E_\nu)$$

f ist dabei die Fermifunktion, $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den Zuständen Ψ_μ der Probe und Ψ_ν der Spitze. E_μ und E_ν sind die Energien der ungestörten Zustände Ψ_μ und Ψ_ν und die δ -Funktion gewährleistet die Energieerhaltung. Die Gleichung entspricht zwar formal der üblichen Störungsrechnung, in diesem Fall wird aber eine Kopplung zwischen zwei Systemen mit verschiedenen Basissätzen vorgenommen. Das Problem der Tunnelstromberechnung

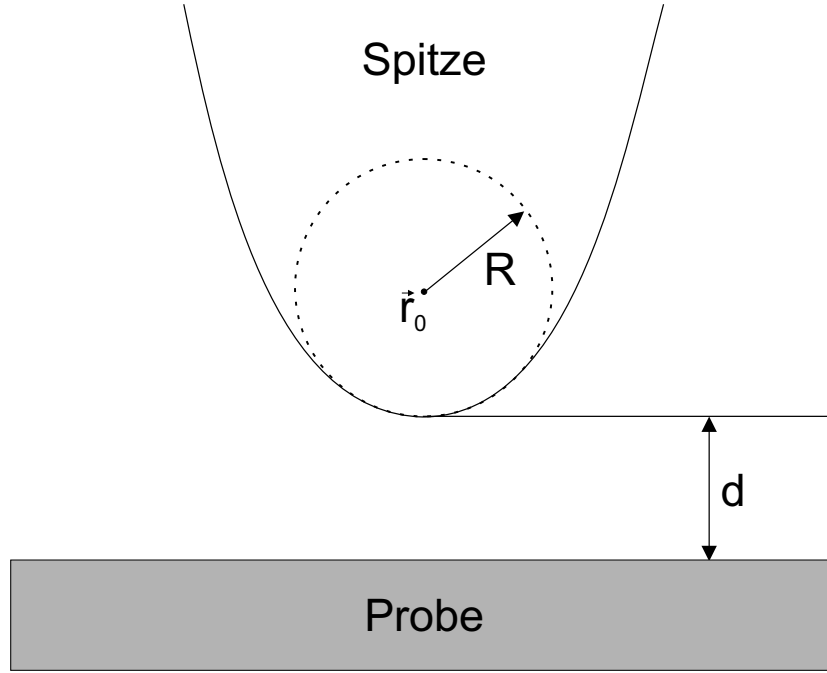


Abbildung 2.7: Modellgeometrie der Spitze als sphärischer Potentialwall mit Radius R in Probennähe.

ist die Auswertung des Matrixelements $M_{\mu\nu}$. Hierzu wird die Probenwellenfunktion nach reziproken Gittervektoren, \vec{G} , entwickelt. Als Näherung der unbekannten Spitzenstruktur wird in Probennähe ein sphärischer Potentialwall mit Radius R am Ort \vec{r}_0 angenommen (siehe Abbildung 2.7). In der s-Wellennäherung wird dann die Spitzenkugelwelle auf der Probenoberfläche nach reziproken Gittervektoren, \vec{G} , entwickelt. Im Grenzfall tiefer Temperaturen und kleiner Tunnelspannungen, V_{Bias} , bekommt man die Abhängigkeit des Tunnelstroms

$$I \sim V_{Bias} \cdot e^{2kR} \cdot \rho(\vec{r}_0, E_f)$$

mit $k = \sqrt{2m\phi}/\hbar$ als reziproke Dämpfungslänge der Wellenfunktion ins Vakuum und der lokale Oberflächenzustandsdichte (= LDOS) am Ort \vec{r}_0 des Krümmungsmittelpunktes der Spitze

$$\rho(\vec{r}_0, E) = \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_{\nu} - E)$$

Der Tunnelstrom, I , ist also proportional der LDOS bei der Fermienergie am Ort \vec{r}_0 . Im (in dieser Arbeit verwendeten) "constant current"-Modus folgt die Spitze den Konturlinien konstanter lokaler Oberflächenzustandsdichte. Durch Einsetzen von

$$|\Psi_\nu(\vec{r}_0)| \sim e^{-2k(R+d)}$$

bekommt man die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms zwischen Spitze und Probe

$$I \sim e^{-2kd}$$

Die im STM-Experiment beobachtete äußerst hohe Sensitivität auf geringfügigste Korruptionen, wie sie z.B. atomar glatte Oberflächen darstellen, ist auf diese exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitzen-Proben-Abstand zurückzuführen. Die zweite Aussage der Gleichung ist, daß der Tunnelstrom bei festem Abstand d exponentiell mit zunehmender Barrierenhöhe ϕ abnimmt (bei verschiedenen Materialien von Spitze und Probe wird ϕ gemittelt).

Es stellt sich nun die Frage, ob die oben angenommenen Näherungen für die Bilder dieser Arbeit zutreffend sind. Die reale Spitzegeometrie, die i.a. nicht monoatomar spitz verläuft, führt zu Unterschieden zwischen Experiment und Theorie. Hier ist aber das exponentielle Abstandsverhalten des Tunnelstroms hilfreich, sodaß dadurch hauptsächlich Beiträge zum Tunnelstrom zum Tragen kommen, die von dem der Probe am nächsten liegenden Teil der Spitze tunneln. Mathematisch kann zudem eine gaußförmig angenommene Spitze auf eine virtuelle punktförmige Spitze zurückgeführt werden [59]. Inwieweit das oben gemachte Modell der s-Wellenfunktion der Spitze ausreichend ist, zeigen Simulationen von Oberflächenkorruptionen. Es stellte sich heraus, daß s-Wellen eine zu geringe Korrugation liefern [59], die Mitnahme von p- und d-Orbitalen die gewonnenen Ergebnisse besser an die Experimente anpassen. Die Annahme einer kleinen Tunnelspannung, V_{Bias} , ist im Allgemeinen gerechtfertigt, insbesondere bei Untersuchungen an Metalloberflächen. Für die Untersuchung von Halbleitern sind höhere Tunnelspannungen nötig, um einen nennenswerten Tunnelstrom zu erreichen, da die Fermikante dort in einer Bandlücke liegt. Die Frage nach einem ausreichend großen Abstand zwischen Spitze und Probe, d , kann bei den hier gezeigten STM-Bildern auch mit ja beantwortet werden. Dies ist eine elementare Frage für die Deutung der beobachteten STM-Bilder: bei Abständen zwischen Spitze und Probe von nur wenigen Å, muß mit einer Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probenoberfläche gerechnet werden. Die Grundannahme schwacher Kopplung der Hamiltonians von Spitze und Probe im Störungsansatz von Bardeen ist dann nicht mehr erfüllt; ein Störungsansatz ist dann überhaupt nicht mehr möglich. Ein geringer Spitzen-Proben-Abstand führt zu einer Absenkung der Barrierenhöhe

ϕ [60]. Zudem kommen Kräfte zwischen Spitze und Probe zum Tragen. Dies mag auch eine Erklärung der ungewöhnlich großen Korrugation der Graphitoberfläche von einigen Å [61] [62] [63] sein.

2.3 Ruthenium: Die (001)-Oberfläche

Katalysatoren sind gerade für die Industrie von großen Interesse. Zum Verständnis der katalytischen Eigenschaften eines Kristalls ist es sinnvoll, zuerst einfache Atome bzw. Moleküle wie Wasserstoff, Sauerstoff oder NO zu adsorbieren und die gebildeten Strukturen detailliert zu untersuchen. Mit diesem Wissen können dann die Koadsorbatschichten der einzelnen, nun bekannten Adsorbate untersucht und die Eigenschaften besser verstanden werden. Gerade Ruthenium ist wegen seiner guten katalytischen Eigenschaften sowohl experimentell wie auch theoretisch intensiv untersucht worden.

2.3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften von Ruthenium

Ruthenium gehört den Übergangsmetallen der VIII. Nebengruppe an (Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^75s^1$). In dieser Gruppe der Platinmetalle sind außer Ruthenium noch Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Es gehört zu den acht Edelmetallen des Periodensystems. Die Ordnungszahl von Ruthenium ist 44. Dabei existieren sieben stabile Rutheniumisotope mit den Massenzahlen zwischen 96 und 104. Das Rutheniumisotop $^{102}_{44}\text{Ru}$ kommt dabei am häufigsten vor (Isotop 96 mit einer Häufigkeit von 5.52 %, 98 mit 1.88 %, 99 mit 12.7 %, 100 mit 12.6 %, 101 mit 17.0 %, 102 mit 31,6 % und 104 mit 19.7 %). Das Atomgewicht des natürlichen Isotopengemisches beträgt 101.07 amu. Mit nur 10^{-7} Gew.-% ist es ein seltenes Element in der Erdkruste. Der Rutheniumkristall wird als silberweiß, hart und spröde charakterisiert. Seine Dichte beträgt 12.45 g/cm^3 . Der metallische Radius der Rutheniumatome beträgt 1.34 \AA . Die Atome sind mit 6.74 eV/Atom im Kristallgitter gebunden. Der Schmelzpunkt von Ruthenium liegt bei $2450 \text{ }^\circ\text{C}$, der Siedepunkt bei $4150 \text{ }^\circ\text{C}$. Für Ruthenium existieren zehn Oxidationsstufen (von -2 bis +8), was es durch seine katalytische Aktivität für die Oberflächenphysik interessant macht. Die häufigsten chemischen Verbindungen von Ruthenium sind Halogenide und Chalcogenide, insbesondere Chloride wie RuCl_2 , RuCl_3 , RuCl_4 , und Oxide wie RuO_2 , RuO_3 und RuO_4 . Industriell wird Ruthenium selten genutzt. Es wird als Zusatz zur Härtung von Platinlegierungen und wegen seiner hohen Aktivität und Selektivität als Katalysator bei chemischen Syntheseprozessen verwendet.

2.3.2 Gitterstruktur

Die Kristallstruktur von Ruthenium ist die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp = hexagonal close-packed). Die primitive Einheitszelle besteht aus zwei Atomen. In kartesischen Koordinaten lassen sich die Gittervektoren beschreiben mit

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot a, \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} \\ +\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot a, \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot c$$

mit $a = 2.7058 \text{ \AA}$ und $c = 4.2811 \text{ \AA}$. Vektor \vec{a}_1 bildet mit \vec{a}_2 einen Winkel von 120° , \vec{c} steht senkrecht auf der durch \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannten Ebene. Die Atome der primitiven Einheitszelle sitzen an den Positionen $(0,0,0)$ und $(2/3,1/3,1/2)$ bzgl. \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{c} . Das Längenverhältnis der Gittervektoren weicht für Ruthenium mit $c/a = 1.58$ etwas vom Idealwert 1.63 ab. In der Betrachtung vom Festkörper zur (001)-Oberfläche reduziert sich die Koordinationszahl von 12 auf 9. Die Oberfläche relaxiert relativ zum Festkörper und weist mit einem Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage von $d_{12} = 2.09 \text{ \AA}$ eine Kontraktion im Vergleich zum Festkörperwert von 2.14 \AA auf. Monoatomare Stufen treten aufgrund der hcp-Stapelung des Kristalls in zwei verschiedenen Atomanordnungen der Stufenatome bzgl. der jeweils unteren Lage auf (Stufentyp A und B).

2.3.3 Präparation der (001)-Oberfläche der Rutheniumprobe

Der in dieser Arbeit verwendete Rutheniumkristall ist eine Scheibe mit ca. 10 mm Durchmesser und einer Höhe von ca. 2 mm. Diese Scheibe wurde durch Funkenerosion aus einem Rutheniumeinkristallstab geschnitten und mit Diamantpaste poliert. Die Überprüfung der (001)-Orientierung der Oberfläche geschah mit dem Laue-Verfahren (Röntgenbeugung) und ergab eine Fehlorientierung von weniger als 0.5° , was einer Terrassenbreite von ca. 250 \AA entspricht. Dies konnte auch auf großen Bildausschnitten mittels STM beobachtet werden.

Kapitel 3

Experimentelles

Um die geometrische Struktur einer Oberfläche bestimmen zu können, muß die Meßmethode eine Reihe von Bedingungen erfüllen:

- Die Auflösung muß mindestens im Bereich der Atomabstände sein.
- Die Meßergebnisse dürfen ausschließlich durch die obersten Schichten bestimmt werden.
- Die Messung darf die Oberfläche im Meßzeitraum nicht verändern.

Diese drei Bedingungen werden sowohl mit der Streuung niederenergetischer Elektronen (LEED) wie auch mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) erfüllt.

LEED liefert die Bestimmung der Atompositionen mit einer Genauigkeit im Prozentbereich eines Å. Die Streuung der langsamen Elektronen erfolgt in den obersten Atomlagen des Kristalls, sodaß die Bedingung der Oberflächensensitivität erfüllt ist. Durch geeignete Wahl des Elektronenstroms und der Belichtungszeit der Probe läßt sich zudem eine Zerstörung der Adsorbatschicht vermeiden.

Die Rastertunnelmikroskopie liefert dreidimensionale Abbildungen der Oberfläche mit atomarer Auflösung, wobei hauptsächlich die Elektronen der oberen Atomlagen der Probe zum Tunnelstrom beitragen. Bei geeigneter Wahl der Tunnelbedingungen läßt sich eine Manipulation der Oberfläche durch die Messung ausschließen.

3.1 Das LEED-Experiment

3.1.1 Das Vakuumsystem der LEED-Apparatur, experimenteller Aufbau

Da die Vakuumanlage des LEED-Experiments bereits mehrfach beschrieben wurde [64] [65] [66], gebe ich hier nur einen kurzen Überblick über Aufbau und Einbauten. Die Anlage besteht aus einer dreiteiligen Edelstahlkammer mit einem Volumen von ca. 100 l. Der obere Teil beinhaltet den Bereich der Probenpräparation und die Meßinstrumente, während der mittlere und untere Teil den Pumpen und der Druckmessung vorbehalten ist. Hervorzuheben ist die Verkleidung der Kammerwände innen und außen mit μ -Metall. Dies dient der weitgehenden Abschirmung des Erdmagnetfeldes, der Einfluß des Restfeldes von ca. 10 mG auf das Experiment kann vernachlässigt werden.

Gepumpt wird die Kammer zum einen von einer Ionengetterpumpe (Perkin-Elmer) mit integrierter Titansublimationspumpe, zum anderen von einem Pumpensystem aus Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TMU 260) und Drehschieberpumpe (Edwards E2M8). Um den Wasserstoffhintergrunddruck zu verringern, wurde während dieser Arbeit auf der Vorvakuumseite noch eine zweite kleinere Turbomolekularpumpe (Varian, V70) dazwischengeschaltet. Durch ein druckluftgesteuertes Schieberventil (Edwards) ist dieses System aus Turbopumpen und Vorpumpen von der Kammer abtrennbar. Die Druckmessung in der Kammer erfolgt mit 2 Ionisationsmanometern (Leybold Haeraeus und Granville-Phillips), wobei eines der Ausgangssignale direkt in einen Integrator eingelesen und so zeitlich integriert die Dosis eines eingelassenen Gases gemessen werden kann. Nach dem Ausheizen der Kammer auf 150 K (die Dichtungsringe der Drehdurchführung erlauben keine höhere Ausheiztemperatur) wird üblicherweise ein Restgasdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht.

Die Rutheniumprobe selbst wird von zwei an der Rückseite punktgeschweißten Drähten gehalten. Einer besteht aus einer W/Re-Legierung und kann aufgrund seines Widerstands-Temperatur-Verhaltens zum Heizen der Probe verwendet werden. Der zweite ist aus Iridium und dient, da er ein guter Wärmeleiter ist, zur Kopplung an einen Kryostaten, der sowohl mit flüssigem Stickstoff als auch mit flüssigem Helium gekühlt werden kann. Dadurch sind minimale Proben Temperaturen von ca. 80 K bzw. 10 K erreichbar. (Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden mit Stickstoffkühlung bei ca. 80 K durchgeführt.) Die Temperaturmessung erfolgt über ein an den Probenrand punktgeschweißtes Cromel-Alumel-

Thermoelement.

Dieser Kryostat ist über einen Manipulator (CJT) mit zweistufig gepumpter Drehdurchführung (Thermionix; kleine Ionenpumpe von Varian an der 2. Pumpstufe, Verbindung der 1. Stufe zum Vorvakuum) drehbar und in einem ausreichendem Bereich in xyz-Richtung verfahrbar, sodaß die Probe vor den einzelnen Meßinstrumenten positionierbar ist. Alle Meßgeräte befinden sich in einer Ebene der Kammer (Anordnung/Aufbau siehe Abbildung 3.1).

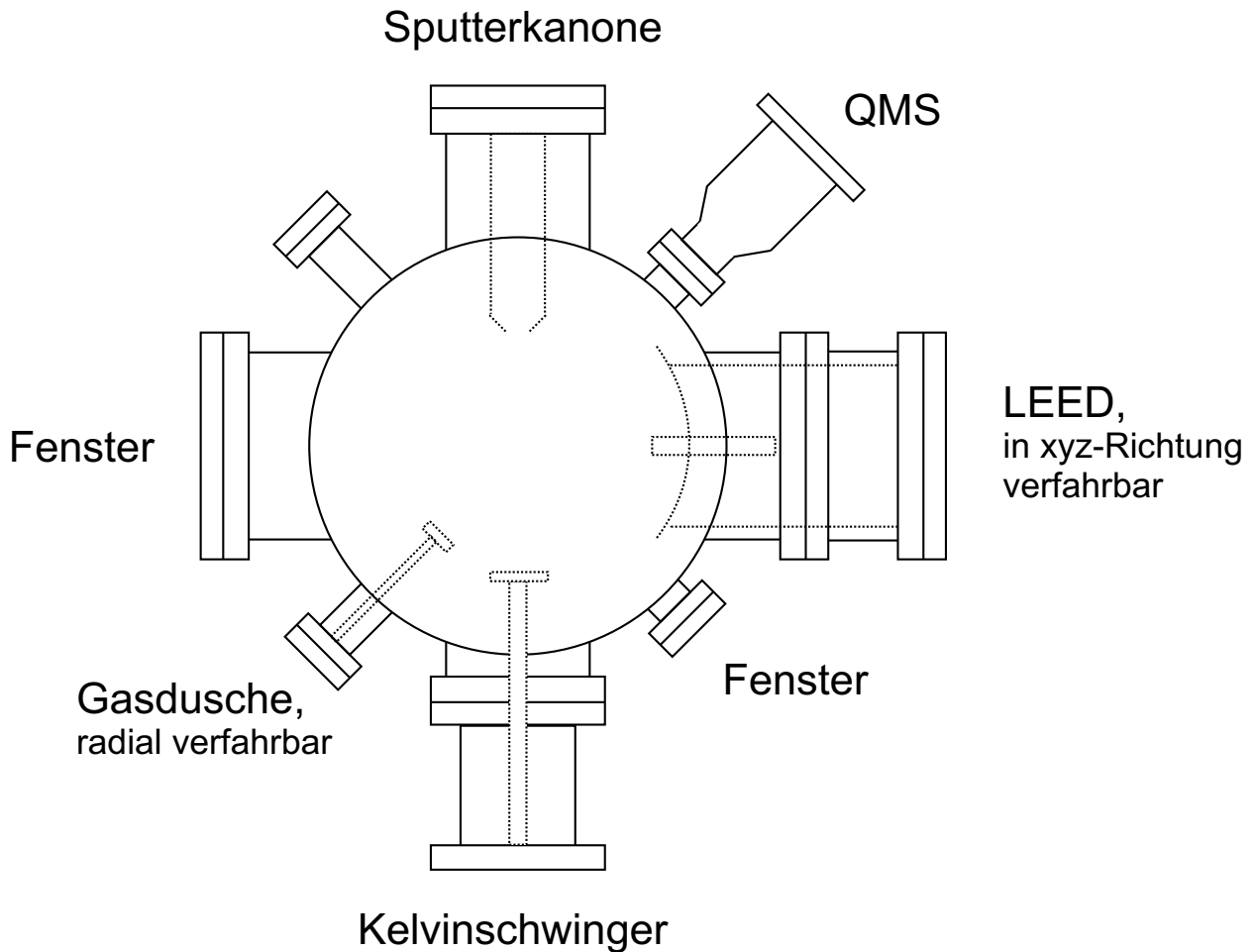


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Meßebe der LEED-Kammer. Die Abbildung entspricht einem Schnitt durch die Meßebe der Kammer.

Das wichtigste Meßgerät ist ein Video-LEED-System(Omicron SPECTA-LEED), welches auf minimale Probenbelastung optimiert ist (siehe nächstes Kapitel). Dieses LEED-System läßt sich in xyz-Richtung verfahren, um sowohl einen idealen Abstand zur Probe (im Fokus des LEED-Schirms) wie auch den senkrechten Einfall des Elektronenstrahls auf die Probe zu gewährleisten. Die Justierung der LEED-Optik relativ zum Kristall erfolgt über

den Intensitätsvergleich äquivalenter Reflexe bei bestimmten Beschleunigungsspannungen des Elektronenstrahls [67]. Bei Werten von 137 eV und 168 eV zeigen sich schon bei geringen Verkippungen aus der Senkrechten so starke Intensitätsunterschiede der Reflexe, daß mit deren Hilfe die senkrechte Ausrichtung mit einem Fehler von weniger als 0.2° eingestellt werden kann. Zur Probenpräparation und -analyse sind außerdem eine radial verfahrbare Gasdusche sowie ein Kelvin-Schwinger [68] zur Messung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ nach dem Schwingkondensatorprinzip vorhanden. Eine Gitterelektrode ermöglicht das Messen während der Gasdosierung; die Daten werden auf einen xy-Schreiber ausgelesen. Zudem befindet sich ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers, QMA 120) zur Restgasanalyse und zur Aufnahme der Thermodesorptionsspektren an der Kammer. Eine Sputterkanone (Varian) dient der Probenreinigung mit Argonionen.

3.1.2 Das LEED-System

Die Kammer ist mit einem Video-LEED-System ausgestattet, wie es bereits in [69] beschrieben wurde. Es besteht aus einer 3-Gitter-SPECTALEED-Optik mit einem phosphorüberzogenen Glasschirm, der dadurch sowohl von vorn wie auch von hinten das Reflexmuster zeigt. Außerdem wurde hier anstatt des standardmäßigem thoriertem Wolframfilaments der Elektronenkanone eines aus Lanthanhexaborid (LaB6) verwendet, welches bei gleicher Elektronenausbeute erheblich weniger sichtbares Licht emittiert und so zu einem besseren Kontrast der Reflexe auf dem LEED-Schirm führt. Neu ist auch der z-Vershub des gesamten Systems im Vakuum sowie die erheblich weniger fehleranfällige Elektronenstrahlablenkung zur Reduzierung der Probenbelastung durch den Elektronenbeschuß (siehe Ende des Kapitels). Außerhalb der Kammer folgen eine Optik (Nikon), ein auf die Wellenlänge des Leuchtschirms abgestimmter Filter (Melles Griot BG-38) um das Licht anderer Quellen und ihre Reflexe in der Kammer herauszufiltern, und eine "slow scan" CCD-Kamera (Photometrics "series 200") zur Aufzeichnung des gesamten Reflexmusters auf dem Fluoreszenzschirm des LEED-Systems. Zur weiteren Reduzierung des Untergrunds wurden bei den Messungen alle Fenster abgedeckt und alle Filamente außer dem der Elektronenkanone ausgeschaltet, da das Empfindlichkeitsmaximum der CCD-Kamera im roten bis infraroten Bereich liegt. Die Verwendung einer CCD-Kamera ermöglicht das schnelle Aufzeichnen der einzelnen LEED-Bilder, aus denen die LEED-IV-Kurven und weitere Informationen zu einem späteren Zeitpunkt extrahiert werden können. Da für jeden Energiepunkt ein LEED-Bild aufgezeichnet

wird und pro Meßreihe somit ca. 300 - 400 Bilder aufgenommen werden müssen, ist die schnelle Datenaufnahme für eine über die Aufnahmedauer gleich bleibende Probenoberfläche von Bedeutung. Zur Unterdrückung des Schrotrauschens wird der lichtempfindliche Chip der Kamera über ein Peltierelement auf -45°C gekühlt. So sind für ein Bild Belichtungszeiten bis zu einigen Sekunden möglich.

Um beschußempfindliche Adsorbatschichten vor der Zerstörung (Dissoziation oder Desorption durch Primär- oder Sekundärelektronen) während der Messung zu bewahren, wurde durch eine im Rahmen der Doktorarbeit gebaute Regelung der Elektronenstrahl nur für die Belichtungszeit der CCD-Kamera auf die Probe gelenkt. Typischerweise sind die Zeiten zwischen 50 und 500 ms, je nach Stärke des LEED-Filamentstromes (ca. 0.88 - 0.94 A bei den hier untersuchten Adsorbatschichten) und der maximalen Reflexintensität unterhalb der Sättigungsgrenze des LEED-Schirms. Für die übrige Zeit, die hauptsächlich zum Digitalisieren und zum Transfer der Datenmengen (525 kbyte/Bild, 300 - 400 Bilder pro Meßreihe) von der Kamera zum Meßrechner und von dort aus weiter zu einem größeren Speicher in Anspruch genommen wird, bilden die elektrostatischen Linsen der LEED-Optik ein Sperrfeld für den Elektronenstrahl. Diese Regelung ermöglicht eine Reduzierung der Strahlenbelastung während der kompletten Meßreihe aller Beugungsreflexe einer Schicht (30 - 45 min) auf ca. 3% der Gesamtmeßdauer. Eine Kontamination der Schicht aus dem Restgas kann bei diesen Meßzeiten und einem Druck von ca. $2 \cdot 10^{-10}$ - $5 \cdot 10^{-11}$ mbar vernachlässigt werden.

3.1.3 Die LEED-IV-Analyse

Aufgrund der verbesserten Rechenleistung moderner Computer und der Entwicklung der LEED-IV-Analyse ist es nun möglich, auch für derart komplexe Adsorbatstrukturen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, die Atompositionen sowohl der Adatome wie auch der Substratome der obersten zwei Rutheniumlagen in einer Genauigkeit von $\pm 0.02 \text{ \AA}$ bis $\pm 0.035 \text{ \AA}$ zu bestimmen.

Datenaufnahme

Es werden i.a. 8 - 10 Datensätze an LEED-Bildern in einem Energiebereich zwischen 30 und 400 eV pro Struktur mit der CCD-Kamera aufgezeichnet. Dabei ist zu beachten, daß trotz des hier verwendeten extrem strahlungsarmen VIDEO-LEED-System dennoch Strahlungsschäden, d.h. elektroneninduzierte Desorption oder die Dissoziation von Molekülen,

auftreten können. Diese Strahlungsschäden sind auf den ersten Blick schwer nachzuweisen, da sowohl bei der Desorption wie auch bei der Dissoziation von Molekülen oft nicht das für die untersuchten Schichten typische (2×2) -LEED-Reflexmuster verlorengeht. Alle hier untersuchten Koadsorbatsstrukturen weisen diese (2×2) -Überstruktur auf, auch die Desorption oder Dissoziation eines Moleküls aus den Koadsorbatschichten ergibt wiederum eine (2×2) -Überstruktur. Einen Hinweis auf Strahlungsschäden erhält man durch den Vergleich der einzelnen IV-Kurven (= Intensitäts-Beschleunigungsspannungs-Kurven) jeder Meßreihe einer Schicht. IV-Kurven, die ansteigend zwischen 30 und 400 eV Elektronenenergie aufgenommen worden sind, zeigen bei Strahlenschäden einen Unterschied zu Scans, die in umgekehrter Richtung aufgenommen wurden. Dieser Vergleich der IV-Kurven aller Datensätze kann entweder rein optisch durchgeführt werden oder mit Hilfe eines R-Faktors [6] rechnerisch. Bei einem Hinweis auf Strahlenschäden muß evtl. der Energiescan in mehrere sich überlappende Teilbereiche aufgeteilt werden, wobei die Schicht zwischendurch immer wieder neu präpariert wird. Bei den hier untersuchten Schichten waren sowohl optisch wie auch rechnerisch ($R_p < 0.035$) keine Strahlenschäden nachweisbar.

Zur Erstellung der IV-Kurven wird die Intensität der einzelnen Reflexe für jedes Bild einer Meßreihe bestimmt, die Hintergrundintensität davon abgezogen, und schließlich auf die Belichtungszeit und den bei der Messung gleichzeitig mitaufgenommenen Elektronenstrom normiert, um Stromschwankungen des Filaments und den charakteristischen von der Beschleunigungsspannung abhängigen Elektronenfluß auszugleichen. Rechnerische Vergleiche der einzelnen Reflexintensitäten aller "Beams" einer Beugungsordnung ergaben für alle hier untersuchten Adsorbatsstrukturen R_p -Faktoren von < 0.035 , d.h. es besteht sechsfache Rotationssymmetrie der LEED-Reflexe. Darum konnten für die folgenden Rechnungen die IV-Kurven der jeweils äquivalenten Reflexe einer Ordnung gemittelt werden. Diese gemittelten IV-Kurven sind nach einer 3-Punkt-Glättung bereit für den rechnerischen Vergleich mit den theoretisch gewonnenen IV-Kurve der Modellstruktur. Der Gesamtenergiebereich ΔE , der in die Abschätzung der Positionsungenauigkeit eingeht, läßt sich durch Summation der Energiebereiche der einzelnen IV-Kurven bestimmen.

R-Faktoren

Das wichtigste Element der Strukturbestimmung mittels LEED-IV-Analyse ist die Anpassung der theoretisch berechneten IV-Kurve an die experimentell ermittelten. Dies sollte objektiv und reproduzierbar, d.h. nicht nur durch einen visuellen Vergleich geschehen, sondern

quantitativ meßbar sein. Deshalb wurden eine Reihe von sogenannten R-Faktoren (= Reliability factors) definiert, anhand derer der Grad der Übereinstimmung meßbar ist. Diese verschiedenen R-Faktoren sollen sensitiv sein für die Atompositionen der Oberflächenatome, aber andererseits die nicht-geometrischen Oberflächeneigenschaften außer Acht lassen. Auf diese Weise lassen sich dann verschiedene Oberflächengeometrien unterscheiden und die richtige Geometrie ermitteln. Die bereits angesprochenen verschiedenen R-Faktoren legen die Schwerpunkte auf verschiedene Kriterien, wie z.B. die Peakposition, die Asymmetrie der Peaks, die relative Peakhöhe oder die Peakbreite. In dieser Arbeit wurde der Pendry-R-Faktor, R_p , zur Geometriebestimmung verwendet. Während alle anderen R-Faktoren die Peaks nach ihrer Höhe gewichten, werden beim R_p alle Peaks (und Minima) gleich behandelt, egal ob sie klein oder groß sind. Es mag zwar erscheinen, daß die Messung eines kleinen Peaks weniger vertrauenswürdig erscheint als die eines großen, aber er enthält ebensoviel Strukturinformation wie dieser. Gerade im höherenergetischen Teil der IV-Kurven fallen Peaks vergleichsweise schwächer aus als bei niederen Energien. Diese Gleichgewichtung aller Peaks wird erreicht durch die logarithmische Ableitung der Intensitäten I der IV-Kurven entsprechend

$$R_p = \int (Y_e - Y_t)^2 dE / \int (Y_e^2 + Y_t^2) dE$$

$$\text{mit: } Y = L / (1 + V_{0i}^2 L^2) \quad \text{und} \quad L = I' / I$$

Der Index e bezieht sich auf die experimentellen IV-Kurven, t auf die theoretischen. V_{0i} ist der Imaginärteil des optischen Potentials.

Ein großer Vorteil der R_p ist die Möglichkeit den Fehler der Positionsbestimmung anhand dessogenannten RR-Faktors abzuschätzen, um so die Vertrauenswürdigkeit der Meßergebnisse zu überprüfen. Nach der Prozedur von Pendry [70] wird dieser relative Fehler bestimmt durch:

$$RR = \frac{\Delta R_p}{R_p} = \sqrt{\frac{8V_{0i}}{\Delta E}}$$

ΔE ist der Gesamtenergiebereich der Messung. Dies stellt eine sehr pessimistische Abschätzung dar, die auf experimentellen Unsicherheiten beruht. Mit einem statistischen Ansatz der Fehlerabschätzung ergab sich bei [71] ein geringerer relativer Fehler:

$$RR = \frac{\Delta R_p}{R_p} = \sqrt{\frac{3V_{0i}}{\Delta E}}$$

Modellrechnungen

Um bei einer neuen Adsorbatschicht die Zahl der zu berechnenden, möglichen Strukturmodelle und damit die aufgewendete Rechenzeit möglichst gering zu halten, bietet sich oft das sogenannte "fingerprinting" [72] [73] an. Hierbei werden die experimentellen IV-Kurven der Überstruktureffekte anhand des R-Faktors mit denen einer bekannten Oberflächenstruktur verglichen. Dies ist sinnvoll, da sich ähnelnden IV-Kurven auch ähnliche Adsorbatstrukturen entsprechen. Im Bild der gestreuten Elektronen ist die Energieabhängigkeit der Überstruktureffekte hauptsächlich von der lokalen Geometrie der Adsorbate abhängig, wenn Vielfachstreuung zwischen den Adsorbaten vernachlässigbar ist oder die mittlere freie Weglänge der Streuelektronen gering ist. Diese Bedingung ist aber gerade bei den dichten Adsorbatbedeckungen wie z.B. der hier berechneten (3O+NO)-(2×2)-Struktur nicht mehr gegeben, da hier Vielfachstreuung zwischen den Adatomen auftritt.

Meist existiert aber schon zu Anfang eine Vorstellung, wie sich die einzelnen Atome/Moleküle einer Schicht anordnen. Aus bestimmten Präparationsprozeduren (z.B. Titration von Sauerstoff mit Wasserstoff bis zu einer Bedeckung von 0.25 ML), dem charakteristischen Verhalten der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ (z.B. Knick oder Sättigung im Verlauf von $\Delta\phi$ beim Erreichen einer bestimmten Adsorbatbedeckung) oder Bedeckungsbestimmungen über Integrationen aus Thermodesorptionsspektren (= TPD) lassen sich die einzelnen Teilbedeckungen einer Schicht festlegen. Oft existiert auch schon Wissen über die bevorzugten Adsorptionsplätze der Adsorbate. Bei atomarem Sauerstoff z.B. ist bekannt, daß er auf dicht gepackten Übergangsmetallen immer Adsorptionsplätze mit maximaler Koordination besetzt, hier also die hcp- oder fcc-Plätze des Rutheniumkristalls [6] [74]. Für Stickoxidmoleküle kann keine derartige Adsorptionsplatzeinschränkung gegeben werden, von ihnen sind lineare, zweifach- und dreifachkoordinierte Plätze bekannt [75]. Bisherige Messungen von CO auf Ruthenium deuten i.a. auf eine Bindung auf top-Plätzen hin, einzig bei großen CO-Dosen scheinen auch dreifachkoordinierte Plätze besetzt werden [76], was hier anhand der LEED-IV-Analyse nachzuweisen ist [77]. Wasserstoff auf Ruthenium besetzt dreifachkoordinierte Plätze, wobei auf der rein mit Wasserstoff bedeckten Probe der fcc-Platz energetisch etwas günstiger als der hcp-Platz [78] ist.

Um sicherzugehen, daß die vermutete Geometrievorstellung auch die richtige ist, wer-

den zu Anfang der LEED-Rechnung die physikalisch sinnvollen, möglichen Modellgeometrien aufgestellt, die mit dem beobachteten LEED-Reflexmuster und der Adsorbatbedeckung übereinstimmen. In Abbildung 3.2 ist ein kurzer Überblick über die einzelnen Rechenschritte der LEED-IV-Analyse geben, deren genaue Vorgehensweise im Folgenden beschrieben wird.

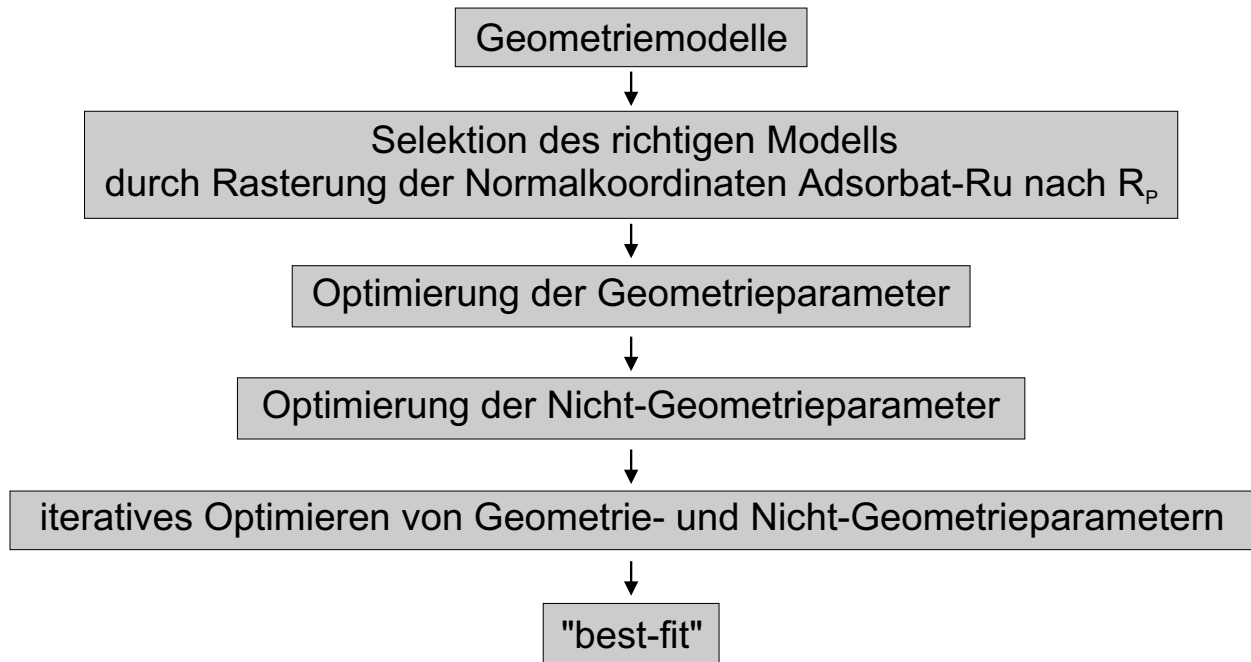


Abbildung 3.2: Schematischer Ablauf der Vorgehensweise bei der LEED-IV-Analyse.

Zur Auswahl des richtigen Adsorptionsmodells werden alle vertikalen Abstände vom Substrat zum Adsorbat (siehe Abbildung 3.3) in einem weiten Bereich um physikalisch sinnvolle Werte variiert. So lassen sich die falschen Modellvorstellungen sowohl aufgrund der schlechteren Pendry-R-Faktoren wie auch nach anderen physikalischen Zusatzinformationen oder unphysikalischer resultierender "best-fit"-Geometrie ausschließen. Das übriggebliebene, richtige Modell wird daraufhin erst in seinen Geometrieparametern (das sind die Ortskoordinaten der einzelnen Atome/Moleküle der Einheitszelle) auf einen minimalen Pendry-R-Faktor optimiert. Dann erfolgt die Optimierung seiner Nicht-Geometrieparameter wie Debye-Temperatur, Amplitude der Schwingungen und optisches Potential. Zum Schluß wird das Modell iterativ bezüglich all dieser Parameter so lange optimiert, bis das absolute Minimum des Pendry-R-Faktors gefunden ist, der den sogenannten "best-fit", d.h. die resultierende Geometrie beschreibt. Die Unsicherheit dieser resultierenden Atompositionen werden mit Hilfe des RR-Faktors folgendermaßen ermittelt. Bei der optimierten Struktur

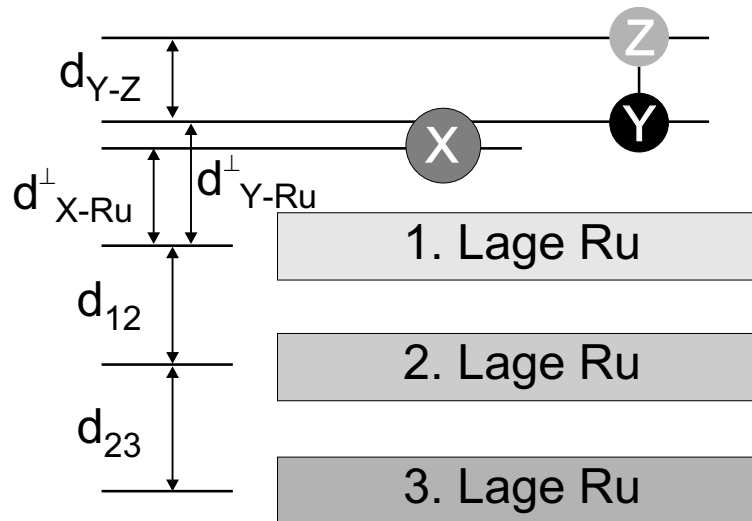


Abbildung 3.3: Schema zur Verdeutlichung der einzelnen vertikalen Abstände, die bei der ersten Rasterung der einzelnen Geometriemodelle variiert werden.

wird jeweils ein Parameter variiert, während alle anderen festgehalten werden. Dies ergibt eine Funktion des R-Faktors in Abhängigkeit eines Freiheitsgrades der Atomposition oder des Imaginärteils des optischen Potentials. Die Grenzen der Positionsunsicherheiten der einzelnen Atome lassen sich damit entweder graphisch (= Vertrauenskurven) oder anhand der tabellierten Funktionswerte aus den Schnittpunkten mit der Gerade des berechneten RR-Faktors [70] über $R_{\text{Positionsunsicherheitsgrenze}} = R_{\text{minimal}} \cdot (1 + RR)$ bestimmen.

Nichtlinearitäten der Datenaufnahme

In einem anderen Streuexperiment (genauer: einem Elektronenspektrometer) hat sich die Vernachlässigung nicht linearer Detektorempfindlichkeit als Fehlerquelle erwiesen [79]. Da auch die Empfindlichkeit des Fluoreszenzschirms des LEED nichtlinear verläuft, stellt sich natürlich die Frage, ob dem bei der Auswertung der IV-Kurven Rechnung getragen werden muß, ja ob nicht die bisher gewonnenen Ergebnisse ohne die Korrektur um diese Nichtlinearität falsch sind. Allerdings werden die Berechnungen der LEED-IV-Analyse mit einer Optimierung nach dem Pendry-R-Faktor R_p im allgemeinen nicht davon berührt, da der R_p definitionsgemäß nur bezüglich des Ortes der Maxima auf der Energieskala, nicht jedoch bezüglich deren Höhe empfindlich ist. Nur die Maxima, die sich an der Flanke eines weiteren Maximums befinden, werden durch eine nicht lineare Empfindlichkeit des Schirms leicht verschoben, was sich auf die errechnete Struktur auswirkt.

Es ist bekannt [80], daß der Verlauf der Sensitivität umso mehr von der Linearität abweicht, je empfindlicher die verwendete Fluoreszenzbeschichtung ist. Um zu testen, ob dies bei den Ergebnissen der Strukturrechnungen eine Rolle spielt, wurden Daten der reinen Rutheniumoberfläche verwendet. Deren IV-Kurven wurden entsprechend dem bekannten, nichtlinearen Empfindlichkeitsverlauf verschiedener fluoreszierender Materialien [80] mit $\sim x^2$, $\sim \sqrt{x}$ oder mit $\sim \sqrt[3]{x}$ modifiziert (Abbildung 3.4), und für jede dieser Modifikationen anhand der LEED-IV-Analyse die Struktur ermittelt. Als Referenzstruktur diente das Ergebnis, welches aus den unmodifizierten IV-Kurven gewonnen wurde. Vergleichsparameter waren sowohl die Pendry-R-Faktoren wie auch die resultierenden Geometrien der zwei obersten Rutheniumlagen. Zeigte sich ein Unterschied in der Relaxation der oberen Atomlagen, müsste der nichtlineare Verlauf der Schirmempfindlichkeit ausgemessen und in der Auswertung der IV-Kurven korrigiert werden. Das Ergebnis dieses Vergleichs war, daß sich zwar durch die Modifikation der IV-Kurven die Pendry-R-Faktoren zum Teil leicht verschlechterten, die optimierte Struktur aber vollkommen gleich blieb. Das bedeutet für die Auswertung der IV-Kurven, daß eventuell auftretende Nichtlinearitäten der LEED-Optik nicht berücksichtigt werden müssen und somit alle bisher mit Hilfe des Pendry-R-Faktors R_p gewonnenen Strukturen richtig sind.

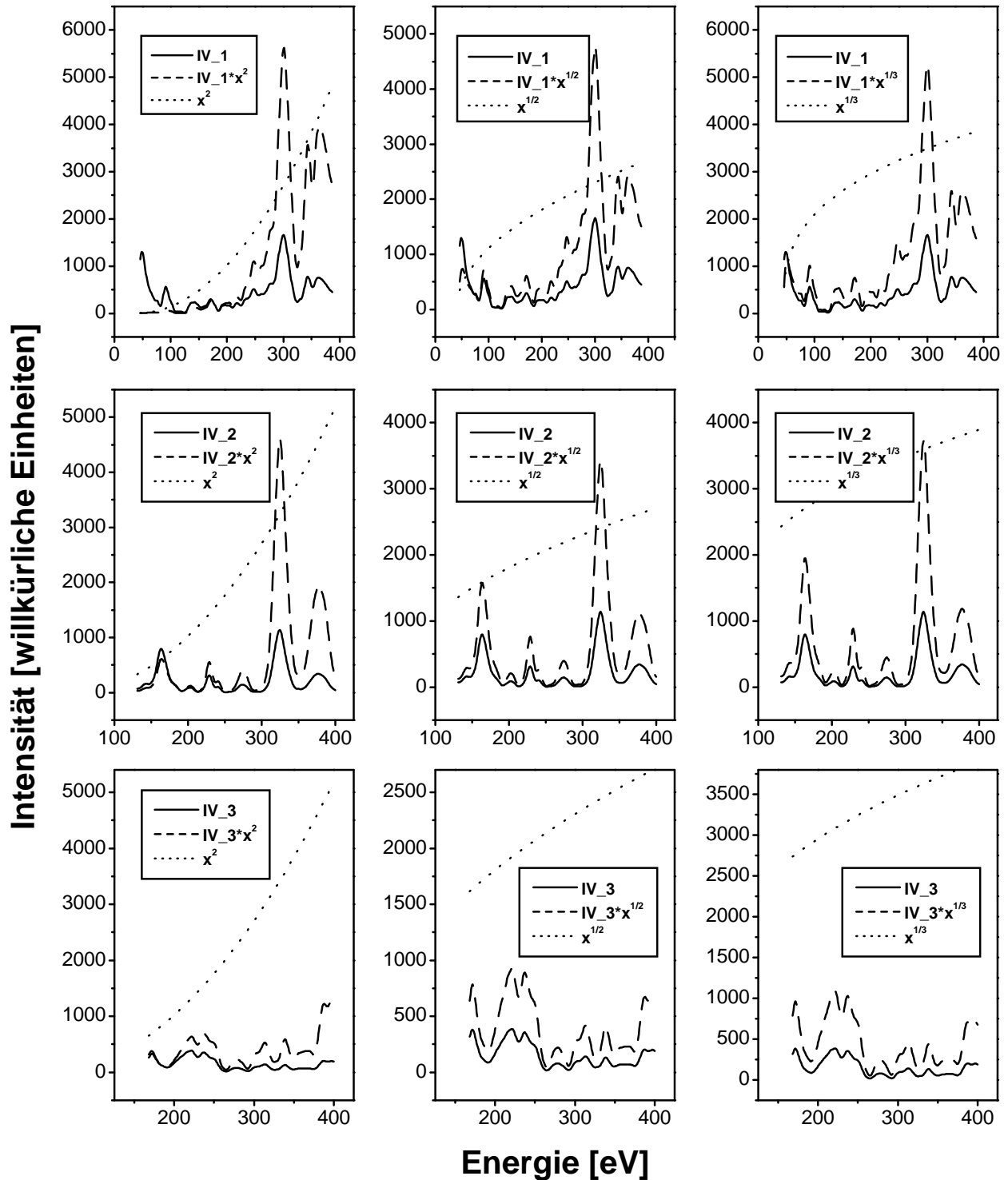


Abbildung 3.4: Modifizierung der IV-Kurven der reinen Rutheniumoberfläche zum Test auf Auswirkungen von Nichtlinearitäten des LEED-Schirms auf das Strukturergebnis: Dargestellt sind die ersten drei IV-Kurven mit ihren Modifizierungen (gemessene Kurve = durchgezogene Linie, modifiziert = gestrichelt, Modifizierungsfunktion = gepunktet). Die erste Spalte entspricht der Modifizierung $\sim x^2$, die zweite $\sim \sqrt{x}$ und die dritte $\sim \sqrt[3]{x}$.

3.2 Das STM-Experiment

3.2.1 Das Vakuumsystem der STM-Apparatur, experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden an einer bereits bestehenden Anlage gemessen, die in [81] und [82] genau beschrieben ist. Darum soll hier nur anhand der Abbildungen 3.5 und 3.6 der schematische Aufbau der Präparations- und Meßgeräte der STM-Kammer kurz angedeutet werden (mehr zum Aufbau eines STM siehe [83] [84] [85] [86] [87] [88] [89] [90] [91] [92] [93]). Die Kammer besteht aus Edelstahl. Gepumpt wird sie von zwei Titansublimationspumpen (= TSP), einer Ionengetterpumpe (Varian), die während des Sputterns durch ein Ventil von der Kammer abtrennbar ist, und einer Turbomolekularpumpe (Balzers), welche ebenfalls bei Bedarf über ein Ventil von der Kammer zu trennen ist. Zur Druckmessung dient ein Ionisationsmanometer (Granville-Phillips). Das Ausheizen ist aufgrund der Vitondämpfungsringe und der Piezokeramiken des STM-Kopfes auf maximal 150 °C beschränkt. Danach wird üblicherweise ein Druck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht.

Das zentrale Meßinstrument der Kammer ist das UHV-kompatible STM (siehe nächstes Kapitel). Zur Probenpräparation befinden sich eine Sputterkanone, ein Silberverdampfer, ein Kelvinschwinger, sowie ein Quadrupolmassenspektrometer in der Kammer. Präpariert wird im allgemeinen in der Probenheizstation, die sich am Kammerboden befindet (siehe Abbildung 3.5). Diese kann wahlweise über Strahlungs- oder Elektronenstoßheizung betrieben werden und ist zudem mit flüssigem Stickstoff auf ca. 120 K kühlbar. Die Probe wird zwischen dieser Heizstation und dem STM mit Hilfe des Manipulators transferiert und dort jeweils in einer Klemmvorrichtung gehalten. Mit diesem Manipulator wird sie vor den übrigen Präparations- und Meßgeräten positioniert. Währenddessen befindet sie sich am Manipulator in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Aufhängung. Es bietet sich hier ebenfalls die Möglichkeit der Strahlungs- oder Elektronenstoßheizung der Probe in der Halterung, allerdings geht hier ein Teil der Leistung durch die Erwärmung des Manipulators verloren, sodaß keine Temperaturen über ca. 1000 K erreicht werden können. Die 5 mm × 5 mm große Rutheniumprobe selbst ist in einem Rahmen aus Tantalblech festgeklemmt, um den Transfer per Manipulator zu den einzelnen Meß- und Präparationsapparaturen zu ermöglichen. Dadurch wird gewährleistet, daß der Kristall nicht durch die Klemmhalterungen z.B. des STM beschädigt wird.

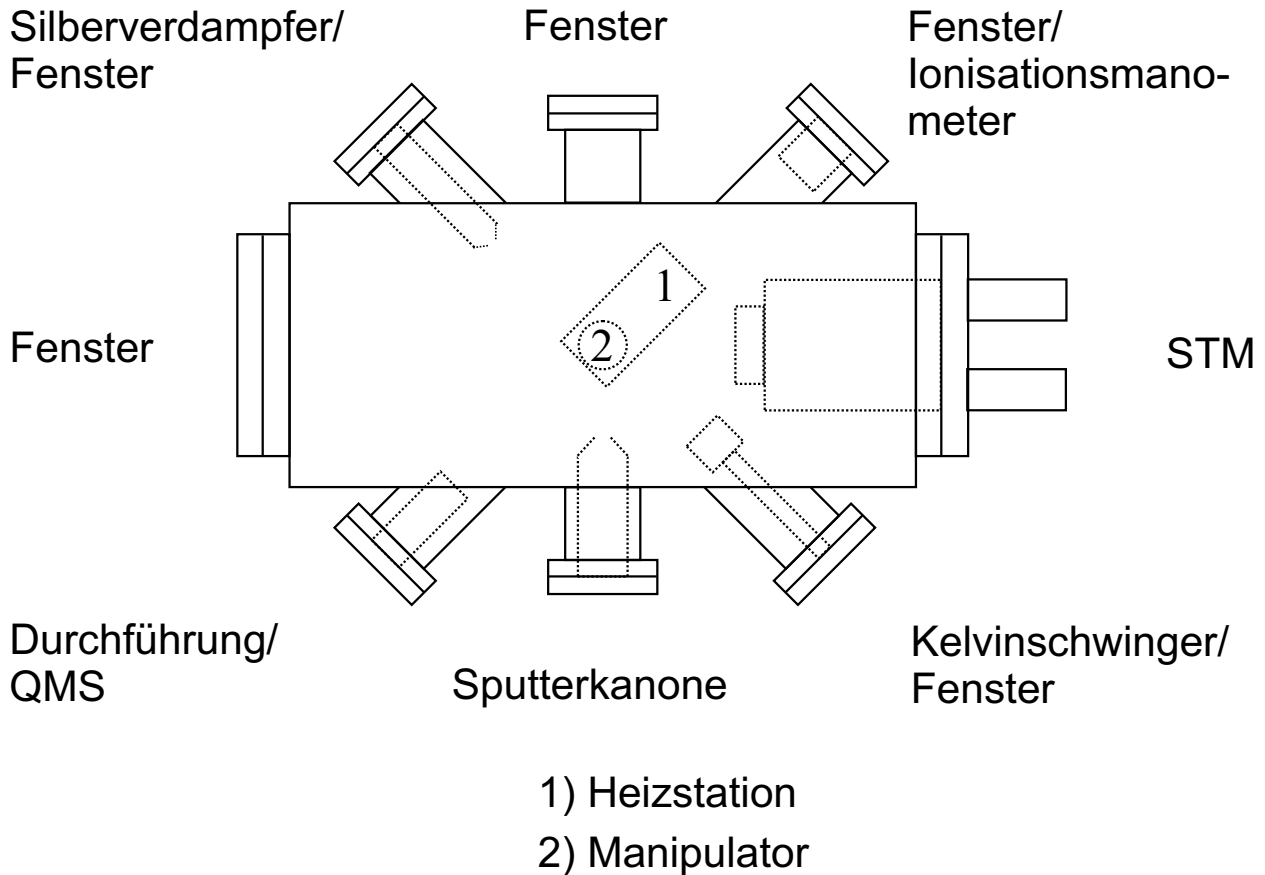


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Präparations- und Meßapparaturen der STM-Kammer im Längsschnitt durch die Kammer. Die entlang der Diagonalen verlaufenden, übereinanderliegenden Flansche sind mit zwei Bezeichnungen belegt, die erste gilt für die in Abb. 3.6 erklärte Ebene A, und die zweite für die Flansche in Ebene B. Die übrigen Flansche mit nur einer Bezeichnung befinden sich in Ebene A.

3.2.2 Die STM-Messung

Das UHV-kompatible RasterscopeTM der Firma Danish Micro Engineering A/S (DME) arbeitet nur bei Raumtemperatur. Darum konnte lediglich eine der mittels LEED untersuchten Strukturen, die 3O-(2x2)-Schicht, zusätzlich mit dem STM gemessen werden. Hier erwies es sich aber als gute Ergänzung zu der Streumethode LEED, da nicht wie dort die großräumige Atomanordnung in ihrer genauen Geometrie bestimmt wird, sondern lokale Einzelheiten der Schicht sichtbar werden. Man erkennt z.B. wie gut die Schicht zu präparieren ist, d.h. wieviele Domänen auftreten, oder ob es Verunreinigungen gibt, die eventuell auch über große Bereiche die Anordnung der Adsorbate stören. Außerdem ist das STM geeignet für Adsorbat-

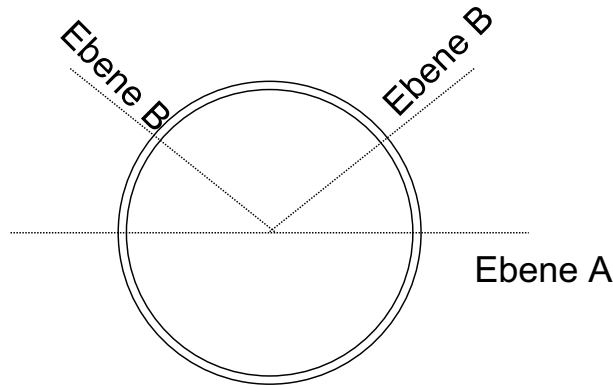


Abbildung 3.6: Der Schnitt durch die Längsachse der STM-Kammer soll die Lage der zwei in Abb. 3.5 verwendeten Ebenen A und B erläutern.

bedeckungen, die nicht einer gesättigten Schicht entsprechen, sondern darüber oder darunter liegen. So lassen sich Eigenschaften der Adsorbate beobachten, die bei einer vollen Schicht nicht mehr auftreten, beispielsweise die Bevorzugung bestimmter Bereiche, die energetisch günstiger sind (siehe Kapitel 4.3).

Im folgenden soll das Grundprinzip der Rastertunnelmikroskopie kurz erläutert werden. Zwischen der Probe und der möglichst atomar feinen Metallspitze (hier aus Platin-Iridium, magnetisch am STM-Kopf gehalten) wird eine Spannung, die "Biasspannung", angelegt. Diese STM-Spitze wird über eine Grobannäherung des sogenannten "Piezomotors" an die Probenoberfläche herangefahren, bis der Tunnelstrom einsetzt. Die Feinbewegung erfolgt dann über das elektrische Ansteuern von Piezokeramiken des Röhrenchenscanners, welche durch das Anlegen einer Spannung gezielt in den drei Raumrichtungen bewegt werden können. Die Messung erfolgt i. a. im "constant current"-Modus, d. h. daß der exponentiell vom Spitzen-Proben-Abstand abhängende Tunnelstrom während der Rasterung der Probenoberfläche über eine elektronische Regelung konstant gehalten wird, indem die STM-Spitze entsprechend zur Oberfläche hin oder von ihr weg bewegt wird. Die Höheninformation der STM-Bilder wird aus der Spannung errechnet, die zur Vor- oder Zurückbewegung der Spitze benötigt wird (Scanverfahren siehe Abbildung 3.7). In diesem Modus werden in erster Linie die elektronischen Zustandsniveaus nahe des Fermi-niveaus abgebildet. Darum können unterschiedliche Biasspannungen (= Tunnelspannungen) unterschiedliche Bildkontraste ergeben. Zudem ist der Kontrast sehr von der Spitzenkonfiguration abhängig [94]. Ein auf die Spitze aufgenommenes Adatom kann den Kontrast umkehren. Vorteil dieses Scan-Modus ist die Möglichkeit, auch stark korrigierte, also auch gestufte Oberflächen untersuchen zu können. Dies wird

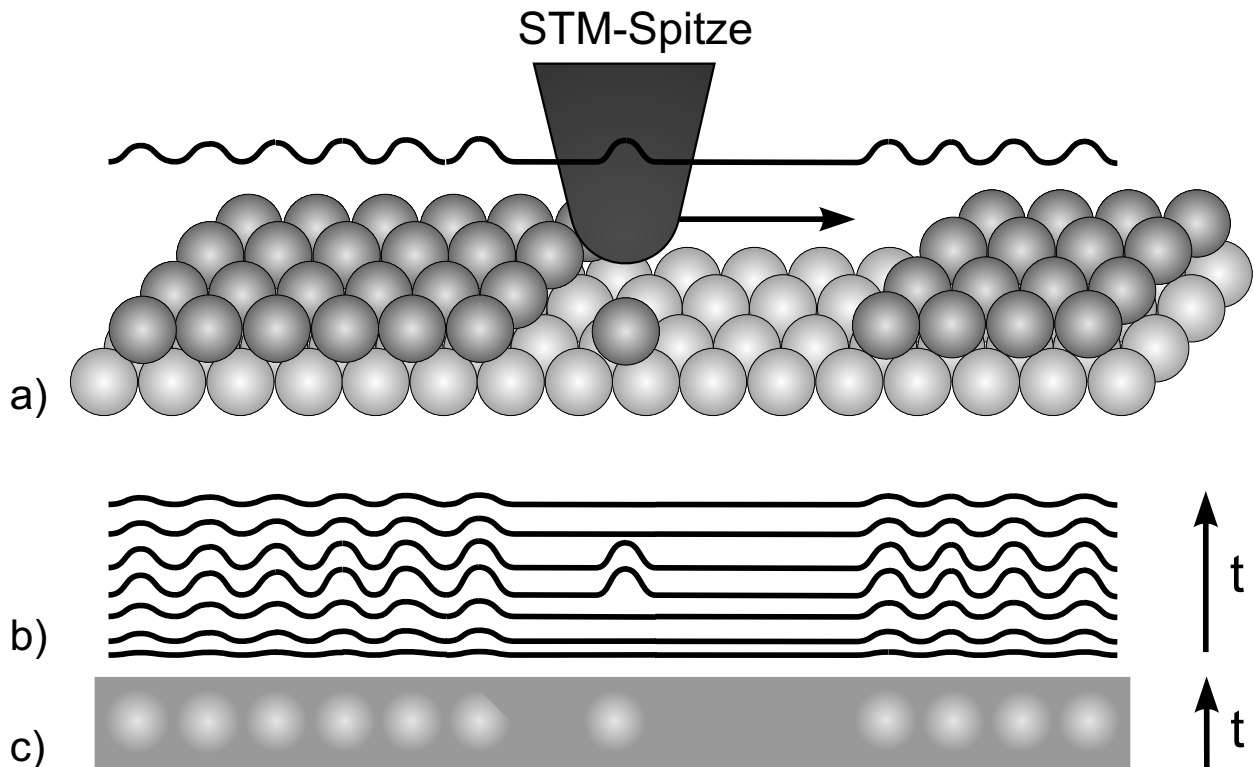


Abbildung 3.7: Schema der STM-Messung einer adsorbatbedeckten Probe im "constant current"-Modus: a) zeigt den Weg der STM-Spitze über die Probenoberfläche, Zeile für Zeile rastert die Spitze die Probe ab und nimmt dabei den Tunnelstrom als Funktion der Spitzenposition auf (b)), zusammengesetzt entsteht so ein 3-dimensionales Bild der Probenoberfläche (c)). Helle Farben bedeuten ein Zurückfahren der Spitze und dunkle eine Annäherung an die Probe.

durch den Regelkreis, der den Spitzen-Proben-Abstand dem gewählten Tunnelstrom anpaßt, ermöglicht. Der Nachteil dieses Modus ist der relativ langsame Regelkreis, der die benötigte Zeit zur Aufnahme eines Bildes sehr verlängert (je nach Bildgröße und Datenpunktdichte zwischen 5 s und 10 min). Dadurch können sowohl sehr schnelle Prozesse nicht beobachtet, wie auch die Bilder durch eine thermische Drift verzerrt werden. Sowohl der schnelle "constant height"-Modus [95], der nur auf ebenen Probenoberflächen kollisionsfrei angewendet werden kann, wie auch Spektroskopie [96] [97] [98] oder die lokale Austrittsarbeitsmessung [99] [100] wurden für die Charakterisierung der hier untersuchten Schichten nicht verwendet. Das hier verwendete STM besitzt eine maximale Scanweite von $6\mu\text{m}$ bei einer lateralen Auflösung von 1 \AA . In einem zentralen Bereich von $0.38\mu\text{m} \times 0.38\mu\text{m}$ ist sogar eine Auflösung von 0.1 \AA möglich. Die Höhenauflösung des STM beträgt 0.006 \AA . Im Experiment begrenzt ist

die Auflösung durch den Zustand der Spitze (eiatomig oder breiter) und durch die Schwingungsdämpfung des STM-Kopfes (Stahlfedern und Viton-Dämpfungsringe).

3.3 Kristallreinigung und Probenpräparation

Sowohl nach dem Einbau eines neuen Kristalls ins Vakuum wie auch nach einem Belüften der Kammer muß der Rutheniumkristall durch den Beschuß mit Ar^+ -Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 1100 V (= "Sputtern") gereinigt werden. Die Probertemperatur liegt dabei zwischen 300 - 500 K. Das Ausheilen der durch das Sputtern induzierten Gitterstörungen des Kristalls erfolgt bei 1000 K über eine Dauer von 10 - 15 Minuten.

Um Kohlenstoff und oxidierbare Verunreinigungen aus den oberen Atomlagen des Rutheniumkristalls zu entfernen, müssen je nach Verschmutzungsgrad bis zu einige 100 sogenannte Sauerstoffzyklen angewendet werden. Dies bedeutet ein zyklisches Heizen des Kristalls von 500 auf 1000 K und darauffolgendes Abkühlen auf 500 K bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von ca. $3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Im LEED-Experiment entspricht dies einem Proben-Gasduschen-Abstand von ca. 1 cm mit einem Kammerdruck von $3 \cdot 10^{-8}$ mbar Sauerstoff. Dadurch werden oxidierbare Verunreinigungen (insbesondere Kohlenstoff und Schwefel) oxidiert und als CO_2 bzw. SO_2 desorbiert. Nach diesen Heizzyklen erreicht man die abschließende Desorption des übrigbleibenden Sauerstoffs auf der Probe durch mehrmaliges Heizen auf 1550 K, wobei zu beachten ist, daß zuviel Heizen wiederum Kohlenstoff aus dem Kristallinneren an die Oberfläche diffundieren lässt. Die Reinheit der Kristalloberfläche kann über eine Messung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ sowohl während der Wasserstoffadsorption wie auch während dessen Desorption nachgewiesen werden. Schon weniger als 1% Kohlenstoff oder Sauerstoff auf der Oberfläche verändern den charakteristischen Verlauf der Austrittsarbeitsänderung [101] deutlich.

Zur Schichtpräparation existieren an der LEED-Kammer zwei Dosiersysteme. Eines ist direkt mit der mittleren Ebene der Kammer verbunden, sodaß das Gas die gesamte Kammer füllt und die Dosis über den Hintergrunddruck bestimmt werden kann. Das zweite verfügt über eine radial in der Meßebeine verfahrbare Gasdusche auf Höhe der Probe (minimaler Probenabstand < 0.5 cm, Anordnung siehe Abbildung 3.1), wodurch ohne den Hintergrunddruck stark zu erhöhen lokal größere Dosen erreicht werden können. Hierbei kann die Dosis über den Druck und die Öffnungszeit des Ventils zwischen Dosiersystem und Kammer ermittelt werden. (Das Geringhalten des Hintergrunddrucks bei der Präparation verkürzt die

Zeit zwischen Schichtherstellung und Messung, da sehr schnell wieder ein Druck von weniger als $1 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht wird, oberhalb dessen das LEED-Filament nicht betrieben werden sollte. Zudem verringert sich die Möglichkeit der weiteren Adsorption von Atomen aus dem Hintergrundgas.) Die exakte Präparation der einzelnen Schichten ist einerseits mit Hilfe des Kelvinschwingers über Austrittsarbeitsmessungen (aufgrund der Gitterelektrode auch während der Dosierungen) kontrollierbar, andererseits besteht die Möglichkeit Thermodesorptionsspektren aufzunehmen. Beide Methoden wurden zur Präparation und Charakterisierung der hier untersuchten Adsorbatschichten verwendet.

In der STM-Kammer befindet sich die Probe während der Probenreinigung und der Präparation i.a. in der sogenannten "Heizstation", vor der in einem festen Abstand (ca. 2 cm) eine Zuleitung aus dem Dosiersystem endet. Es ist aber auch möglich, während die Probe am Manipulator hängt, die Schicht vor dem Kelvinschwinger zu präparieren, da er ebenfalls wie in der LEED-Apparatur eine Gitterelektrode besitzt. Das Dosiersystem läßt sowohl die Präparation von Adsorbatschichten über den Kammerhintergrunddruck wie auch direkt über eine Zuleitung auf die in der Heizstation oder vor dem Kelvinschwinger befindliche Probe zu. Durch den geringen Abstand der Zuleitung zur Probe von ca. 2 cm läßt sich lokal eine hohe Dosis erreichen, ohne daß der Kammerdruck sich langfristig stark erhöht. Im allgemeinen erfolgt die Kontrolle der erzeugten Adsorbatschichten im Nachhinein direkt mit dem STM. Es besteht allerdings auch die Möglichkeit, während der STM-Messungen Gase zu dosieren. Hierbei ist die Bestimmung der Gesamtbedeckung allerdings mit einem Fehler behaftet, da sich die Gase aufgrund der Geometrie der Probenhalterung im STM nicht gleichmäßig verteilen können und so lokal geringere Bedeckungen gemessen werden können. Andererseits kann die Messung während der Dosierung Aufschluß geben über den zeitlichen Verlauf einer Schichtbildung, z.B. das erste Entstehen von kleinen Inseln aus 2 bis 3 Atomen, das Zerfallen oder Anwachsen dieser Inseln durch Diffusion und Adsorption, die Entstehung und weitere Entwicklung von verschiedenen Domänen, bevorzugte und gemiedene Bereiche der Adsorption aufgrund energetischer Unterschiede, bis sich endlich eine gesättigte Schicht ausgebildet hat.

Die Kontrolle der Schichten im Nachhinein durch STM-Messung birgt eine Schwierigkeit: Das STM-Bild entspricht nicht allein der topographischen Oberfläche der Probe, sondern beinhaltet ebenfalls Informationen über die lokale Verteilung der Elektronendichte und der Austrittsarbeit. Eine "Erhebung" im Bild kann einem geometrisch höher liegenden Atom entsprechen, muß es aber nicht. Die Unterscheidung zwischen geometrischer und elektro-

nischer Bildinformation lässt sich zumeist mit Zusatzinformationen treffen, die entweder aus weiteren STM-Messungen mit verschiedenen Parametern (Tunnelspannung und Tunnelstrom) oder aus anderen Meßmethoden gewonnen werden. So ist zuweilen erst nach einer Versuchsreihe mit steigender Adsorbatdosierung zu erkennen, welche "Erhebungen" oder "Senken" in dem STM-Bild, das ja bei gleich bleibendem Tunnelstrom die Bewegung der STM-Spitze zur Probe hin oder von der Probe weg darstellt, der gerade dosierten Adatomsorte entsprechen. Sauerstoffatome z.B. erscheinen meist als dunkle Punkte, d.h. als "Senke" im STM-Bild, während Rutheniumatome hell bzw. als "Erhebung" abgebildet werden. Die Abbildung einer bestimmten Atomsorte kann sich zudem bei unterschiedlichen Biasspannungen noch verändern. Effekte, die durch eine Mehrfachspitze hervorgerufen werden, lassen sich über Testmessungen an Einfachstufen oder Verunreinigungen auf der Oberfläche leicht erkennen. Auch eine eventuelle Beeinflussung der Meßergebnisse durch die zwischen Probe und STM-Spitze angelegte Biasspannung kann anhand einer Variation dieser Spannung überprüft und entsprechend vermieden werden.

Kapitel 4

Geometrische Struktur und lokale Eigenschaften der Adsorbatschichten

Die hier vorgestellten Ergebnisse der vier verschiedenen Adsorbatschichten basieren zum größten Teil auf der LEED-Strukturanalyse. Ergänzend dazu wurden STM-Messungen durchgeführt. Es existierten im Allgemeinen Modellvorstellungen der einzelnen hier untersuchten Strukturen. Diese wurden durch die LEED-IV-Analyse bestätigt. Es konnte die genaue geometrische Anordnung der Adsorbate und der oberen, rekonstruierten Rutheniumlagen bestimmt werden, anhand derer die Bindungslängen und internen Abstände der Kristalloberfläche errechnet wurden. Für alle Schichten konnten adsorptionsbedingten Rekonstruktionen der Oberfläche erklärt und vergleichend mit Schichten ähnlicher Koadsorbatsysteme Trends der geometrischen Parameter gefunden werden.

Kapitel 4.1 befaßt sich mit einer neuen Sauerstoffüberstruktur bei einer Bedeckung von 0.75 ML, der (2×2) -3O-Struktur. STM-Bilder, die bei Bedeckungen von ca. 0.6 ML Sauerstoff aufgenommen wurden, gaben den Hinweis auf die Anordnung in einer dichteren Struktur, deren Bedeckung zwischen der schon bekannten (2×1) -O-Schicht bei 0.5 ML Sauerstoff und der (1×1) -O-Schicht bei 1 ML liegt. Desweiteren wurde die Koadsorption von NO auf diese dichte Sauerstoffschicht untersucht.

Kapitel 4.2 zeigt die Auswirkung der Koadsorption von verschiedenen Mengen Wasserstoff auf die bereits bekannte (2×2) -O-Struktur. Man erwartete dadurch adsorptionsbedingte Änderungen der Rutheniumatompositionen. Zudem erhoffte man sich, daß auch Wasserstoffposition, die bisher meist in LEED-IV-Analysen als schwacher Streuer vernachlässigt wurde, bestimmbar wäre; was die hier vorgestellte LEED-IV-Analyse zeigt.

In Kapitel 4.3 wird ganz von STM-Untersuchungen bestritten. Es befaßt sich von der Herstellung lokaler bis zur Wechselwirkung dieser Oberflächenverspannungen mit Testgasen. Adsorbiert wurden sowohl Sauerstoff als auch Kohlenmonoxid bei unterschiedlichen Bedeckungen.

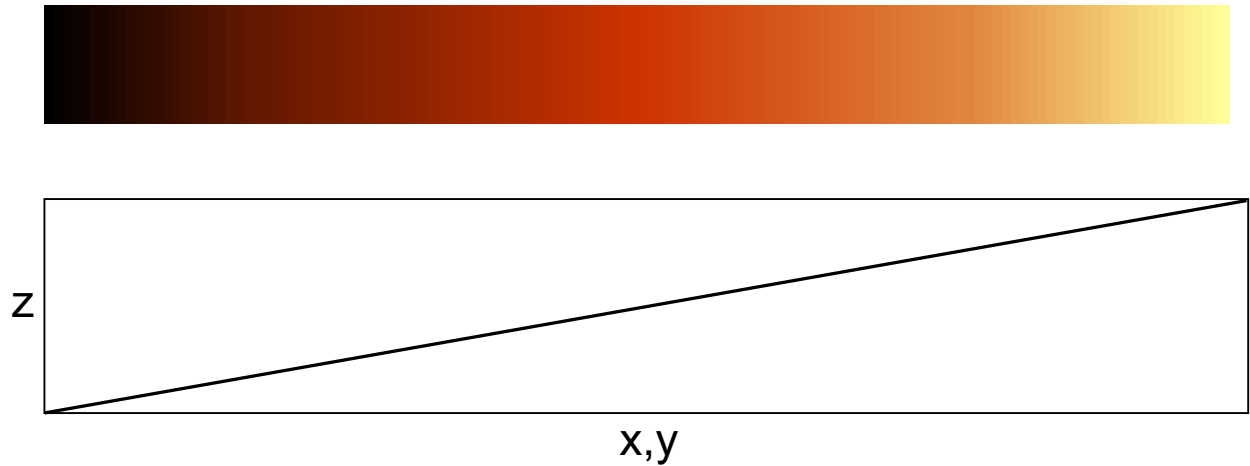


Abbildung 4.1: Farbskala der STM-Bilder: Ein Vorfahren der STM-Spitze im "constant current"-Modus wird durch eine dunklere Farbgebung gekennzeichnet, die hellen Stellen in den STM-Bildern entsprechen einer Zurückbewegung der Spitze. Im topographischen Bild entspricht dies der Höhenverteilung (z -Richtung) der Oberfläche (x - y -Richtung).

Alle STM-Aufnahmen wurden im "constant current"-Modus durchgeführt. Als Farbskala wurde, wenn nicht anders angegeben, die oben in Abbildung 4.1 dargestellte Farbverteilung gewählt. Ein Vorfahren der Spitze um den Tunnelstrom konstant zu halten ergibt eine dunklere Färbung, das Zurückfahren der Spitze von der Probe entspricht einer helleren Farbgebung. In der rein topographischen Interpretation bedeutet dies, daß helle Bereiche höher als dunkle Bereiche liegen. In unteren Teil der Abbildung 4.1 ist dies durch die Koordinatenrichtungen x - y für die Probenebene und z für die topographische Höhe der Probenoberfläche skizziert. Diese einfache Übertragung ist aber nur auf einem Oberflächenbereich mit lokal gleicher Elektronendichteverteilung und gleicher Austrittsarbeit richtig. Bei einer adsorbatbedeckten Probe können durchaus höherliegende Adatome dunkel gegenüber dem darunterliegenden Rutheniumsubstrat erscheinen. Im Allgemeinen wird der adsorbierte, atomare Sauerstoff bei einer metallischen STM-Spitze als "Vertiefung" dargestellt, er erscheint also dunkel gegenüber der Rutheniumoberfläche. Dies ist Übereinstimmung zu theoretischen Voraussagen [102], die für den elektronegativen Sauerstoff eine Reduzierung der lokalen Zustandsdichte

(= LDOS) an der Fermienergie angeben.

4.1 Dichte Sauerstoffschichten

Die Untersuchung der Chemisorption auf gut definierten Einkristalloberflächen ist Voraussetzung zum Verständnis chemischer Reaktionen auf den Oberflächen. Die Experimente werden i.a. unter UHV-Bedingungen (d.h. bei Partialdrücken unter ca. 10^{-6} mbar) durchgeführt, da dort mit den Standardmethoden der Oberflächenphysik gemessen werden und so die Oberfläche gut kontrolliert werden kann. Die technische Anwendung dieser Grundlagenforschung wird unter "realen" Bedingungen der Katalyse, also bei einem Druck von 1 bar und mehr stattfinden. Dieser Unterschied wird oft als sogenannte "pressure gap" bezeichnet. Manche Systeme scheinen unter UHV-Bedingungen nicht so gut für die Katalyse geeignet zu sein, die Adsorbate lassen sich z.B. aus kinetischen Gründen nicht in ausreichendem Maße auf der Oberfläche anreichern. Lange Zeit hielt man auch den Sauerstoff für ein derartiges Adsorbat. Erst seit kurzer Zeit ist bekannt, daß 0.5 ML Sauerstoff nicht die Sättigungsbedeckung auf Ru(001) darstellt, sondern daß sich auch große Bedeckungen bei mäßiger Sauerstoffdosierung über die dissoziative Adsorption erreichen lassen. Eine derartige dichte Sauerstoffschicht stellt die (2×2) -3O-Struktur dar, deren genaue Geometrie als Grundvoraussetzung zum allgemeinen Verständnis der Adsorption und der dadurch bedingten Rekonstruktionen hier untersucht wurde. Auf diese Schicht läßt sich Stickoxid adsorbieren, wodurch die (2×2) -(3O+NO)-Koadsorbatschicht entsteht.

4.1.1 Die (2×2) -3O-Struktur

Die meisten der bisher unternommenen Untersuchungen von Sauerstoff auf Ru(001) konzentrierten sich vor allem auf Bedeckungen bis 0.5 ML. Es wurde beobachtet, daß sich bei geringen Sauerstoffbedeckungen ab ca. 0.1 ML Inseln der (2×2) -O-Struktur [103] bilden. Zwischen diesen einzelnen Inseln herrscht Diffusion des atomaren Sauerstoffs vor. Bei 0.25 ML ist die gesamte Oberfläche des Kristalls mit der gesättigten (2×2) -O-Struktur bedeckt. Abbildung 4.2 zeigt ein STM-Bild dieser (2×2) -O-Struktur in atomarer Auflösung. Der Sauerstoff erscheint dunkel gegenüber dem Ruthenium, da er zu einer Reduktion des Tunnelstroms im Vergleich zu Ruthenium führt. Die Sauerstoffbedeckung beträgt ca. $\Theta_{\text{O}} = 0.245$ ML, somit ist die (2×2) -O-Überstruktur fast vollständig. Die verstreut auftretenden hellen Stellen in den unteren Bildhälfte sind einzelnen Sauerstoffleerstellen in dieser Struktur zuzuordnen.

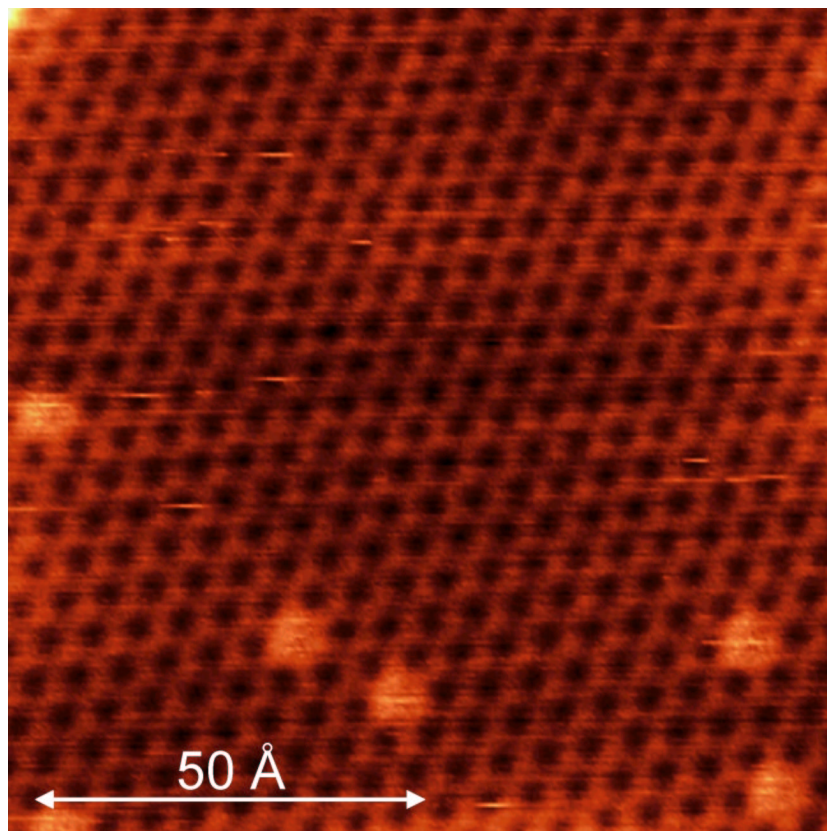


Abbildung 4.2: STM-Bild der (2×2) -O-Struktur in atomarer Auflösung. Der Sauerstoff erscheint dunkel gegenüber dem Rutheniumsubstrat. Die Sauerstoffbedeckung beträgt ca. $\Theta_{\text{O}} = 0.245$ ML. Die hellen Flecken anstelle des dunklen Sauerstoffs in der (2×2) -Struktur sind einzelnen Leerstellen zuzuordnen.

Bei bestimmten Tunnelbedingungen, d.h. einer bestimmten Spitzenkonfiguration, Biasspannung und eines bestimmten Tunnelstroms, lassen sich sogar die inäquivalenten Rutheniumatome der obersten Lage unterscheiden (siehe Abbildung 4.3). Hier beträgt die Bedeckung nur ca. $\Theta_{\text{O}} = 0.19$ ML. Es sind einzelne Leerstellen und kleine Leerstelleninseln zu beobachten. Die einzelnen Sauerstoffatome sind in atomarer Auflösung zu erkennen, sie erscheinen dunkel gegenüber dem Substrat. Die Rutheniumatome der obersten Lage werden mit zwei unterschiedlichen Helligkeiten abgebildet: Im Dreieck zwischen drei Sauerstoffatomen befindet sich entweder ein heller Punkt, oder die Fläche ist mit mittlerer Helligkeit gefüllt. Die Strukturanalyse der (2×2) -O-Schicht [103] ergab ein für einen dichtgepackten Kristall ungewöhnlich starkes "buckling" der obersten zwei Rutheniumlagen. Die drei Substratome der Einheitszelle, an die der Sauerstoff bindet, erheben sich relativ zur Kristalloberfläche

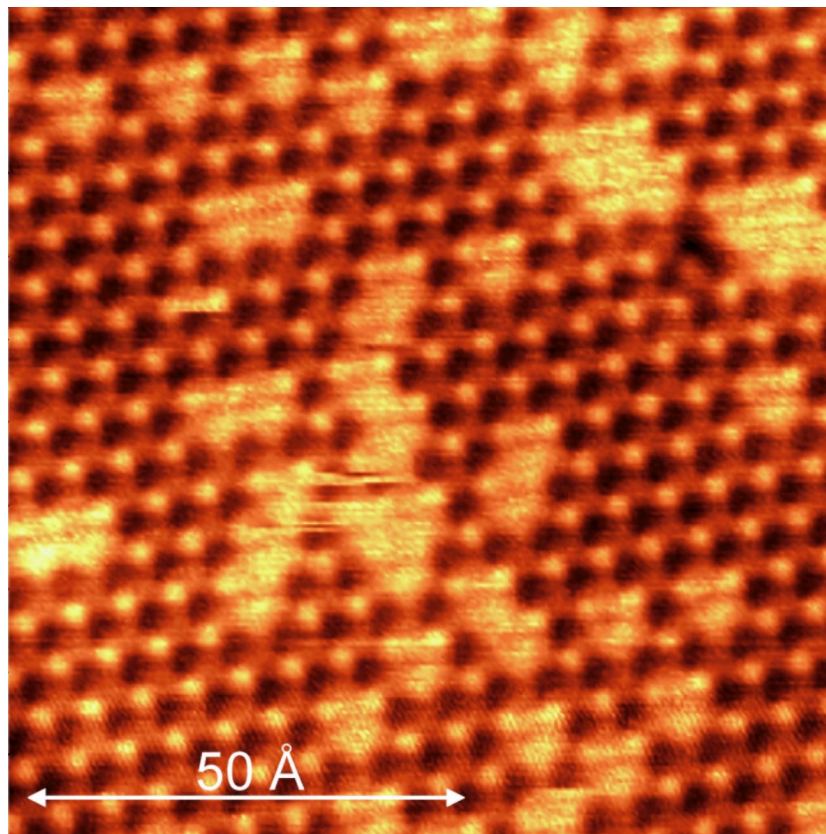


Abbildung 4.3: STM-Bild der (2×2) -O-Struktur bei einer Bedeckung von ca. $\Theta_{\text{O}} = 0.19$ ML. Der Sauerstoff ist atomar aufgelöst zu erkennen, die inäquivalenten Rutheniumatome der obersten Lage sind durch ihre Helligkeit unterscheidbar.

um 0.07 \AA über das vierte nicht zum Sauerstoff bindende Rutheniumatom. Dies könnte eine rein geometrische Erklärung für den hier beobachteten Tunnelkontrast sein. Da sich aber diese inäquivalenten Atome durch die teilweise vorhandene Bindung zum Sauerstoff auch elektronisch unterscheiden, ist möglicherweise auch darin die Ursache des unterschiedlichen Tunnelkontrastes zu sehen. Ein Vergleich der hellen und dunkleren Flächen pro Einheitszelle führt eher zu dem Schluß, daß der helle Punkt zwischen den drei Sauerstoffatomen dem nicht an den Sauerstoff gebundenen Atom der Einheitszelle entspricht. Diese Vermutung ist in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß das in den Sauerstoffleerstellen der Schicht sichtbare Ruthenium denselben Tunnelkontrast aufweist wie die hellen Punkte zwischen der (2×2) -O-Struktur. Stellen um diffundierende Sauerstoffatome (nur unvollständig abgebildeter Sauerstoff, in der Mitte des STM-Bildes mehrmals vorhanden) zeigen nur dann eine etwas dunklere Färbung in der Scanreihe, wenn sich der Sauerstoff noch dort befindet.

Diffundiert er weg, ist auch die dunklere Färbung verschwunden.

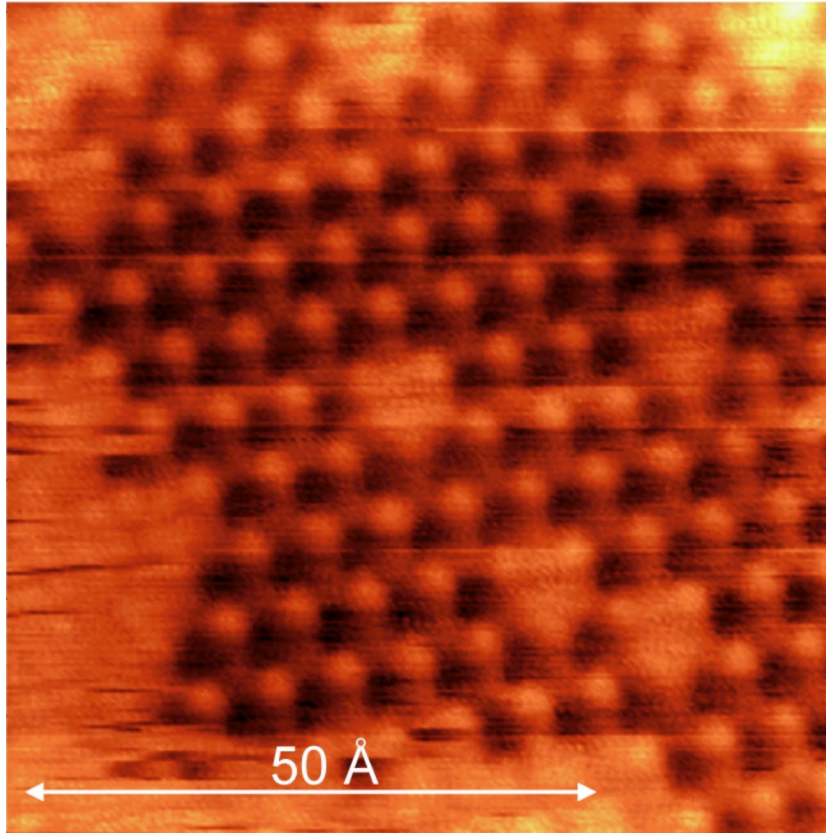


Abbildung 4.4: STM-Bild der (2×2) -O-Insel mit atomarer Auflösung bei einer Bedeckung von $\Theta_{\text{O}} = 0.1$ ML. Die "dreieckige" Form des Sauerstoffs gibt die Bindung an die drei darunterliegenden Rutheniumatome wieder.

Nur bei hochauflösender Spitzenkonfiguration erscheint der Sauerstoff gelegentlich "dreieckig" (Abbildung 4.4). Dies ist kein Spitzen-Artefakt, denn je nach Terrasse sind die "Dreiecke" aufrecht oder auf dem Kopf stehend. Die dreieckige Form spiegelt die Verteilung der bindenden Elektronen des Sauerstoffs an das Substrat wider. Eine Terrasse höher oder tiefer dreht aufgrund der hcp-Stapelung die Orientierung der "Dreiecke" um.

Steigert man die Sauerstoffbedeckung auf 0.5 ML, so bildet sich die (2×1) -O-Struktur [104] aus (Abbildung 4.5). Hier ordnet sich der Sauerstoff in Reihen parallel zu den Oberflächenatomen des Rutheniums an. Entsprechend der dreizähligen Symmetrie der Substratoberfläche können drei Richtungen dieser Reihen auftreten. Der Abstand der Reihen beträgt 4.69 Å. Entlang der Reihen entspricht der Abstand von einem Sauerstoffatom zum nächsten dem Atomabstand des Rutheniumsubstrats, also 2.71 Å. (Der helle Fleck links oben im Bild

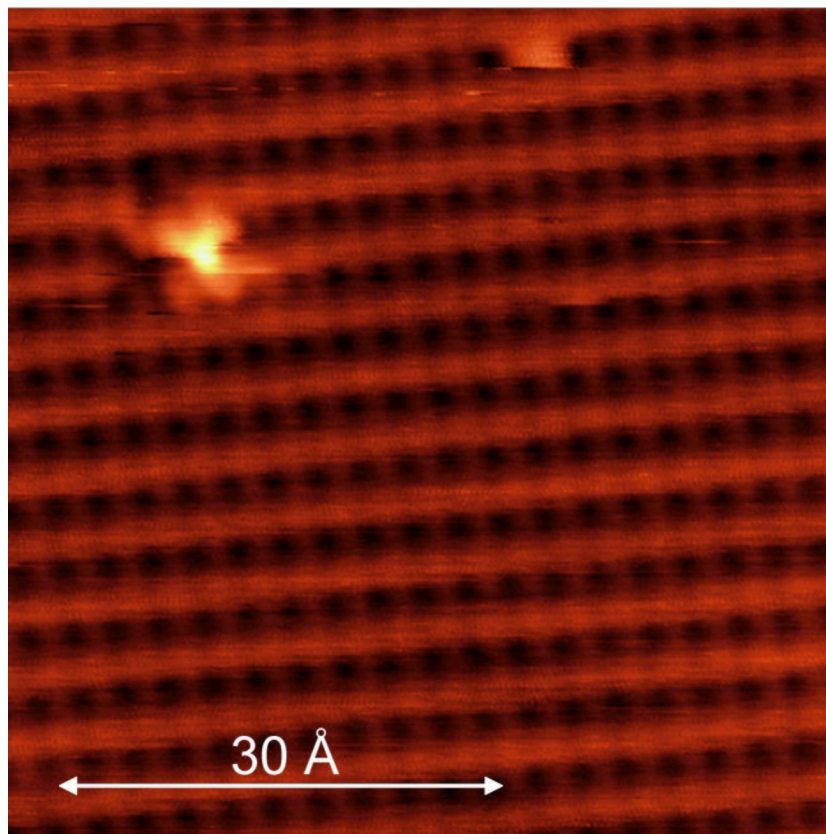


Abbildung 4.5: STM-Bild der (2×1) -O-Struktur bei $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML. Die einzelnen Sauerstoffatome, dunkel gegenüber dem Ruthenium, werden atomar aufgelöst abgebildet. Dargestellt ist eine Domäne der Reihenstruktur.

ist auf eine Verunreinigung oder einen Defekt zurückzuführen.) Oben am Bildrand kann man die Diffusion eines Sauerstoffatoms aus einer Reihe heraus beobachten. Ein paar Scanreihen ist das Sauerstoffatom zu beobachten, dann diffundiert es fort und wird in den folgenden Scans nicht mehr beobachtet. Im Bild entspricht dies einer Leerstelle in der (2×1) -Reihe.

Lange Zeit wurde angenommen, daß unter UHV-Bedingungen die maximal erreichbare Bedeckung für die dissoziative Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur 0.5 ML beträgt. Dies ist jedoch weder eine thermodynamische noch eine geometrische Grenze, beträgt doch bei der (2×1) -O-Struktur der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand entlang der Reihen dem Rutheniumgitterabstand. Die 0.5 ML Sauerstoffbedeckung auf Ru(001) entsprechen einer rein kinetischen Begrenzung der Bedeckung. Bei tieferen Adsorptionstemperaturen ist eine Sauerstoffbedeckung von ca. 0.6 ML möglich, da aufgrund der tieferen Temperatur die Diffusion der Sauerstoffatome im Vergleich zur Raumtemperatur vermindert ist. Die Schicht ist

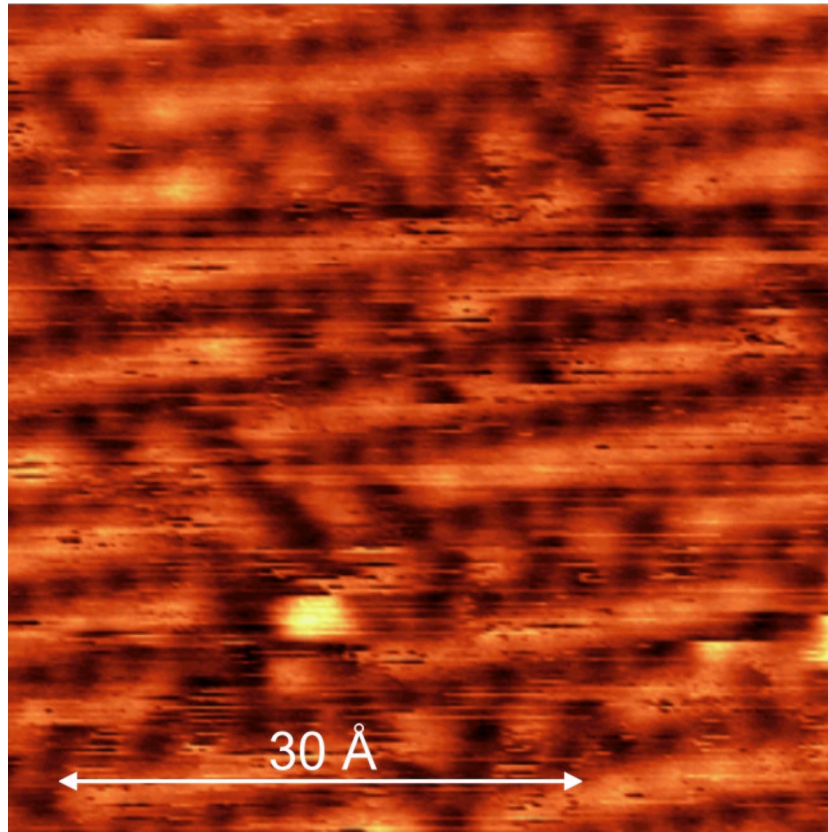


Abbildung 4.6: STM-Bild der lokalen (2×2) -3O-Struktur bei $\Theta_{\text{O}} = 0.6$ ML. Zusätzlich zu der (2×1) -O-Reihenstruktur werden einzelne Sauerstoffatome zwischen diesen Reihen beobachtet. Sie halten zueinander den Abstand von 2 Ru-Gitter-Plätzen $d_{\text{Ru-Ru}}$ ein. Der atomar aufgelöste Sauerstoff erscheint dunkel gegenüber dem Ruthenium.

dadurch schlechter geordnet, sodaß lokal Bereiche mit geringerer Bedeckung als 0.5 ML Sauerstoff existieren, in denen dissoziative Adsorption stattfinden kann. Nachfolgendes Tempern erzeugt eine geordnete (2×1) -O-Reihenstruktur mit zusätzlichen Sauerstoffatomen. Dabei sitzen die einzelnen zusätzlichen Atome zwischen den (2×1) -O-Reihen. Es tritt eine langsame Diffusion dieser zusätzlichen Sauerstoffatome auf, sie erfolgt quer zu den Reihen. Ein Atom der Reihe springt auf den Platz zwischen den Reihen, der frei gewordene Reihenplatz wird sofort wieder durch ein nachrückendes Atom besetzt [81]. Abbildung 4.6 zeigt in einem atomar aufgelösten STM-Bild die Anordnung der zusätzlichen Sauerstoffatome (dunkel gegenüber dem Ruthenium) bei einer Bedeckung von $\Theta_{\text{O}} = 0.6$ ML. Die Sauerstoffatome zwischen den (2×1) -O-Reihen halten einen Mindestabstand von zwei Rutheniumgitterplätzen $d_{\text{Ru-Ru}} = 5.42 \text{ \AA}$ ein. Zusätzliche Sauerstoffatome zwischen benachbarten Reihen ordnen sich

immer versetzt zueinander an, sodaß sich lokal eine (2×2) -3O-Struktur (Strukturmodell siehe Abbildung 4.7) formiert. (Das Rauschen im Bild ist auf eine Spitzeninstabilität zurückzuführen. Bei Raumtemperatur ist eine monoatomare Spitze meist nur kurze Zeit stabil. Der helle Fleck wird durch eine Verunreinigung oder einen Defekt der Oberfläche hervorgerufen.)

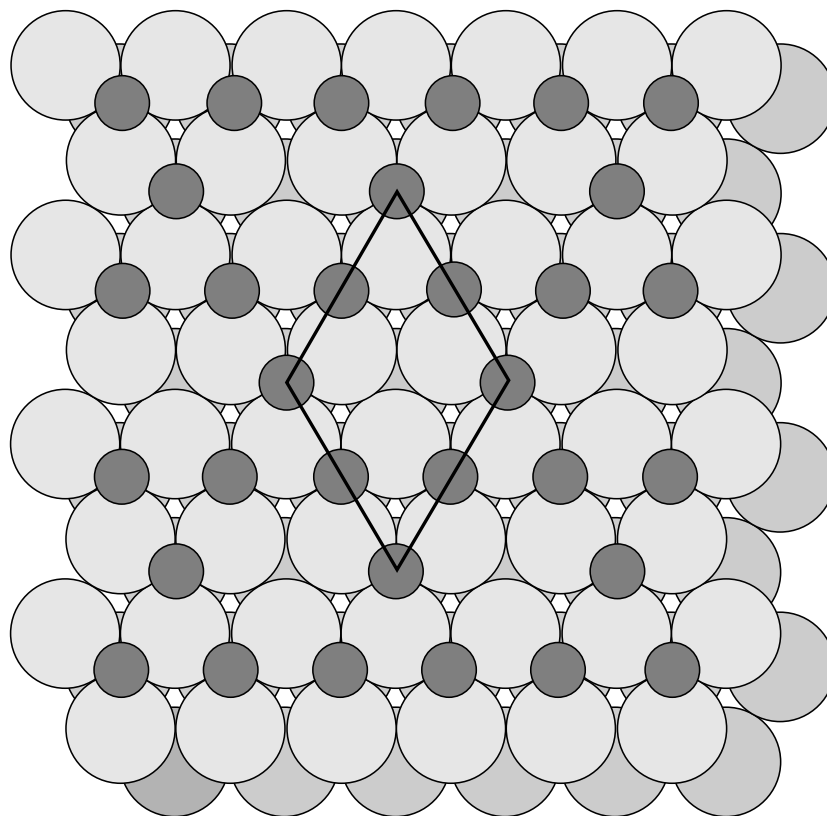


Abbildung 4.7: Schematisches Modell der (2×2) -3O-Struktur: Dargestellt sind zwei Lagen Ruthenium, darauf adsorbiert 0.75 ML Sauerstoff. Der Sauerstoff besetzt ebenso wie bei den drei anderen geordneten Sauerstoffüberstrukturen die dreifach koordinierten hcp-Plätze des Rutheniumkristalls. Drei Sauerstoffatome sind pro (2×2) -Einheitszelle vorhanden, sodaß sich eine (2×2) -Lochstruktur der unbesetzten hcp-Plätze ergibt.

Verschlechtert sich der Spitzenzustand, so kann der Sauerstoff nicht mehr atomar aufgelöst werden. Abbildung 4.8 zeigt ein STM-Bild bei einer Sauerstoffbedeckung von ca. $\Theta_{\text{O}} = 0.6$ ML. Darin sind sowohl (2×1) -O-Reihen wie auch lokal dichtere Bereiche auf der Oberfläche festzustellen. Zu sehen sind hier die Fehlstellen in der Sauerstoffschicht. Die atomare Auflösung einer (2×1) -Reihenstruktur bleibt bei diesem Spitzenzustand erhalten. Wie bereits in Abbildung 4.6 ordnen sich die zusätzlichen Sauerstoffatome zu einer lokalen (2×2) -3O-Struktur an, welche aber als (2×2) -Lochstruktur abgebildet wird. Die hellen

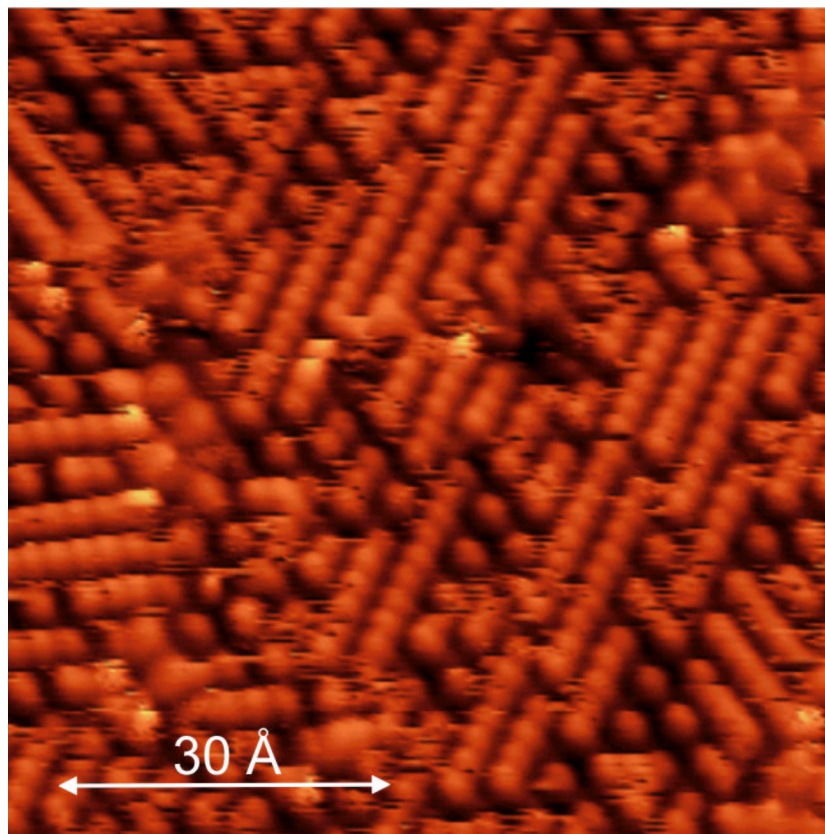


Abbildung 4.8: STM-Bild der lokalen (2×2) -3O-Struktur bei ca. $\Theta_{\text{O}} = 0.6$ ML. Der Sauerstoff ist nicht atomar aufgelöst zu erkennen. Die (2×1) -O-Reihenstruktur bleibt bei dieser Spitzenkonfiguration sichtbar, die lokalen Bereiche mit (2×2) -3O-Struktur aber erscheinen als (2×2) -Lochstruktur.

Punkte dieser Lochstruktur halten zueinander einen Abstand von zwei Ru-Gitter-Plätzen $2 \cdot d_{\text{Ru-Ru}} = 5.42 \text{ \AA}$ ein. Die kurzen, hellen Querstreifen sind auf die Diffusion einzelner Sauerstoffatome, bzw. Leerstellen zurückzuführen.

Als Beispiel, wie verschieden dieselbe Schicht bei unterschiedlichen Spitzenkonfigurationen abgebildet wird, soll hier noch Abbildung 4.9 gezeigt werden. Wieder ist die Rutheniumoberfläche mit ca. 0.6 ML Sauerstoff belegt. Die einzelnen Sauerstoffatome sind als helle Punkte gegen einen dunklen Hintergrund atomar aufgelöst zu erkennen. Die Reihen mit unbesetzten hcp-Plätzen sind sehr hell und ohne Struktur. Die zusätzlich zu 0.5 ML Sauerstoff vorhandenen Atome unterbrechen diese hellen Reihen mit einem hellem Punkt, der von einer dunklen Umgebung umrahmt ist. Diese drei verschiedenen STM-Bilder der gleichen Sauerstoffbedeckung aber unterschiedlicher Spitzenkonfiguration zeigen, daß sich STM-Bilder oft

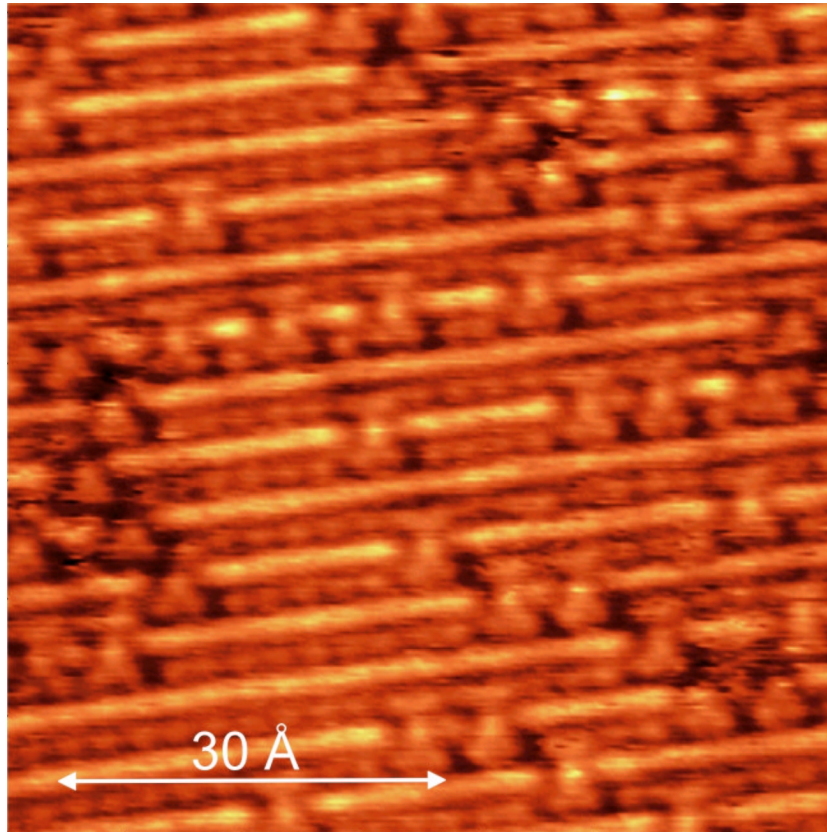


Abbildung 4.9: STM-Bild der lokalen (2×2) -3O-Struktur bei einer Sauerstoffbedeckung von ca. $\Theta_{\text{O}} = 0.6$ ML. Die Sauerstoffatome sind atomar aufgelöst als helle Punkte in dunklen Reihen zu erkennen, die hellen Reihen sind den unbesetzten hcp-Plätzen zuzuordnen. Diese Reihen werden von den zusätzlich zur (2×1) -O-Struktur vorhandenen Sauerstoffatomen unterbrochen.

nur über Serien von Bildern z.B. unterschiedlicher Bedeckung deuten lassen.

Höhere Sauerstoffbedeckungen als 0.6 ML lassen sich gut mit NO_2 -Dosierungen bei einer Adsorptionstemperatur von ca. 600 K erzielen [105]. Dabei dissoziiert das NO_2 zu NO , welches sofort wieder desorbiert, und zu atomarem Sauerstoff, der sich auf der Oberfläche anreichert. Auf diese Weise wurde die (1×1) -O-Struktur [106] präpariert. Aber auch über große Dosen Sauerstoff (> 200 L) werden dichtere Sauerstoffschichten als die (2×1) -O-Struktur erreicht. Die verschiedenen Sauerstoff-Überstrukturen lassen sich als (2×2) -Überstrukturen mit $N = 1 - 4$ Sauerstoffatomen in der (2×2) -Einheitszelle darstellen, $N = 4$ entspricht dann der (1×1) -O-Struktur.

Abbildung 4.10 zeigt ein STM-Bild der (2×2) -3O-Struktur bei 0.75 ML Sauerstoff. Es

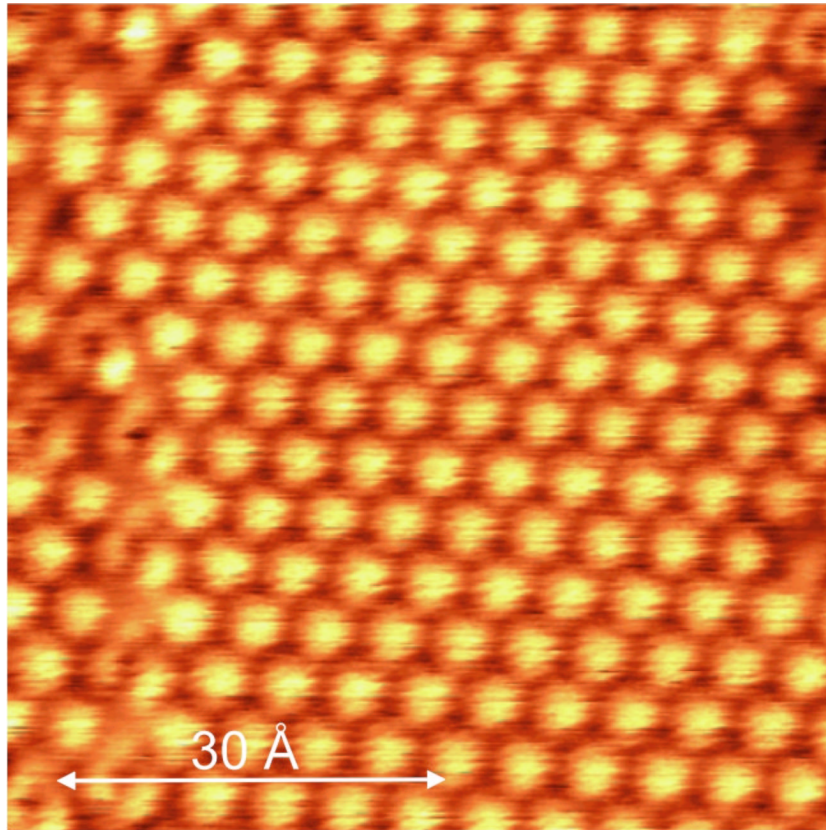


Abbildung 4.10: STM-Bild der (2×2) -3O-Struktur bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta_{\text{O}} = 0.75$ ML. Die einzelnen Sauerstoffatome sind nicht atomar aufgelöst, sichtbar ist die (2×2) -Lochstruktur, die den unbesetzten hcp-Plätzen entspricht. Links im Bild verläuft eine Domänengrenze.

wird eine helle (2×2) -Struktur beobachtet. Aus der Reihe unterschiedlicher Bedeckungen folgt der Schluß, daß bei einer metallischen STM-Spitze der Sauerstoff dunkel gegenüber dem Ruthenium abgebildet wird. Anhand der dosierten Menge an Sauerstoff (200 - 250 L) kann ausgeschlossen werden, daß es sich hier um eine Sauerstoffbedeckung von 0.25 ML handelt, da allein für die (2×1) -O-Reihenstruktur bei 0.5 ML nur ca. 5 - 10 L Sauerstoff nötig sind. Die Bedeckung ist also höher als 0.5 ML und die helle Struktur entspricht der (2×2) -Lochstruktur entsprechend Abbildung 4.7. Die hellen Punkte sind die unbesetzten hcp-Plätze. Der Sauerstoff ist nicht atomar aufgelöst zu erkennen. Auch theoretische Berechnungen [107] sagen eine (2×2) -3O-Struktur als weitere stabile Überstruktur voraus. Diese (2×2) -3O-Struktur wurde bereits mittels HREELS [108] untersucht, wobei die dynamischen Ergebnisse ein Strukturmodell vorgeben, welches mit der Adsorbatanordnung aus STM-

Daten übereinstimmt. Ob der Sauerstoff wie bei 0.25 ML, 0.5 ML und 1 ML die hcp-Plätze besetzt, kann nur die LEED-IV-Analyse zeigen. Hier wird zudem die Bindungslänge des Sauerstoffs und die internen Atomabstände der adsorbatbedeckten Kristalloberfläche bestimmt. STM-Bilder zeigen nur die grobe Anordnung der Atome. Die Kombination der Methoden kann helfen, die richtige Modellstruktur zu identifizieren.

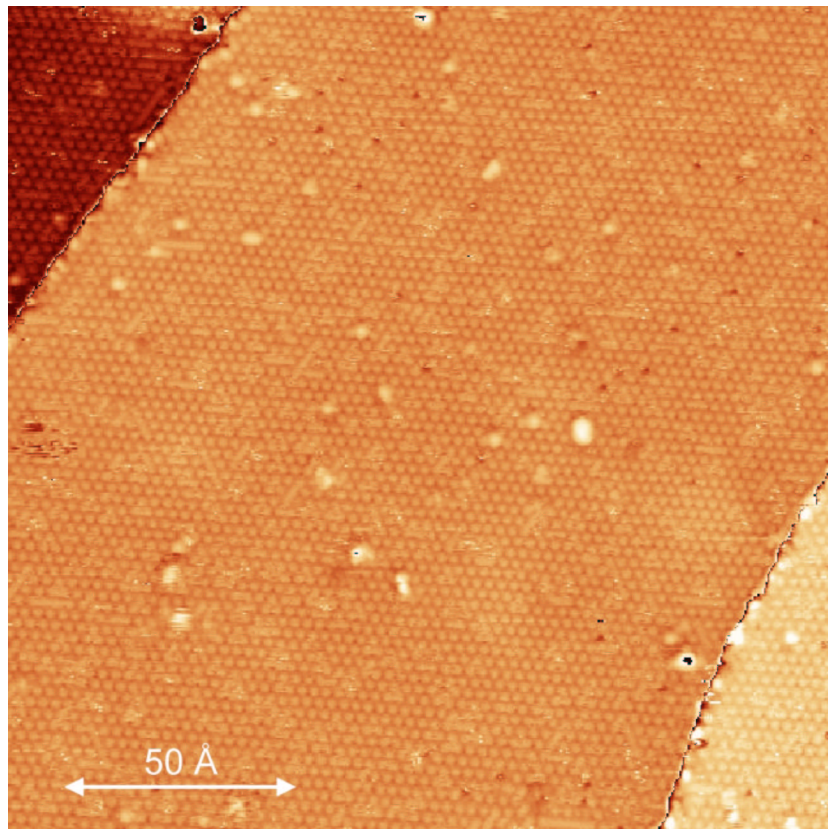


Abbildung 4.11: STM-Bild der (2×2) -Lochstruktur bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta_{\text{O}} \approx 0.72$ ML. Die drei Terrassen, links oben im Bild die unterste, rechts unten die oberste, sind mit jeweils einer Domäne der (2×2) -Lochstruktur bedeckt. Die Farbgebung so gewählt, daß auf jeder der ebenen Terrassen die anfangs gezeigte Farbskala einmal durchlaufen wird. Als Artefakt dieser Farbgebung erscheint je ein helle und eine dunkle Linie an der Stufenkante.

In dem STM-Bild 4.11 ist ein größerer Probenausschnitt bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta_{\text{O}} \approx 0.72$ ML zu sehen. Abgebildet sind drei Terrassen, links oben und rechts unten verlaufen Stufen. Die oberste Terrasse befindet sich rechts unten im Bild, die unterste links oben. Die Farbgebung des Bildes ist, um auf jeder Terrasse einen guten Kontrast zu

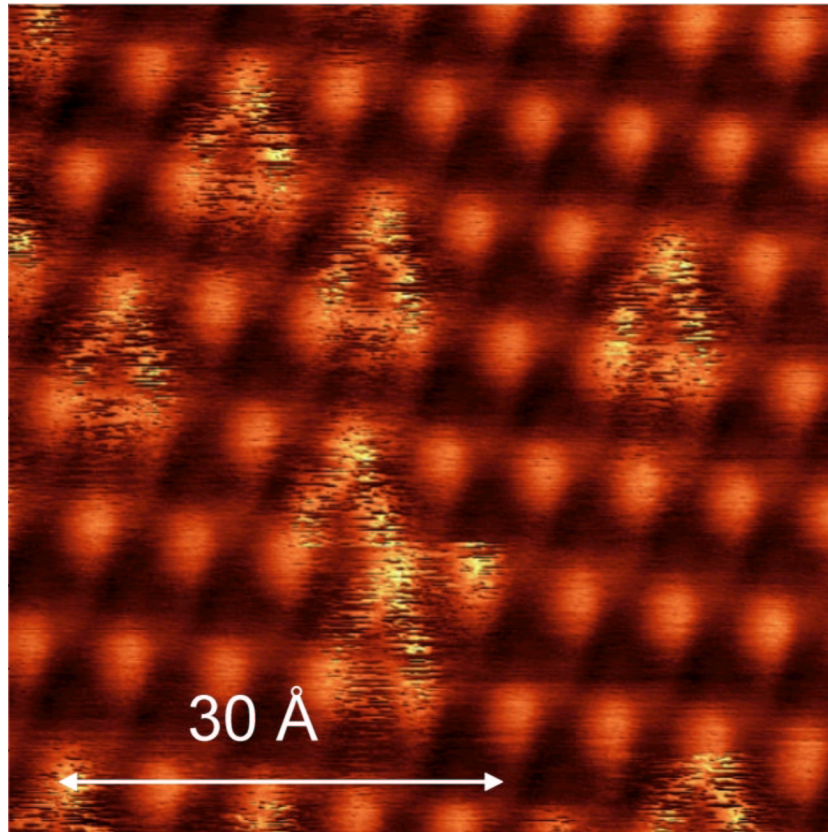


Abbildung 4.12: Kleiner Bildausschnitt der (2×2) -Lochstruktur bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta_{\text{O}} \approx 0.72 \text{ ML}$. Die einzelnen Sauerstoffatome werden bei den hier vorliegenden Tunnelbedingungen nicht atomar aufgelöst. Die Sauerstofffehlstellen in der Lochstruktur sind an den hellen, dreieckigen Bereichen, welche von schneller Diffusion geprägt sind, zu erkennen. Hier teilen sich zwei Sauerstoffatome drei mögliche Adsorptionsplätze der Struktur. Die Diffusion zwischen diesen Plätzen erfolgt schneller als die Dauer eines Linienscans, wodurch die schnelle Abfolge von hellen und dunklen Bereichen hervorgerufen wird.

erzeugen, so gewählt, daß auf jeder der ebenen Terrassen die in der Einleitung zu Kapitel 4 gezeigte Farbskala einmal durchlaufen wird. Daher erscheint an den Stufenkanten jeweils eine helle und daneben eine dunkle Linie, die ein Artefakt dieser Farbgebung sind und keine geometrische Information beinhalten. Auf den Terrassen treten keine Domänengrenzen auf. Die einzelnen Sauerstoffatome sind hier nicht atomar aufgelöst zu erkennen, sondern es wird wieder die helle (2×2) -Lochstruktur beobachtet. Vereinzelt erkennt man noch sehr kleine Bereiche mit lokaler (2×1) -Reihenstruktur. Auch werden innerhalb der (2×2) -Lochstruktur helle, dreieckförmige, von drei Leerstellen der Lochstruktur begrenzte Bereiche beobachtet,

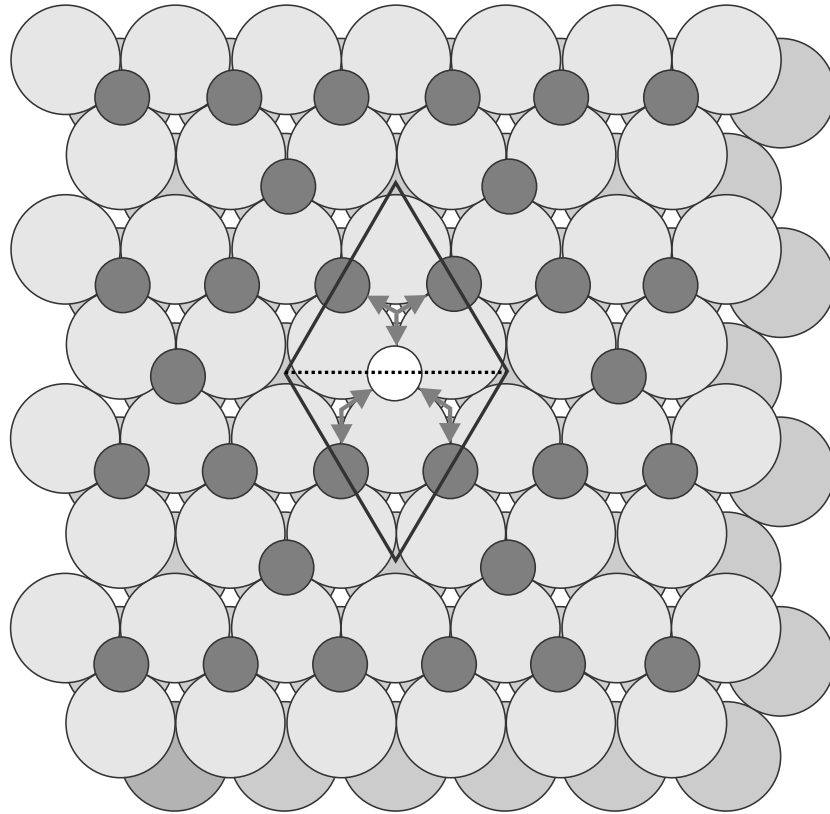


Abbildung 4.13: Modell einer Fehlstelle in der (2×2) -3O-Struktur. Die (2×2) -Einheitszelle ist in zwei inäquivalente Bereiche geteilt (gepunktete Linie). Die Diffusion der Fehlstelle (weiß gefüllter Kreis), deren Richtungen hier durch Pfeile gekennzeichnet wird, kann entweder im oberen Dreieck der Einheitszelle über den fcc-Platz im Zentrum stattfinden, oder im unteren Dreieck um den "on top"-Platz herum.

zwischen denen schnelle Diffusion vorherrscht. Hier handelt es sich um einzelne, **lokalisierte** Fehlstellen in der (2×2) -3O-Schicht. Zwei Sauerstoffatome teilen sich die drei möglichen hcp-Plätze der Einheitszelle der (2×2) -3O-Struktur. Die Sauerstoff-Fehlstelle der (2×2) -3O-Struktur bleibt nicht statisch an einem hcp-Platz, sondern diffundiert über Zwischenplätze zwischen den drei möglichen hcp-Plätzen der Struktur [109]. Dabei handelt es sich eindeutig um Fehlstellen der Sauerstoffschicht, da sich die Anzahl dieser "Dreiecke" über die Sauerstoffdosierung verändern läßt. Dies schließt eine Verunreinigung der Oberfläche aus. Die hier beobachtete Lokalisierung der Fehlstellen der (2×2) -3O-Schicht ist nicht auf Defekte des Oberflächengitters zurückzuführen, da eine sehr langsame Diffusion dieser lokalisierten Fehlstellen beobachtet wird. Diese ist allerdings um drei Größenordnungen langsamer als die schnelle Diffusion innerhalb des "Dreiecks". Dort diffundieren die Sauerstoffatome, bzw. die

Fehlstellen so schnell, daß sie, während die STM-Spitze den Bereich von $2 \cdot a = 5.42 \text{ \AA}$ zwischen zwei Punkten der (2×2) -Lochstruktur abtastet, nicht vollständig in einer Scanlinie des STM abgebildet werden, sondern in dieser Zeit mehrfach nacheinander hin- und wieder wegdiffundieren. Im STM-Bild wird dies durch kurze horizontale Streifen abgebildet. Der kleine Bildausschnitt (Bildgröße: $50 \times 50 \text{ \AA}$, Scangeschwindigkeit: 980 \AA/s) in Abbildung 4.12 macht diese schnelle Diffusion der Fehlstellen der Struktur bzw. der Sauerstoffatome deutlich. Die einzelnen Sauerstoffatome werden bei den hier vorliegenden Tunnelbedingungen nicht atomar aufgelöst, nur die (2×2) -Lochstruktur ist zu erkennen. Die Sauerstofffehlstellen in der Lochstruktur entsprechen den hellen, dreieckigen Bereichen, welche von schneller Diffusion geprägt sind. Der schnelle Wechsel zwischen Hell und Dunkel im Bereich dieser "Dreiecke" wird nicht durch eine Spitzeninstabilität verursacht, da außerhalb der "Dreiecke" das Rauschen gering ist. Der Bereich innerhalb der "Dreiecke" ist daher eindeutig auf Diffusion zurückzuführen. Sowohl die Biasspannung als auch der Tunnelstrom wurden so gewählt, daß eine Beeinflussung der Beweglichkeit der Sauerstoffatome ausgeschlossen werden kann. Die Fehlstellen bzw. Sauerstoffatome diffundieren zwischen den drei möglichen Adsorptionsplätzen schneller als ein Linienscan dauert, wodurch im STM-Bild eine schnelle Abfolge von hellen und dunklen Bereichen entsteht. Die hier auftretende schnelle Diffusion der Fehlstelle ist nur über bestimmte Zwischenplätze möglich, die Fehlstelle ist an dieses "Dreieck" zwischen drei hcp-Plätzen gebunden. Kennzeichnend wird dies daran, daß pro Terrasse nur eine Spezies dieser "Dreiecke" beobachtet wird. Sie sind entweder aufrecht oder auf dem Kopf stehend orientiert. Eine Einfachstufe höher oder tiefer ist die Richtung des "Dreiecks" aufgrund der inäquivalenten Terrassen der 001-Ebene des Rutheniumkristalls durch die hcp-Stapelung umgekehrt. Die lokale Symmetrie ruft diese Beschränkung auf bestimmte Plätze des "Dreiecks" hervor. Eine Betrachtung der (2×2) -Einheitszelle in Abbildung 4.13 zeigt, daß sich die Raute der Einheitszelle in zwei nicht äquivalente Dreiecke aufteilt. Eines hat den "on top"-Platz im Zentrum (unteres Dreieck), das zweite den fcc-Platz (oberes Dreieck). Die Fehlstelle kann entweder im ersten Fall um den "on top"-Platz herum zum nächsten, sauerstoffbesetzten hcp-Platz wechseln oder im zweiten Fall über den fcc-Zwischenplatz im Zentrum zum nächsten hcp-Platz. (Der Weg direkt über den "on top"-Platz kann aus energetischen Gründen vernachlässigt werden, hcp-Plätze sind gegenüber den fcc-Plätzen energetisch begünstigt [106].) Der Weg um den "on top"-Platz mag zunächst wahrscheinlicher erscheinen, wenn man nur die gegenseitige Abstoßung naher Sauerstoffatome berücksichtigt, da sich die Sauerstoffatome bei der Bewegung über den fcc-Platz dort auf ca. 1.56 \AA annähern

müssen. Eine Untersuchung der Adsorbatanordnung relativ zu den Stufen des Kristalls zeigt aber, daß gerade dieser Weg beschränkt wird (Identifizierung des Stufentypes nach [81]). Die Diffusion findet also in dem Teilbereich der Einheitszelle mit dem fcc-Platz im Zentrum statt.

Präparation

Auf die gesättigte (2×1) -O-Struktur bei $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML werden bei einer Adsorptionstemperatur von $T_{\text{ads}} = 600$ K ca. 200 - 250 L O_2 dosiert. (Dieser Wert bezieht sich auf den Hintergrunddruck, die Dosierung über die Gasdusche ist ca. 5 mal so hoch bei einem Probenabstand von ca. 10 mm.) Selbst bei Dosierungen von bis zu 1000 L O_2 ist es nicht möglich, eine Sauerstoffschicht mit mehr als 0.75 ML zu adsorbieren, da der Haftkoeffizient bei dem Erreichen von 0.75 ML Sauerstoffbedeckung stark abfällt. Langsames Tempern auf 900 - 920 K erzeugt eine gut geordnete Schicht und unterdrückt Domänengrenzen. Die Qualität der Sauerstoffschicht bei 0.75 ML lässt sich über die Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid testen. Dabei werden bis zu 10 L CO bei 80 K auf die dichte Sauerstoffschicht adsorbiert. Auf eine gut geordnete (2×2) -3O-Schicht kann nur wenig Kohlenmonoxid adsorbieren. Dies geschieht vermutlich an den Domänengrenzen. Ist die Bedeckung geringer als 0.75 ML Sauerstoff, so gibt es lokale Bereiche mit einer (2×1) -Reihenstruktur. Darin ist der Haftkoeffizient für Kohlenmonoxid groß. Dies äußert sich in einem starken Abfall der Austrittsarbeit entsprechend der Größe dieser Bereiche. Lokal werden dort Bereiche der (2×2) -(2O+CO)-Honeycombstruktur [110] gebildet. Nach dieser Präparationsprozedur bildet sich eine gut geordnete, reproduzierbare (2×2) -3O-Überstruktur aus. Auf dem LEED-Schirm zeigt sich ein scharfes (2×2) -Reflexmuster, welches auf eine gute Ordnung der Schicht hinweist. Diese wird auch mit dem STM beobachtet.

Strukturmodelle

Bei der Aufnahme der LEED-Daten wird der gesamte k -Raum unter senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls aufgenommen. Dies umfaßt für diese Adsorbatschicht 15 verschiedene Ordnungen, 81 "beams" insgesamt, über einen Gesamtenergiebereich von 3192 eV. Die Intensitäten aller Reflexe zeigen keine Veränderung während der Messung (weniger als 1 % Abweichung), es werden keine Strahlenschäden der Schicht beobachtet. Die (2×2) -3O-Struktur bei 0.75 ML Sauerstoff ist gut reproduzierbar, ein Vergleich der aufgenommenen Datensätze weist nur geringe Abweichungen (< 2 %) auf. Die Reflexe gleicher Ordnung unterscheiden

sich nicht signifikant, die Abweichung von weniger als 5 % wird durch eine geringe Abweichung des Elektroneneinfallswinkels aus der Senkrechten verursacht.

Zur Strukturanalyse wird das "Symmetrized Automated Tensor LEED"-Programmpaket von Barbieri/Van Hove [111] benutzt, mit dem dynamische Rechnungen der Referenzstrukturen durchgeführt werden können. Die dazu benötigten "Phaseshifts" sowohl des Substrats als auch des Adsorbats werden nach dem Phaseshift-Programm von Barbieri und Van Hove [112] berechnet. Phaseshifts bis zu $l_{max} = 8$ werden in den Rechnungen berücksichtigt. Zu Beginn der Rechnungen wird das innere Potential auf 8 eV gesetzt, der Imaginärteil des inneren Potentials variiert entsprechend $4.5 \cdot E^{1/3}$ eV. Die Debye-Temperatur des Rutheniumsubstrats wird auf $\Theta_{Ru}^D = 440$ K festgelegt, die des Sauerstoffs auf $\Theta_O^D = 1217$ K. Zum Vergleich zwischen den experimentell gemessenen und den berechneten IV-Kurven dient der Pendry-R-Faktor R_p .

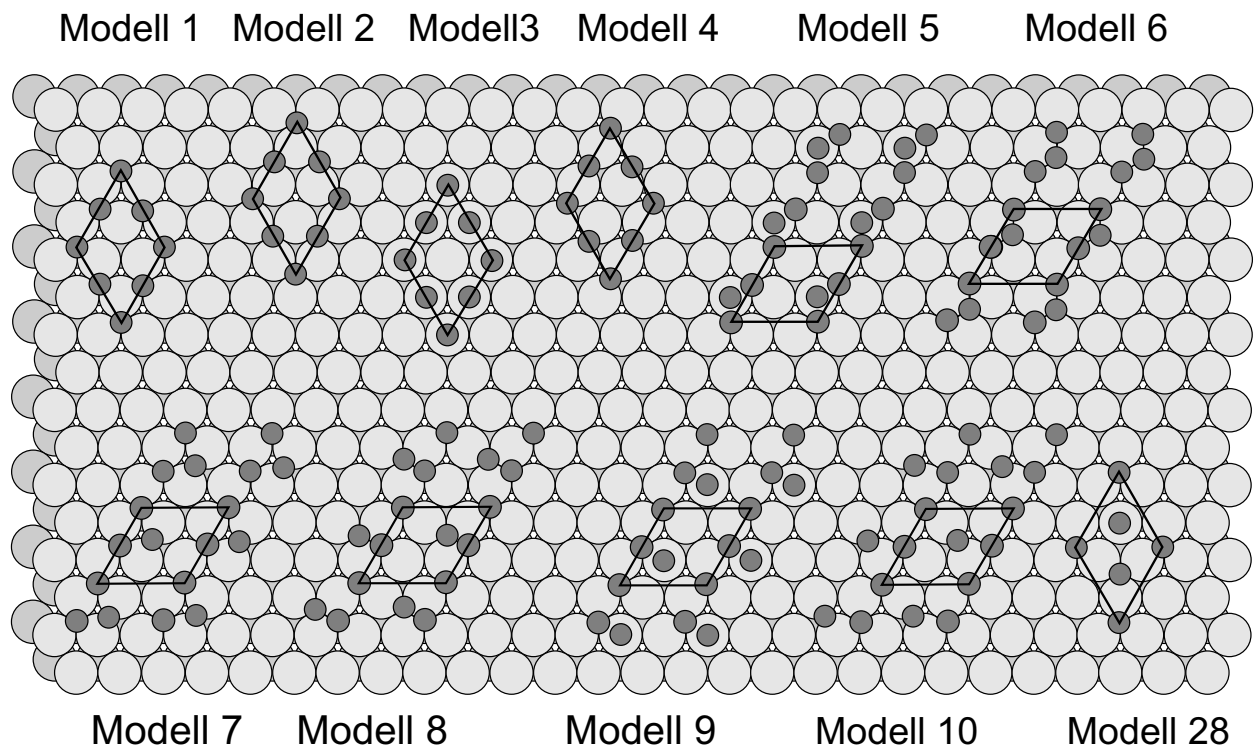


Abbildung 4.14: 11 der 28 berechneten Strukturmodelle für 0.75 ML Sauerstoff auf Ruthenium, die in der Grobrasterung zur Auswahl standen. Alle Modelle sind mit dem beobachteten (2×2)-Reflexmuster vereinbar. Die Modelle 11 - 27 werden durch laterale Verschiebung der Modelle 5 - 10 erzeugt. Für jedes dieser Modelle ist die Einheitszelle eingezeichnet.

Die Modellvorstellung von Abbildung 4.7, bei der der Sauerstoff auf hcp-Plätzen eine

(2×2)-Überstruktur bildet, läßt sich aus dem Vergleich der drei bereits bekannten Sauerstoffüberstrukturen, der (2×2)-O, der (2×1)-O und der (1×1)-O-Struktur motivieren. Sie wird durch die atomar aufgelösten STM-Aufnahmen bei der Bedeckung von 0.6 ML und die bei dichter Sauerstoffbedeckung beobachtete (2×2)-Struktur unterstützt. Auf dem LEED-Schirm wird ebenfalls eine (2×2)-Reflex-Struktur beobachtet. Um sicherzugehen, daß diese Modellvorstellung wirklich der Anordnung der Atome bei 0.75 ML Sauerstoff entspricht, werden in der Grobrasterung (siehe Kapitel 3.1) zu Beginn der Strukturanalyse alle möglichen, physikalisch sinnvollen Modellstrukturen getestet. Hier umfaßt dies 28 Modellstrukturen, die in Abbildung 4.14 zusammengefaßt sind. Modell 1 ist mit den drei Sauerstoffatomen auf hcp-Plätzen die vermutete Adsorbatanordnung (vergleiche Abbildung 4.7). Bindungsenergieberechnungen [106] haben gezeigt, daß mit steigender Sauerstoffbedeckung nicht nur die Bindungsenergie für Sauerstoff an Ruthenium geringer wird (was auf die gegenseitige Abstossung der Sauerstoffatome bei einem Abstand von weniger als $2 \cdot a = 5.42 \text{ \AA}$ zurückzuführen ist); auch der energetische Unterschied zwischen der Sauerstoffadsorption auf einem hcp- oder einem fcc-Platz, der bei niedrigen Sauerstoffbedeckungen den hcp-Platz eindeutig favorisiert, reduziert sich. Darum wurde hier auch ein Modell mit einer (2×2)-3O-Struktur auf fcc-Plätzen berechnet ((Modell 2). Weitere Anordnungen lassen sich aus lateralen Verschiebungen der (2×2)-3O-Struktur von dem hcp- auf einen "on top"-Platz (Modell 3) oder auf einen Brückenplatz (Modell 4) ableiten. Nicht nur (2×2)-Anordnungen der Atome rufen ein (2×2)-Reflexmuster auf dem LEED-Schirm hervor, dies kann auch, wie bereits bei 0.5 ML Sauerstoff die (2×1)-O-Struktur [104], durch das Auftreten von drei um 120° gedrehten Domänen einer Reihenstruktur verursacht werden. Darum müssen bei der Grobrasterung zur Vorauswahl der Modelle auch Reihenstrukturen mit pro (2×2)-Einheitszelle zwei Sauerstoffatomen in der Reihe und einem zusätzlichen Atom entweder auf einem "on top"-Platz (Modell 5 und 9), auf einem fcc-Platz (Modell 6 und 8) oder auf einem Brückenplatz (Modell 7 und 10) berücksichtigt werden. Laterale Verschiebungen dieser Reihenstrukturen von hcp- auf fcc-Plätze erzeugen die weiteren Modelle 11 - 16, Verschiebungen auf top-Plätze die Modelle 17 - 22. Verschiebungen auf Brückenplätze bringen die Modelle 23 - 27 hervor. Modell 28 ist eine gleichmäßige Adsorbatanordnung mit einem Sauerstoffatom pro (2×2)-Einheitszelle auf dem hcp-Platz, einem auf dem fcc-Platz und einem auf einem "on top"-Platz. "Subsurface"-Sauerstoff muß nicht berücksichtigt werden, da sich in theoretischen Arbeiten [106] für Bedeckungen unter 1 ML Sauerstoff eine Barriere für die Diffusion unter die Kristalloberfläche ergab. Erst ab 1 ML Sauerstoffbedeckung steigt die Wahrscheinlichkeit

für "subsurface"-Sauerstoff an. Dieser "subsurface"-Sauerstoff diffundiert dann weiter in den Festkörper.

Für die Grobrasterung der einzelnen Modellvorstellungen lässt man die vertikalen und lateralen Positionen sowohl des Sauerstoffs als auch der zwei oberen Rutheniumlagen entsprechend der beobachteten Symmetrie der Reflexe frei variieren. Die tiefer liegenden Rutheniumlagen werden auf den Festkörperpositionen festhalten. Auch wenn nicht ausgeschlossen werden kann, daß in den tieferen Substratlagen geringe Rekonstruktionen auftreten können, würde die Berücksichtigung die Anzahl der zu variierenden Atome zu sehr vergrößern und die Rechenzeit stark verlängern. Insbesondere aber läge dies an der Grenze der R-Faktor-Empfindlichkeit. In den Rechnungen dieser Grobrasterung wird der vertikale Abstand zwischen einer ebenen Anordnung der Sauerstoffatome und einer nichtrekonstruierten Rutheniumoberfläche in Schritten von 0.1 Å zwischen den Werten von 1 Å und 2.3 Å. Der Rutheniumlagenabstand zwischen der ersten und der zweiten Lage, d_{12} , und zwischen der zweiten und dritten Lage, d_{23} , werden auf die Werte der reinen Rutheniumoberfläche, 2.09 Å bzw. 2.14 Å, gesetzt.

R-Faktor-Analyse

Da die Modelle mit geringerer Symmetrie sehr große Computerrechenleistung benötigen, konnten diese Modelle für den Vergleich, den die Grobrasterung darstellt, nur im Bereich zwischen 40 und 280 eV berechnet werden. Für die endgültige LEED-IV-Analyse des richtigen Modells wurde selbstverständlich der gesamte gemessene Bereich der IV-Kurven zwischen 40 und 400 eV benützt. Die besten Ergebnisse dieser Grobrasterung aller Modelle sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Durch die adsorptionsbedingte Rekonstruktion wird oft ein "buckling" der obersten Rutheniumlagen verursacht. Damit unterscheiden sich in der Einheitszelle die vertikalen Rutheniumpositionen einer Lage. Diese werden gewichtet nach ihrer Häufigkeit gemittelt, sodaß sich eine gemittelte Rutheniumlagenposition ergibt. Neben den Lagenabständen \bar{d}_{12} und \bar{d}_{23} , dem vertikalen Abstand des Sauerstoffs zur obersten Rutheniumlage $d_{\text{O-Ru}}^{\perp}$, der Sauerstoffbindungslänge $d_{\text{O-Ru}}$ findet sich in Tabelle 4.1 der jeweils bei der Variation der Abstände beste erreichte R_p . Die beste Übereinstimmung der Meßdaten mit den berechneten IV-Kurven erreicht Modell 1 mit einem Pendry-R-Faktor von 0.21. Diese Modellvorstellung wurde auch durch das aus atomar aufgelösten STM-Bildern gewonnene Wissen über Abstände und Richtungen der (2×2)-Anordnung unterstützt. Ein Blick auf den vertikalen Abstand zwischen dem Sauerstoffadsorbat und der Rutheniumoberfläche

Modell	\bar{d}_{12} [Å]	\bar{d}_{23} [Å]	$d_{\text{O-Ru}}^{\perp}$ [Å]	$d_{\text{O-Ru}}$ [Å]	R_p
1	2.15	2.12	1.20	2.04	0.21
2	2.17	2.12	1.65	2.27	0.70
3	2.20	2.08	2.30	2.30	0.69
4	2.17	2.13	1.18	1.80	0.57
5	2.13	2.11	1.22; 1.22; 1.85	1.98; 1.98; 2.31	0.30
6	2.12	2.12	1.22; 1.22; 0.96	1.98; 1.98; 1.81	0.44
7	2.14	2.14	1.25; 1.25; 1.59	1.97; 1.97; 2.30	0.23
8	2.13	2.14	1.22; 1.22; 1.14	1.86; 1.98; 1.98	0.32
9	2.13	2.13	1.21; 2.26; 1.41	1.97; 2.01; 1.77	0.31
10	2.13	2.13	1.20; 1.21; 0.96	1.97; 1.97; 1.66	0.24
28	2.14	2.15	1.18; 1.04; 1.23	1.96; 1.87; 1.23	0.57

Tabelle 4.1: Die im ersten Schritt der IV-Analyse bestimmten besten Ergebnisse der Variation der vertikalen Abstände vom Adsorbat zum Substrat bei den 11 der 28 verschiedenen Modellgeometrien. Verglichen wird hier der gemittelte Lagenabstand zwischen erster und zweiter d_{12} , und zwischen zweiter und dritter Rutheniumlage d_{23} , der vertikale Abstand des Sauerstoffs zum Ruthenium und die Bindungslänge des Sauerstoffs. Die drei Ziffern in Spalte 4 und 5 sind auf die nichtäquivalenten Sauerstoffatome der (2×2) -Einheitszelle zurückzuführen. (Der linke und der mittlere Wert bezieht sich auf die Sauerstoffatome der (2×1) -Reihen siehe Abbildung 4.14, der dritte Wert ist dem dritten Sauerstoffatom zuzuordnen.) Die Modelle 11 - 27 liefern Pendry-R-Faktoren, die schlechter als 0.45 waren und darum in der Tabelle nicht berücksichtigt wurden.

$d_{\text{O-Ru}}^{\perp}$ von 1.20 Å zeigt eine Ähnlichkeit zu den anderen drei geordneten Sauerstoffüberstrukturen auf Ru(001) bei 0.25 ML [103], 0.5 ML [104] und 1 ML [106]. Diese liefern vertikale Sauerstoff-Ruthenium-Abstände zwischen 1.18 Å und 1.25 Å. Trotz des energetisch geringen Unterschieds einer Sauerstoffadsorption auf hcp- oder auf fcc-Plätzen [106] fällt der beste Pendry-R-Faktor für die (2×2) -3O-Schicht auf fcc-Plätzen (Modell 2) mit 0.70 erheblich schlechter aus als für hcp-Plätze. Modell 2 kann damit ausgeschlossen werden. Zudem ist der vertikale Sauerstoff-Ruthenium-Abstand $d_{\text{O-Ru}}^{\perp}$ von 1.65 Å viel zu groß für ein Sauerstoffadsorbat auf Ru(001). Dies gilt erst recht für das Modell 3 mit einem unphysikalischen Abstandswert von 2.30 Å. Zusätzlich ist bei diesem Modell der Pendry-R-Faktor ebenso wie

bei Modell 4 zu schlecht, sodaß diese Modellvorstellung verworfen werden kann. Die Modelle 5 - 10 ergeben zwar vergleichsweise bessere Pendry-R-Faktoren, stimmen aber nicht mit den STM-Beobachtungen der (2×2) -3O-Schicht überein, die keinerlei Reihenstrukturen aufweisen. Betrachtet man lediglich die Pendry-R-Faktoren, so müsste man Modell 5 mit dem Pendry-R-Faktor von 0.30 durchaus in Betracht ziehen. Die dazugehörige "best fit"-Struktur liefert aber mit einem vertikalen Sauerstoff-Ruthenium-Abstand von 1.85 Å für das "on top"-gebundene Atom ein unphysikalisches Ergebnis. Modell 6 ergäbe mit einem Sauerstoff-Ruthenium-Abstand von 0.96 Å ein mögliche Struktur, wenn nicht der Pendry-R-Faktor von 0.44 viel schlechter als die 0.21 von Modell 1 wäre. So muß es aber ebenso ausgeschlossen werden. Auch Modell 7 mit dem sehr guten Pendry-R-Faktor von 0.23 ist bei Betrachtung der "best fit"-Geometrie keine Alternative zu Modell 1. Ein Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand innerhalb der (2×1) -Reihen von 1.34 Å ist zu klein und der Sauerstoff-Ruthenium-Abstand des brückegebundenen Sauerstoffatoms von 1.59 Å, der zu einer Sauerstoffbindungslänge von 2.30 Å führen würde, ist zu groß für ein physikalisch sinnvolles Adsorptionsmodell von Sauerstoff auf Ru(001). In Modell 8 ist zu dem schlechteren Pendry-R-Faktor von 0.32 der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand in den Reihen von 1.42 Å zu klein. Dies gilt umso mehr für Modell 9 mit einem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 0.36 Å, bei einem Pendry-R-Faktor von 0.31. Modell 10 liefert zweierlei Strukturen zu einem sehr guten Pendry-R-Faktor von 0.24. Die eine besitzt dabei einen Sauerstoff-Ruthenium-Abstand von 0.96 Å, die zweite einen von 1.96 Å, die darum sogleich ausgeschlossen werden kann. Die Struktur mit dem physikalisch möglichen, vertikalen Adsorbat-Substrat-Abstand von 0.96 Å liefert aber einen zu nahe lateralen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 1.20 Å. Somit sind auch die Modelle 5 - 10 mit ihren relativ guten Pendry-R-Faktoren zu verneinen. Die Modelle 11 - 27 ergeben nur Pendry-R-Faktoren schlechter als 0.45, wodurch sie ebenfalls nicht mehr in Betracht kommen. Der letzte Modellvorschlag, die gleichmäßige Adsorbatverteilung von Modell 28, muß wie die Modelle zuvor wegen seines schlechten Pendry-R-Faktors abgelehnt werden. Die Grobrasterung der Modellvorschläge zusammen mit den Ergebnissen der STM-Beobachtung läßt den Schluß zu, daß das ursprünglich vermutete Modell aus Abbildung 4.7 die IV-Kurven der LEED-Messungen am besten beschreibt. Es wurde deshalb zur weiteren Optimierung seiner Geometrieparameter und Nichtgeometrieparameter benutzt.

Unter Berücksichtigung der beobachteten C_{3v} -Symmetrie werden alle Strukturparameter nach dem Pendry-R-Faktor R_p optimiert. Dabei war auch die adsorptionsbedingte Rekonstruktion zweier Lagen Ruthenium zugelassen, sodaß insgesamt neun unabhängige Parameter

(= Adsorbat, zwei Lagen des Substrats einschließlich "buckling" und das innere Potential) frei variieren können. Die oben angesprochene Einschränkung des Energiebereichs während der Grobrasterung der verschiedenen Modellgeometrien auf 40 - 280 eV wird wieder auf den gemessenen Bereich von 40 - 400 eV ausgedehnt. Dies verschlechtert erst einmal den Pendry-R-Faktor von 0.21 auf 0.26 für dieselbe Geometrie des Modell 1 der Grobrasterung, da insgesamt mehr Peaks der IV-Kurven berechnet und mit den gemessenen verglichen werden. Nach der Optimierung der Geometrie wird ein Pendry-R-Faktor von 0.24 erreicht. Der Vorteil dieses größeren Energiebereichs ist die Verkleinerung der Unsicherheit der Positionsbestimmung der Atome.

Abbildung 4.15 zeigt für sechs der LEED-Reflexe die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten IV-Kurven nach der Optimierung der 9 unabhängigen Parameter. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Meßwerten, während die gepunkteten Linien die berechneten IV-Kurven der "best fit"-Geometrie darstellen. Die Qualität des "best fit", der jeweilige R_p , ist für die einzelnen IV-Kurven getrennt angegeben. Zum Schluß wurde zur Absicherung der endgültigen Geometrie schließlich die Symmetriebeschränkung aufgegeben. Dies änderte aber nichts an der resultierenden Geometrie des "best fit".

Geometrie

Die resultierende Geometrie der (2×2) -3O-Struktur weist eine adsorptionsbedingte leichte Rekonstruktion der Rutheniumoberfläche auf. Diese äußert sich in der obersten Substratlage in lateralen Verschiebungen und in einem "buckling", in der zweiten Lage tritt nur noch "buckling" auf. Abbildung 4.16 stellt die "best fit"-Geometrie in Aufsicht, Teil a), und einem Schnitt entlang der in a) gezogenen gestrichelten Linie dar (Teil b)). Die zwei Lagen Rutheniumsubstrat sind durch die hellgrau gefüllten Kreise wiedergegeben, während die 0.75 ML Sauerstoff, die die hcp-Plätze des Kristalls besetzen, durch die kleinen, dunkelgrau gefüllten repräsentiert werden. Die schwarzen Pfeile zeigen Richtungen der lateralen Verschiebungen des Sauerstoffs an. Dieses beträgt für den Sauerstoff 0.03 \AA . Jeweils drei Sauerstoffatome der (2×2) -Einheitszelle sind in Richtung des dazwischenliegenden fcc-Platzes verschoben worden. In der obersten Rutheniumlage treten ebenfalls laterale Verschiebungen (graue Pfeile in Abbildung 4.16 a)) der drei Atome einer Einheitszelle auf, die hier mit dem Buchstaben B gekennzeichnet sind. Diese verschieben lateral um 0.02 \AA in Richtung des unbesetzten hcp-Platzes. Das vierte Rutheniumatom der Einheitszelle, Atom A, weist keine

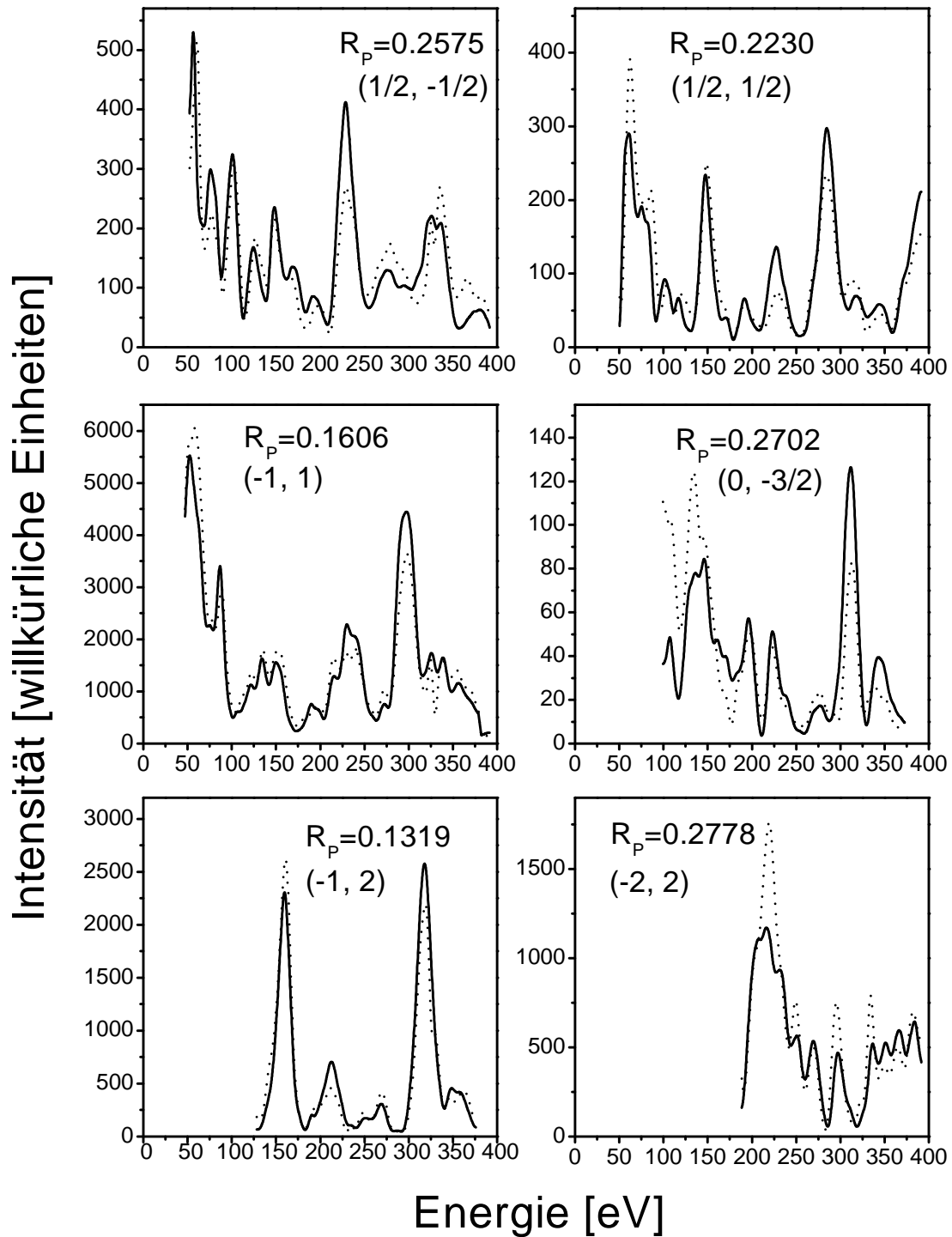


Abbildung 4.15: Vergleich zwischen den experimentellen und den berechneten ("best fit") LEED-IV-Kurven der einzelnen Reflexe der (2×2) - $3O$ -Struktur auf Ru(001) im Energiebereich zwischen 30 und 400 eV. Die durchgezogenen Linien stellen die experimentellen Kurven dar, die gepunkteten Linien entsprechen den berechneten. Der Pendry-R-Faktor der jeweils betrachteten Reflexe ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen IV-Kurven.

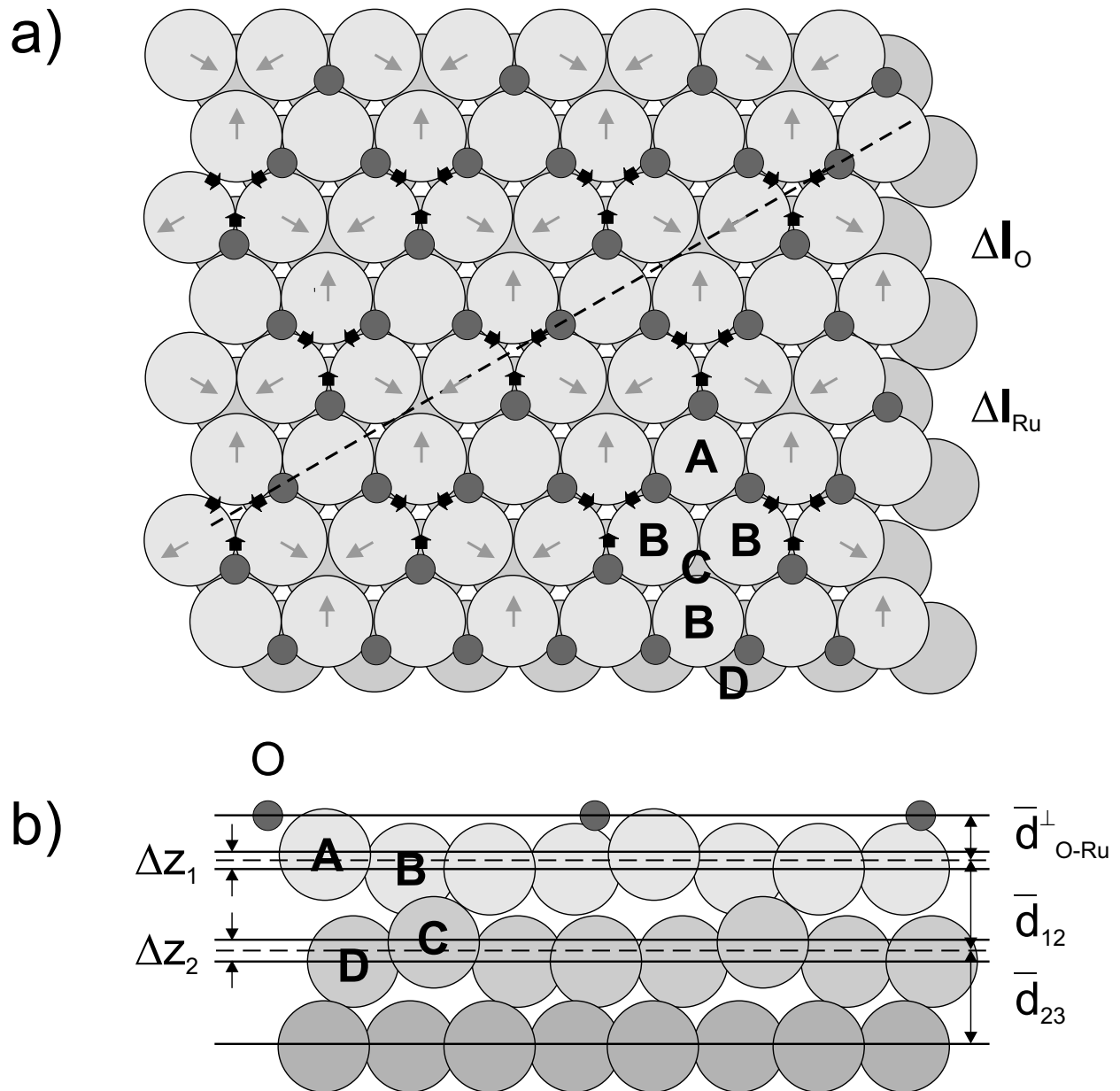


Abbildung 4.16: Hartkugelmodell der "best fit"-Geometrie der (2×2)-3O-Struktur in Aufsicht a) und Schnitt b) entlang der in a) gezogenen Linie. In a) sind die Richtungen der lateralen Verschiebungen sowohl der Rutheniumatome (grau gefüllte Kreise) der obersten Lage als auch der Sauerstoffatome (schwarz gefüllte Kreise) durch Pfeile gekennzeichnet. b) stellt das adsorbatinduzierte "buckling" der obersten zwei Rutheniumlagen dar. Die Buchstaben A - D bezeichnen die inäquivalenten Atome dieser zwei Rutheniumlagen.

lateralen Verschiebungen auf, befindet sich jedoch um 0.03 Å höher als die mit B bezeichneten Atome. Dieses "buckling" ist in dem Schnitt in Abbildung 4.16 b) verdeutlicht. In der

zweiten Lage tritt ein stärkeres "buckling" als in der ersten auf. Hier sind es die drei mit D gekennzeichneten Atome der Einheitszelle, die sich unterhalb eines Sauerstoffatoms befinden, welche um 0.05 Å tiefer verschoben werden als die restlichen Atome der zweiten Lage. Auffällig ist, daß das "buckling" in der zweiten Lage stärker ausfällt als das der ersten. Hier muß der Übergang geschaffen werden zwischen dem adsorptionsbedingten Oberflächenstress, der sich in der Rekonstruktion der ersten Lage äußert, und den Festkörperkoordinaten der dritten Lage. Tabelle 4.2 fasst die Werte der lateralen Verschiebungen und das "buckling" der (2×2)-3O-Struktur noch einmal zusammen.

	laterale Verschiebungen [Å]	buckling [Å]
Sauerstoff	0.03	-
Ruthenium, 1. Lage	0.02	0.03
Ruthenium, 2. Lage	-	0.05

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Werte der lateralen Verschiebungen des Sauerstoffs und der Rutheniumatome der ersten Lage und zweiten Lage. Zusätzlich sind die Werte des "bucklings" in den obersten zwei Rutheniumlagen angegeben.

Die Bestimmung der Lagenabstände d_{12} und d_{23} erfolgt aufgrund des "bucklings" über eine Mittelung der vertikalen Positionen nach ihrer Häufigkeit. Für den Abstand zwischen erster und zweiter Lage ergibt sich so der Wert von $\bar{d}_{12} = 2.16$ Å, ein im Vergleich zur reinen Ru(001)-Oberfläche [113] ($d_{12}^0 = 2.09$ Å) um 3.4 % vergrößerter Abstand. Der gemittelte Abstand zwischen zweiter und dritter Rutheniumlage, \bar{d}_{23} , errechnet sich zu 2.13 Å. Dies stimmt innerhalb der Grenzen der Positionsunsicherheiten der Atome mit dem der reinen Rutheniumoberfläche überein. Der vertikale Sauerstoff-Ruthenium-Abstand, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^\perp$, beträgt 1.22 Å. Damit ergibt sich als Bindungslänge des Sauerstoffs, $d_{\text{Ru-O}}$, der Wert von 1.99 Å.

Abbildung 4.17 zeigt die Abhängigkeit des Pendry-R-Faktor R_p von einer Positionsvariation um die "best fit"-Positionen sowohl des Sauerstoffs als auch des Rutheniums. Positive Werte der Verschiebung bedeuten eine Verschiebung in Richtung des Kristallinneren. Die zwei Kurven in 4.17 a) beschreiben die Reaktion des R_p auf ein Verschiebung der Sauerstoffposition senkrecht zur Oberfläche (durchgezogene Linie) oder parallel zur Oberfläche (gepunktete Linie) unter jeweiliger Beibehaltung der übrigen "best fit"-Positionen. Die horizontale Linie entspricht der statistischen Fehlergrenze, die durch den RR-Faktor [70] beschrieben wird (siehe Kapitel 3). Diese Prozedur liefert eine pessimistische Fehlerabschätzung

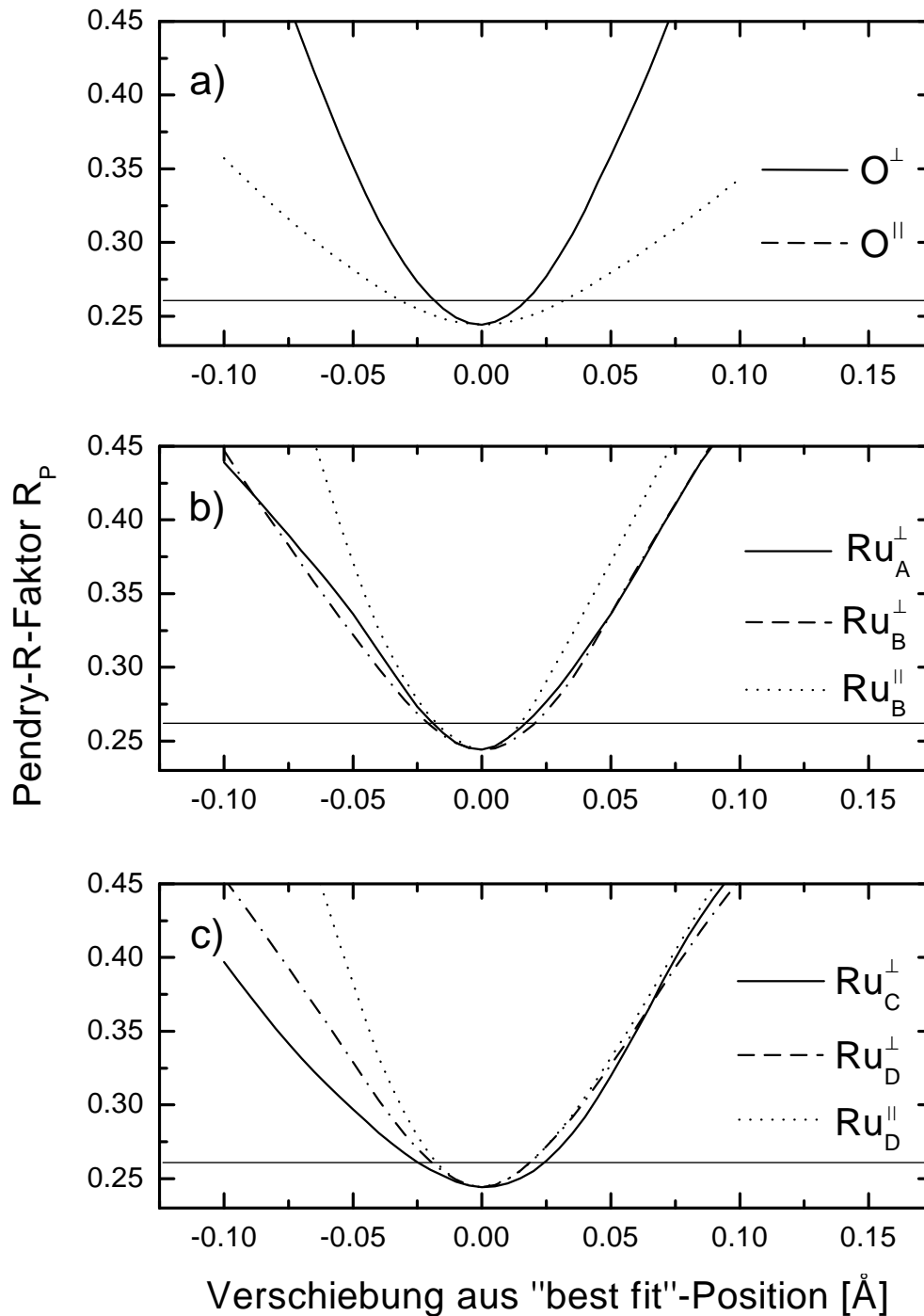


Abbildung 4.17: Vertrauenskurven der Sauerstoff- und Rutheniumkoordinaten in der (2×2) - $3O$ -Struktur auf Ru(001). Dargestellt sind die Änderungen des Pendry-R-Faktors gegen a) vertikale (durchgezogene Linie) und laterale (gestrichelt) Verschiebungen des Sauerstoffatoms aus seiner optimalen Position, b) vertikale und laterale Verschiebungen der mit Atom A un B bezeichneten Rutheniumatome der ersten Lage (siehe Abbildung 4.16), c) vertikale Verschiebungen der mit Atom C und D bezeichneten Atome der zweiten Lage. Die horizontale Linie in allen drei Graphen kennzeichnet die statistische Fehlergrenze nach dem RR-Faktor [70].

für die berechnete "best fit"-Struktur. Ein Vergleich der beiden Kurven in 4.17 a) zeigt einen flacheren Verlauf für die laterale Verschiebung der Sauerstoffposition als für die vertikale Verschiebung. D.h. der Fehler der lateralen Sauerstoffposition ist größer als der der senkrechten Koordinate. Dieses Verhalten hat seine Ursache in der hier verwendeten Meßmethode: LEED unter senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls reagiert empfindlicher auf vertikale als auf horizontale Koordinaten. Teil b) der Abbildung bezieht sich auf die erste Lage Ruthenium. Aus Symmetriegründen ist für das mit A bezeichnete Atom nur eine vertikale Variation der Position möglich. Atom B kann sowohl vertikal als auch lateral verschoben werden. Die Kurven verlaufen steil, was einer gut bestimmbareren Atomposition entspricht. Teil c) der Abbildung zeigt die Atome der zweiten Lage Ruthenium. Auch hier ist aus Symmetriegründen für das Atom C nur die Variation der vertikalen Koordinate möglich.

	Unsicherheit der lateralen Position [Å]	Unsicherheit der vertikalen Position [Å]
Sauerstoff	± 0.03	± 0.02
Ruthenium, 1. Lage, Atom A	-	± 0.02
Ruthenium, 1. Lage, Atom B	± 0.02	± 0.02
Ruthenium, 2. Lage, Atom C	-	± 0.03
Ruthenium, 2. Lage, Atom D	± 0.02	± 0.02

Tabelle 4.3: Laterale und vertikale Positionsunsicherheiten der Sauerstoff- und Rutheniumkoordinaten. Die Werte wurden nach dem RR-Faktor [70] aus den Vertrauenskurven in der Abbildung 4.17 ermittelt.

Aus diesen Vertrauenskurven lassen sich die Unsicherheiten der einzelnen Koordinaten nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Prozedur mit Hilfe des RR-Faktors [70] ermitteln. Tabelle 4.3 fasst die Unsicherheiten der einzelnen Positionen zusammen. Für den Sauerstoff ergibt sich lateral mit 0.03 \AA eine etwas größere Positionsunsicherheit als vertikal (0.02 \AA). Die Unsicherheiten der Rutheniumkoordinaten der obersten Lage betragen 0.02 \AA , sowohl vertikal für die Atome A und B als auch lateral für das Atom B. In der zweiten Rutheniumlage gilt für das Atom C eine Unsicherheit der vertikalen Koordinate von 0.03 \AA , für das mit D bezeichnete Atom sind die Koordinaten sowohl lateral als auch vertikal mit einer Genauigkeit von besser als 0.02 \AA bestimmt. Damit errechnet sich für das Sauerstoffadsorbat ein vertikaler Abstand zur obersten Rutheniumlage von $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp} = (1.22 \pm 0.02) \text{ \AA}$. Die Bindungslänge beträgt

damit $(1.99 \pm 0.06) \text{ \AA}$.

	$\bar{d}_{\text{Atom-Ru}}^{\perp} [\text{\AA}]$	Bindungslänge $[\text{\AA}]$
Sauerstoff	1.22 ± 0.02	1.99 ± 0.06

Tabelle 4.4: Die wichtigsten Geometrieparameter des Sauerstoffs mit ihren Unsicherheiten: vertikaler Abstand des Sauerstoffs zur obersten Rutheniumlage $\bar{d}_{\text{Atom-Ru}}^{\perp}$ und seine Bindungslänge.

Diskussion

Bereits aus den HREELS- [108] und STM-Messungen wurde das Strukturmodell 1 für die (2×2) -3O-Schicht favorisiert. Die R-Faktor-Analyse der eigentlich unnötig großen Anzahl von 28 verschiedenen Strukturmodelle macht aber einen kritischen Aspekt dieser Strukturbestimmung deutlich. Es zeigt sich, daß nicht immer allein der R-Faktor ausschlaggebend für das richtige Ergebnis sein muß. In diesem Fall traten drei sehr gute und drei gute Pendry-R-Faktoren auf, von denen bis auf das Modell 1 unphysikalische Geometrien bevorzugt wurden und/oder die nicht mit den STM-Beobachtungen übereinstimmten. Das bedeutet, daß es nicht immer ausreicht eine Struktur allein nach dem minimalen Pendry-R-Faktor zu bestimmen. Ein so gewonnenes Ergebnis muß kritisch nach seinen physikalischen Gegebenheiten untersucht werden. Eventuell werden zusätzliche Informationen benötigt, um das richtige Modell auszuwählen. Nur so läßt sich ausschließen, daß aus einer geringen Anzahl berechneter Strukturmodelle aufgrund eines guten Pendry-R-Faktors fälschlicherweise ein falsches Modell ausgewählt wird, während das richtige gar nicht berücksichtigt wurde. In Fall der (2×2) -3O-Struktur war es zudem von Vorteil, daß auch die vorangegangene Untersuchung der Schicht mittels STM Hinweise auf das vorgeschlagene Modell 1 gab, welches eine Besetzung der hcp-Plätze durch den Sauerstoff annimmt.

Die LEED-Strukturanalyse der (2×2) -3O-Schicht vervollständigt die Reihe der drei bisher bekannten Sauerstoffüberstrukturen auf Ru(001) bei 0.25 ML, 0.5 ML und 1 ML Sauerstoff. Im Vergleich dieser verschiedenen Sauerstoffbedeckungen lassen sich Abhängigkeiten verschiedener Strukturparameter von der Sauerstoffbedeckung feststellen. Tabelle 4.5 stellt die wichtigsten Strukturdaten der vier Sauerstoffüberstrukturen nebeneinander. Der vertikale Abstand des Sauerstoffs zur obersten Rutheniumlage, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp}$, von $(1.22 \pm 0.02) \text{ \AA}$ bestätigt die

	(2×2)-O [103]	(2×1)-O [104]	(2×2)-3O	(1×1)-O [106]
$\bar{d}_{\text{O-Ru}}$ [Å]	2.03 ± 0.06	2.02 ± 0.06	1.99 ± 0.06	2.00 ± 0.03
$\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp}$ [Å]	1.18 ± 0.03	1.20 ± 0.02	1.22 ± 0.02	1.25 ± 0.02
\bar{d}_{12} [Å]	2.09 ± 0.03	2.14 ± 0.02	2.16 ± 0.02	2.22 ± 0.03
\bar{d}_{23} [Å]	2.14 ± 0.03	2.15 ± 0.02	2.13 ± 0.02	2.13 ± 0.04
Δz_1 [Å]	0.07	0.07	0.03	0
Δz_2 [Å]	0.08	0.03	0.05	0

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der wichtigsten Geometrieparameter (einschließlich ihrer Unsicherheiten) der vier bekannten Sauerstoffüberstrukturen bei 0.25 ML, 0.5 ML, 0.75 ML und 1 ML. Verglichen werden die Sauerstoffbindungslänge, der vertikale Adsorbat-Substrat-Abstand, der vertikale Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage bzw. zwischen zweiter und dritter Lage, sowie das "buckling" Δz der zwei oberen Rutheniumlagen.

systematische Zunahme dieses Abstands mit steigender Sauerstoffbedeckung. Für die (2×2)-O-Schicht bei 0.25 ML Sauerstoff [103] wurde der Wert von $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp} = (1.18 \pm 0.03)$ Å bestimmt. Dieser Abstand vergrößert sich für die (2×1)-O-Struktur bei 0.5 ML auf (1.20 ± 0.02) Å [104]. Bei einer vollen Monolage Sauerstoff [106] wird ein Abstand von (1.25 ± 0.02) Å erreicht. Dieses Verhalten des mit der Sauerstoffbedeckung ansteigenden vertikalen Sauerstoff-Ruthenium-Abstandes wurde auch von "total energy"-Rechnungen vorhergesagt [106].

Im Gegensatz zu diesem stetigen Anstieg des vertikalen Sauerstoff-Ruthenium-Abstands, $d_{\text{O-Ru}}$, mit der Sauerstoffbedeckung bleibt die Sauerstoffbindungslänge, $d_{\text{O-Ru}}$, mit 2.00 Å innerhalb der Positionsgenauigkeit für alle vier verschiedenen Sauerstoffbedeckungen (vergleiche Tabelle 4.5) unverändert. Dies ist durch das Auftreten verschiedener, lateraler und vertikaler Verschiebungen der Rutheniumatome in den Schichten mit 0.25 ML, 0.5 ML und 0.75 ML Sauerstoffbedeckung möglich.

Ein Vergleich der gemittelten Lagenabstände zwischen erster und zweiter Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , zeigt, daß der gemittelte Lagenabstand mit der Sauerstoffbedeckung ansteigt (siehe die Tabellen 4.5 und 4.6). Bei einer Bedeckung von 0.25 ML Sauerstoff beträgt er noch (2.09 ± 0.03) Å. Dies entspricht auch dem Lagenabstand bei der reinen Ru(001)-Oberfläche d_{12}^0 . (In den gemittelten Werten ist keine Änderung des Lagenabstands durch die Sauerstoffadsorption festzustellen, lokal aber tritt ein starkes "buckling" der Oberfläche in der (2×2)-O-Schicht auf.) Er stellt eine Kontraktion der obersten Lage im Vergleich zu dem

	(2×2)-O [103]	(2×1)-O [104]	(2×2)-3O	(1×1)-O [106]
$\bar{d}_{12} - d_{12}^0$ [Å]	0.00	+0.05	+0.07	+0.13
$\bar{d}_{23} - d_{23}^0$ [Å]	-0.02	+0.01	-0.01	-0.01

Tabelle 4.6: Vergleich der sauerstoffinduzierten Änderungen der Lagenabstände der vier bekannten Sauerstoffüberstrukturen bei 0.25 ML, 0.5 ML, 0.75 ML und 1 ML. Als Referenzwerte dienen die Lagenabstände der reinen Rutheniumoberfläche mit $d_{12}^0 = 2.09$ Å und $d_{23}^0 = 2.14$ Å.

Abständen im Inneren des Kristalls dar. Steigert man die Sauerstoffbedeckung auf 0.5 ML, so wird dadurch die Kontraktion aufgehoben. Der Lagenabstand \bar{d}_{12} vergrößert sich auf (2.14 ± 0.02) Å, dem Lagenabstand im Rutheniumfestkörper. Bei 0.75 ML Sauerstoff vergrößert sich der Abstand weiter auf (2.16 ± 0.02) Å, und erreicht bei einer vollen Monolage Sauerstoff den Wert von $d_{12} = (2.22 \pm 0.03)$ Å. Bei dem gemittelten Lagenabstand zwischen zweiter und dritter Rutheniumlage, \bar{d}_{23} wird keine signifikante Änderung mit der Sauerstoffbedeckung festgestellt.

Die Expansion des obersten Lagenabstands mit steigender Sauerstoffbedeckung ist *nicht* auf "subsurface" Sauerstoff zurückzuführen. Sie stimmt mit den Beobachtungen bei anderen elektronegativen Adsorbaten überein. Elektropositive Adsorbate führen dagegen zu einer Kontraktion des obersten Lagenabstandes [114]. Ein qualitatives Bild erklärt dies mit der Tatsache, daß die Chemisorption elektronegativer Adsorbate zu einer Verringerung der freien Ladungen im Substrat um dieses Adsorbat herum führt, sodaß die Bindung an die tieferliegende zweite Lage geschwächt wird. Daraus folgt eine Vergrößerung des Lagenabstandes zwischen erster und zweiter Lage. (Auch LDA-Rechnungen unterstützen dies [107]). Diese globale, auf die gesamte Lage bezogene Beobachtung läßt sich nicht allgemein auf die lokalen Bindungen der dem Sauerstoff benachbarten Rutheniumatome, die oft komplexer Rekonstruktion der Oberfläche unterworfen sind, übertragen. In vorliegenden Fall ist diese einfache Betrachtung jedoch möglich. Ein Vergleich der Bindungen zu Sauerstoffatomen zeigt den Unterschied zwischen den mit den Buchstaben A und B bezeichneten Rutheniumatomen (siehe Abbildung 4.16) der ersten Lage. Atom A bindet an drei Sauerstoffe, Atom B lediglich an zwei. Im oben beschriebenen Bild führt dies zu einer lokal schwächeren Bindung des Atoms A an seine Nachbarn. Der Schnitt in Abbildung 4.16 b) zeigt im "buckling" der ersten Lage, daß sich das Atom A höher als das Atom B befindet, dessen Bindung an die Unter-

lage durch "nur" zwei benachbarte Sauerstoffatome weniger geschwächt ist. In der zweiten Rutheniumlage befinden sich die mit C bezeichneten Rutheniumatome ebenfalls oberhalb der mit D bezeichneten, was auf die Schwächung der Ruthenium-Ruthenium-Bindung durch die unterschiedliche Zahl der Sauerstoffbindungen an die Atome A und B der ersten Lage zurückzuführen ist. Das "buckling" der zweiten Lage ist also eine Folge dieser adsorptionsbedingten, geänderten Bindungen zwischen erster und zweiter Lage. Auch bei den Bedeckungen von 0.25 ML und 0.5 ML Sauerstoff wurde ein derartiges "buckling" der zweiten Lage beobachtet, da die Rutheniumatome, welche sich unterhalb eines Sauerstoffatoms befinden, tiefer als jene angeordnet sind, über welchen ein unbesetzter hcp-Platz liegt.

Nicht nur die vertikalen Koordinaten des Rutheniumsubstrats und die Lagenabstände ändern sich durch die Sauerstoffadsorption. Auch die lateralen Positionen werden verschoben. Ähnliche Argumente wie oben für die vertikalen Verschiebungen gelten auch hier. Drei der vier Ru-Atome der Einheitszelle werden lateral aus der bulk-Position in Richtung des dazwischenliegenden freien fcc-Platz verschoben. Der Wert dieser lateralen Verschiebung liegt mit 0.02 \AA zwar unter dem pessimistischen Fehlergrenze der lateralen Positionsbestimmung, die Berücksichtigung dieser geringen lateralen Verschiebungen ist aber aus zwei Gründen gerechtfertigt: Sie führen zum einen zu einer deutlichen Verbesserung des Pendry-R-Faktors, zum anderen entsprechen sie in ihrer Richtung den Beobachtungen bei den niedrigeren Sauerstoffbedeckungen. Auch dort wurden die dem Sauerstoff benachbarten Rutheniumatome von jenem wegverschoben. Also auch in den lateralen Verschiebungen kann die gesamte Rekonstruktion der Rutheniumoberfläche über den Mechanismus der Schwächung interatomarer Bindungen aufgrund des Ladungstransfers zwischen dem Substrat und dem chemisorbierten Sauerstoff verstanden werden. Dies schließt auch die Reaktion auf den dadurch resultierenden Stress bei der Angleichung an die Festkörpergeometrie in den tieferen Substratlagen ein. Diese Rekonstruktion zeigt, daß sogar dichtgepackte Kristalloberflächen auf lokale, adsorptionsbedingte Umverteilungen/Änderungen der Elektronendichte flexibel reagieren können.

4.1.2 Die (2×2) - $(3\text{O} + \text{NO})$ -Koadsorbatsstruktur

Da es nicht möglich ist auf die (1×1) -O-Schicht bei 1 ML Sauerstoffbedeckung nachträglich Moleküle von katalytischem Interesse wie NO oder CO zu adsorbieren, ist die (2×2) -3O-Schicht die einzige Möglichkeit Koadsorption im Bereich der dichten Schichten zu untersuchen, welche der realen katalytischen Situation nahekommt. In dieser Arbeit wurde eine geometrische Charakterisierung der Koadsorption von NO mit (2×2) -3O unternommen.

Es wurden bereits mehrere Koadsorbatsysteme von Sauerstoff und Stickoxid auf Ru(001) anhand der LEED-IV-Analyse untersucht [115] [116]. Bei tiefen Temperaturen von ca. 80 K lassen sich für eine Sauerstoffbedeckung von 0.25 ML, also der (2×2) -O-Struktur, zwei $(\text{NO} + \text{O})$ -Koadsorbatsstrukturen bilden. In der (2×2) - $(\text{NO} + \text{O})$ -Schicht (Strukturen siehe auch Abbildung 4.24 nach [115] [116]) besetzt der Sauerstoff die hcp-Plätze wie in der (2×2) -O-Struktur, während die NO-Moleküle auf "on top"-Plätzen sitzen. In der (2×2) -Einheitszelle dieser Schicht lässt sich ein weiteres NO-Molekül adsorbieren, welches den fcc-Platz besetzt. So ergibt sich die (2×2) - $(2\text{NO} + \text{O})$ -Struktur. Bei 0.5 ML Sauerstoff lassen sich durch die Nachadsorption von NO auf die (2×1) -O-Reihenstruktur ebenfalls zwei Koadsorbatschichten erzeugen, die (2×2) - $(\text{NO} + 2\text{O})$ -Schicht und die (2×1) - $(\text{NO} + \text{O})$ -Reihenstruktur. Bei ersterer verursacht die Nachadsorption von NO auf die (2×1) -Sauerstoffreihen eine Verschiebung von jedem zweiten Sauerstoffatom in den Reihen von dem hcp-Platz auf den fcc-Platz, sodaß sich eine sogenannte "honeycomb"-Struktur mit dem NO-Molekül im Zentrum auf dem "on top"-Platz und den Sauerstoffatomen außenherum sowohl auf hcp- wie auch auf fcc-Plätzen ergibt. Diese Restrukturierung der Sauerstoffatome aus den (2×1) -Reihen erfolgt rein temperaturgetrieben. Zwar ist die Wechselwirkung, welche die Bindung des Sauerstoffs an das Substrat darstellt, im Vergleich zur Bindung des NO-Moleküls stärker, aber der energetische Unterschied zwischen der Bindung des Sauerstoffs auf dem hcp- oder auf dem fcc-Platz ist im Vergleich kleiner. Die zweite $(\text{NO} + \text{O})$ -Koadsorbatsstruktur bei 0.5 ML Sauerstoff stellt die (2×1) - $(\text{NO} + \text{O})$ -Reihenstruktur dar. Hier befinden sich Sauerstoff- und Stickoxidreihen nebeneinander auf den hcp-Plätzen der Oberfläche, sodaß die Gesamtadsorbatsbedeckung 1 ML beträgt. Diese Reihenstruktur lässt sich durch partielle NO-Desorption beim Tempern auf über 430 K in die (2×2) - $(\text{NO} + \text{O})$ -Honeycombstruktur umordnen. Zudem gibt es noch die rein NO-bedeckte Rutheniumoberfläche. Hier bildet sich bei der NO-Sättigungsbedeckung von 0.75 ML die (2×2) -3NO-Struktur aus, in der jeweils 0.25 ML NO die hcp-Plätze, 0.25 ML NO die fcc- und 0.25 ML NO die "on top"-Plätze des Substrats besetzen.

Die NO-Moleküle in all diesen (NO+O)-Koadsorbatschichten besetzen sowohl dreifach koordinierte Plätze (fcc- und hcp-) wie auch "on top"-Plätze. Diese zwei Spezies unterscheiden sich darin, daß sich das dreifach koordinierte NO-Molekül, das sogenannte v_1 -NO, elektropositiv verhält, während das "on top" positionierte NO-Molekül sich elektropositiv verhält, v_2 -NO genannt [117] [118]. Die Bindung des NO-Moleküls an das Rutheniumsubstrat erfolgt bei all diesen Strukturen über den Stickstoff.

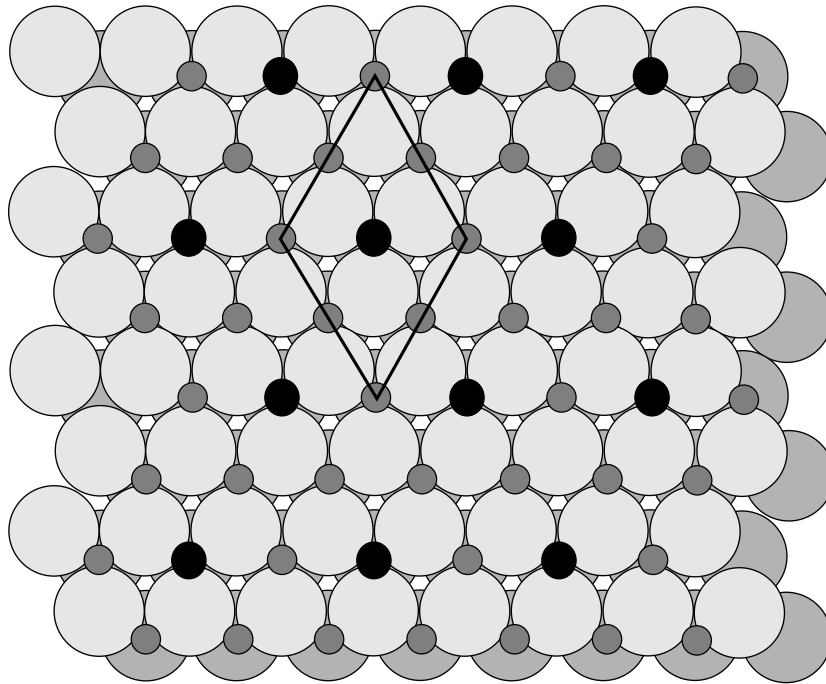


Abbildung 4.18: Schematisches Modell der (2×2) -(3O+NO)-Struktur: Dargestellt ist die Nachadsorption von 0.25 ML NO (schwarz-weiß gestreift gefüllte Kreise) auf die (2×2) -3O-Struktur bei 0.75 ML Sauerstoff (dunkelgrau gefüllte Kreise). Die NO-Moleküle füllen die freien hcp-Plätze der (2×2) -3O-Struktur zu einer vollen Monolage Adsorbatbedeckung auf. Pro (2×2) -Einheitszelle sind 3 Sauerstoffatome und ein NO-Molekül vorhanden.

Ausgangspunkt der hier untersuchten (NO+O)-Koadsorbatschicht ist die im Kapitel 4.1.1 beschriebene (2×2) -3O-Struktur bei 0.75 ML Sauerstoffbedeckung. Die Sauerstoffatome besetzen die hcp-Plätze, sodaß eine (2×2) -Lochstruktur entsteht. Es stellt sich die Frage, ob in der (2×2) -Einheitszelle ein weiteres Atom oder Molekül adsorbieren kann. Für Sauerstoff ist dies möglich, es bildet sich die erst seit kurzer Zeit bekannte (1×1) -O-Struktur [106]. Die Adsorption von Kohlenmonoxid in der (2×2) -Lochstruktur ist nicht möglich. Dies hat sich im Rahmen der Messungen an der (2×2) -3O-Struktur herausgestellt. CO lässt sich da-

her als Testgas verwenden, um die Perfektion der (2×2) -3O-Schicht zu untersuchen, da CO lediglich in lokal weniger dichten Bereichen als mit 0.75 ML Sauerstoff und an den Domänengrenzen einer ungenügend getemperten Schicht auftritt. Die Adsorption von Stickoxid in der (2×2) -3O-Struktur ist dagegen möglich, bei einer Proben temperatur zwischen 80 - 150 K genügt ca. 1 L NO zur Sättigung der Schicht. Der Haftfaktor beträgt nahezu 1 bis die NO-Bedeckung von 0.25 ML [119] und damit die Gesamtadsorbatbedeckung $\Theta_{\text{Gesamt}} = \Theta_{\text{O}} + \Theta_{\text{NO}}$ von 1 ML erreicht ist. Dies geht einher mit einer Zunahme der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ von 190 meV bei der Adsorption bzw. einer Abnahme bei der Desorption [119]. In jener Arbeit wurde die dichte geordnete (NO+O)-Koadsorbat schicht mittels HREELS untersucht. Bei jenen Messungen wurden auch NO-Thermodesorptionsspektren (TPD) aufgenommen, welche zwei Peaks aufweisen. Unter diesem Aspekt ist es auch interessant, wie sich die Adsorbatanordnung anhand der LEED-IV-Analyse herausstellt. Eine Doppelpeakstruktur im TPD kann ein Hinweis auf die Existenz von zwei Spezies von NO-Molekülen auf der Oberfläche sein, oder auch z.B. durch eine Umordnung der Adatome bei der Desorption des Stickoxids hervorgerufen werden. In [119] wird als Ursache dieser Doppelpeakstruktur im TPD eine laterale NO-NO-Wechselwirkung angenommen, die sowohl eine Abstoßung der nächsten NO-Nachbarmoleküle beinhaltet wie auch eine attraktive Kraft durch Trio-Wechselwirkung. Sie schlagen das in Abbildung 4.18 gezeigte Strukturmodell vor, in dem die NO-Moleküle (schwarz-weiß gestreift gefüllte Kreise in der Abbildung) die freien hcp-Plätze der (2×2) -3O-Struktur besetzen (Der Sauerstoff wird durch die dunkelgrau gefüllten Kreise dargestellt). Die resultierende Koadsorbat schicht ist von der Bedeckung vergleichbar zur (2×1) -(O+NO)-Schicht und zur (1×1) -O-Schicht.

Präparation

Wie oben angedeutet ist die Grundvoraussetzung dieser Koadsorbatstruktur die vorhergehende Adsorption von 0.75 ML Sauerstoff auf der reinen Ru(001)-Oberfläche, sodaß eine perfekte (2×2) -3O-Struktur entsteht. Auf diese Schicht werden bei einer Temperatur von 150 K ca. 1 L NO adsorbiert (Dosis gemessen am integrierten Hindergrunddruck). Bei der Messung der Änderung der Austrittsarbeit zeigt sich nach 1 L NO-Dosierung eine Sättigung. Die gewählte Proben temperatur von 150 K hat den Vorteil, daß keine Physisorption von NO mehr möglich ist (> 140 K) und die Desorption der chemisorbierten NO-Moleküle erst ab ca. 180 K stattfindet. Die Dissoziation der NO-Moleküle ist bei diesen dichten Adsorbatbedeckungen aus Platzgründen nicht möglich. Auf dem LEED-Schirm zeigt diese (NO+O)-

Koadsorbatschicht ein scharfes (2×2) -Reflexmuster, das auf eine gute Ordnung der Adatome schließen läßt.

Strukturmodelle

Aufgenommen wurden die LEED-IV-Kurven bei einer Proben temperatur von 90 K unter senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls. Die IV-Scans umfassen den Energiebereich zwischen 30 eV und 400 eV, wobei die Reflexstruktur in 1 eV-Schritten aufgenommen wurde. Dies ergibt einen Gesamtenergiebereich von 3166 eV, zusammengesetzt aus 15 verschiedenen Ordnungen mit insgesamt 81 "beams". Um eine Zerstörung der Schicht durch den Elektronenbeschuß zu vermeiden, wurde die Messung probenschonend durchgeführt, d.h. die adsorbatbedeckte Probe war nur während der Belichtungszeit der CCD-Kamera dem Elektronenstrahl ausgesetzt. Während des großen Teils der Meßzeit, welcher zum Transfer und Speichern der aufgenommenen Datenmengen benötigt wird, wird die Probe von dem Elektronenstrahl abgeschirmt. Selbstverständlich wurde auch anhand der IV-Kurven getestet, ob dieser Schutz ausreichend ist. Über den gesamten Zeitraum der Messung wurde keine Veränderung der Schicht ($< 1\%$) festgestellt. Diese (NO+O)-Koadsorbatschicht ist gut zu präparieren, was sich in der guten Reproduzierbarkeit der IV-Kurven mit einem Pendry-R-Faktor R_p von weniger als 1 % zeigt. Um eventuelle Physisorption von NO aus dem Restgas auszuschließen, wurde der Energiescan in mehrere Teilabschnitte aufgetrennt, zwischen denen die Probe auf 150 K aufgeheizt wurde. Es ergab sich kein Unterschied zwischen den IV-Kurven mit und ohne diesem zwischenzeitlichen Heizen, d.h. es trat keine Physisorption von NO aus dem Restgas im Laufe der Messung auf. Zuletzt wurden alle äquivalenten Reflexe bei der Erstellung der IV-Kurven gemittelt.

In den Berechnungen der IV-Kurven wurden die Phaseshifts bis zu $l_{max} = 8$ berücksichtigt. Das innere Potential wurde zu Anfang auf 8 eV gesetzt, der Imaginärteil des inneren Potentials variiert mit der Energie nach $4.5 \cdot E^{1/3}$ eV. Die Debyetemperaturen von Ruthenium und Sauerstoff liegen bei $\Theta_{Ru}^D = 440$ K und $\Theta_O^D = 1217$ K, die des Stickstoffs bei $\Theta_N^D = 1305$ K. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten IV-Kurven wird nach dem Pendry-R-Faktor R_p bemessen.

Zur Grobrasterung der LEED-IV-Analyse werden alle Modelle, die sowohl mit dem beobachteten (2×2) -Reflexstruktur übereinstimmen als auch eine Sauerstoffbedeckung von 0.75 ML und eine Stickoxidbedeckung von 0.25 ML aufweisen, in die nähere Auswahl genommen. Die Hälfte der hier berechneten zwölf Modellstrukturen sind in Abbildung 4.19

dargestellt. Die restlichen sechs Modelle entstehen aus einer lateralen Verschiebung der abgebildeten Modelle.

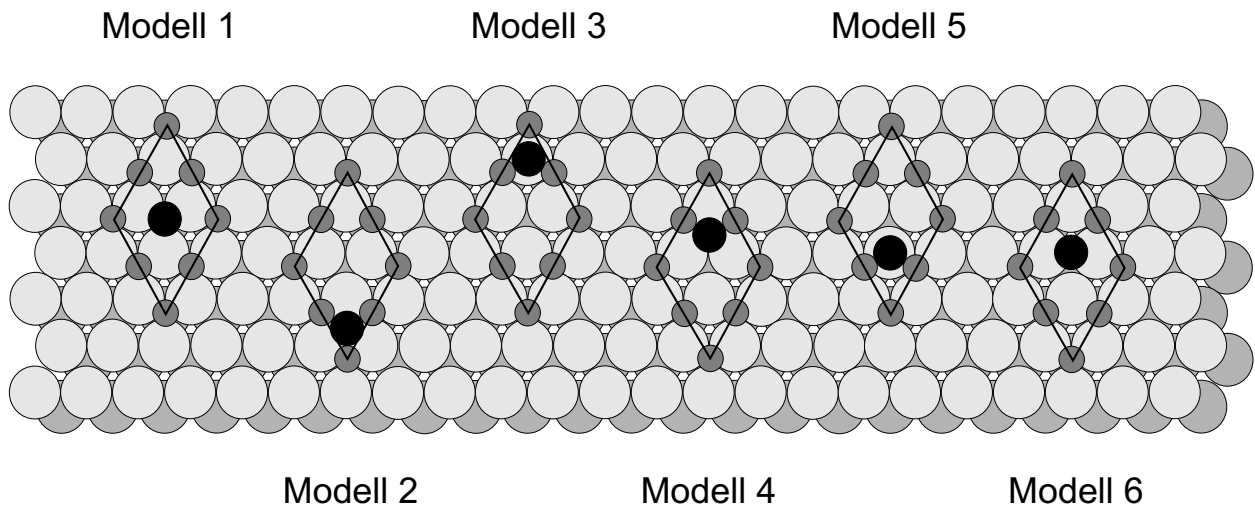


Abbildung 4.19: 6 der 12 berechneten Strukturmodelle für die Koadsorption von 0.75 ML Sauerstoff (dunkelgrau gefüllte Kreise) und 0.25 ML NO (schwarz-weiß gestrichelt gefüllte Kreise) auf Ruthenium, welche in die Vorauswahl der Grobrasterung kamen. Laterale Verschiebungen der Modelle 1 - 6 auf fcc-Plätze ergeben die Modelle 7 - 12. All diese Modelle sind mit dem beobachteten (2×2) -Reflexmuster vereinbar.

Modell 1 beschreibt die erwartete Adsorbatanordnung aus der Abbildung 4.18 mit den NO-Molekülen (schwarz-weiß gestreift gefüllte Kreise) in den unbesetzten hcp-Plätzen der (2×2) -Lochstruktur des Sauerstoffs (dunkelgrau gefüllte Kreise). Der Dreifachbrückenplatz des NO-Moleküls steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung elektronegativen Verhaltens ($= \nu_1$ -NO) in der Messung der Änderung der Austrittsarbeit. Das NO-Molekül ist, wie in den bisher untersuchten (NO+O)-Koadsorbatschichten, mit dem Stickstoffatom an das Rutheniumsubstrat gebunden. Die (2×2) -Einheitszelle zeigt das Verhältnis der Adsorbate von jeweils drei Sauerstoffatomen und einem NO-Molekül. Modell 2 weist wie Modell 1 sowohl dreifache Rotationssymmetrie als auch Spiegelsymmetrie auf. Das NO-Molekül sitzt hier auf dem fcc-Platz zwischen drei Sauerstoffatomen. In Modell 3 besetzt das NO-Molekül den "on top"-Platz zwischen drei Sauerstoffatomen, in Modell 4 den fcc-Platz neben dem freien hcp-Platz der (2×2) -Lochstruktur des Sauerstoffs. Dieses Modell weist lediglich Spiegelsymmetrie auf, die aber in Verbindung von drei unterschiedlich ausgerichteten Domänen und der durch die hcp-Stapelung des Rutheniumkristalls bedingten Stufenfolge auch die beob-

achteten Symmetrie der (2×2) -Reflexe auf dem LEED-Schirm ergibt. Daß die NO-Moleküle in geordneten Domänen einer Struktur und nicht statistisch verteilt auftreten, lässt sich leicht nachweisen, da statistisch über die möglichen Plätze in der (2×2) -3O-Struktur verteilte NO-Moleküle dieselben IV-Kurven wie die der (2×2) -3O-Struktur ergäben. Die LEED-Bilder weisen zusätzlich nur einen diffusen Hintergrund auf. Der Vergleich der IV-Kurven der (NO+O)-Koadsorbatschicht mit denen der (2×2) -3O-Struktur liefert einen R_p von 0.79. Dies zeigt, daß eine statistische Verteilung der NO-Moleküle über freie Plätze der (2×2) -3O-Schicht nicht in Frage kommt. Für Modell 5, welches ebenfalls ein Modell mit Spiegelsymmetrie ist, da das NO-Molekül den "on top"-Platz neben dem freien hcp-Platz besetzt, gilt dieses Argument für Domänen ebenfalls. Ebenso bei Modell 6, das mit dem NO-Molekül auf einem Brückenplatz neben dem freien hcp-Platz wiederum Spiegelsymmetrie besitzt. Die weiteren Modelle 7 - 12 ergeben sich aus einer lateralen Verschiebung der Modelle 1 - 6, bei der der Sauerstoff von den hcp-Plätzen auf fcc-Plätze verschoben wird. Für diese gelten obige Argumente in gleicher Weise.

Entsprechend der beobachteten Symmetrie der Reflexe können in der Grobrasterung die Positionen der Adatome und der Substratome der obersten zwei Rutheniumlagen frei variieren, die tieferliegenden Rutheniumatome werden auf den Festkörperpositionen festgehalten. Zur Grobrasterung der 12 verschiedenen Modellstrukturen werden die Adsorbat-Substrat-Abstände zwischen dem NO-Molekül und der unrekonstruierten Rutheniumoberfläche, $d_{\text{NO-Ru}}^\perp$, bzw. zwischen dem Sauerstoffatom und der Rutheniumoberfläche, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^\perp$, einzeln in Schritten von 0.02 Å zwischen den Werten von 1.16 Å und 1.26 Å variiert. Der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , wird in Schritten von 0.02 Å zwischen den Werten 2.09 Å und 2.23 Å variiert. Der Abstand zwischen zweiter und dritter Rutheniumlage, \bar{d}_{23} , wird auf den Wert der reinen Rutheniumoberfläche von 2.12 Å gesetzt. (Dies wird dadurch gerechtfertigt, daß dieser Abstand für den gesamten Bedeckungsbereich zwischen $0 \text{ ML} < \Theta_{\text{O}} < 1 \text{ ML}$ kaum von diesem Wert abweicht.) Die intramolekulare Bindungslänge des NO-Moleküls, $d_{\text{N-O}}$, wird auf den Gasphasenwert von 1.15 Å festgelegt.

R-Faktor-Analyse

Alle zwölf Modelle wurden in der Grobrasterung über den gesamten gemessenen Bereich von 30 - 400 eV berechnet. In Tabelle 4.7 sind die jeweiligen besten Pendry-R-Faktoren der Variation aller Modelle zusammengestellt. Es bestätigt sich die erwartete Modellstruktur aus 4.18, die mit einem Pendry-R-Faktor R_p von 0.42 in der ersten Rasterung einen deutlich

	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4	Modell 5	Modell 6
	bzw. 7	bzw. 8	bzw. 9	bzw. 10	bzw. 11	bzw. 12
O auf hcp	0.42	0.70	0.70	0.69	0.75	0.74
O auf fcc	0.72	0.83	0.79	0.76	0.80	0.79

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Grobrasterung der 12 verschiedenen Modellgeometrien der (2×2) - $(3O+NO)$ -Koadsorbatsstruktur. Die Modelle 7 - 12 entstehen aus einer lateralen Verschiebung der Modelle 1 - 6. Variiert wurden die vertikalen Abstände der Adsorbate zu Substrat, \bar{d}_{O-Ru}^\perp und \bar{d}_{NO-Ru}^\perp , und die Lagenabstände des Substrats, \bar{d}_{12} und \bar{d}_{23} , der Modellstrukturen. Modell 1 wird nach dem Pendry-R-Faktor R_p eindeutig favorisiert.

besseren Wert als alle anderen Modellstrukturen ergibt. Im Gegensatz zu der (2×2) - $3O$ -Struktur, in der drei Modelle nach dem Vergleich der Pendry-R-Faktoren in der engeren Auswahl standen, und bei der erst durch die Überprüfung dieser besten Modellstrukturen auf physikalisch sinnvolle Geometrieparameter die Feststellung des richtigen Modells getroffen werden konnte, konnte hier auf den Vergleich der Geometrieparameter verzichtet werden. Somit können die Modelle 2 - 12 ausgeschlossen und das Modell 1 mit allen Adatomen auf hcp-Plätzen optimiert werden. Die auf die (2×2) - $3O$ -Struktur adsorbierten NO -Moleküle füllen also die Lochstruktur zu einer vollen Monolage Adsorbatbedeckung auf.

Nach der Optimierungsprozedur von Modell 1, welche zusätzlich zu den zehn Geometrieparametern der Adsorbataatome und der zwei obersten Rutheniumatomlagen das innere Potential für die Streuung der Elektronen umfaßt, verbessert sich der Pendry-R-Faktor R_p auf 0.28. Dies ist für eine so dichte Molekülschicht ein guter Wert. Der Vergleich der experimentellen und berechneten IV-Kurven in Abbildung 4.20 zeigt die gute Übereinstimmung nach der Optimierung der 11 unabhängigen Parameter. Es sind die IV-Kurven für sechs Reflexe mit ihren jeweiligen Pendry-R-Faktoren dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den gemessenen IV-Kurven, die gepunktete Linien den berechneten IV-Kurven der "best fit"-Geometrie. Das Umdrehen des NO -Moleküls, sodaß der Sauerstoff an das Rutheniumsubstrat bindet, ergibt für die "best-fit"-Geometrie eine leichte Verschlechterung des Pendry-R-Faktors von 0.28 auf 0.30. Daß dieser Unterschied zwischen einer Bindung des NO -Moleküls entweder über den Stickstoff oder den Sauerstoff an das Rutheniumsubstrat so gering ausfällt, ist auf die sehr ähnlichen Streuamplituden dieser beiden Atome zurückzuführen. Wie im folgenden Absatz gezeigt werden wird, kann aber eine Bindung des NO -

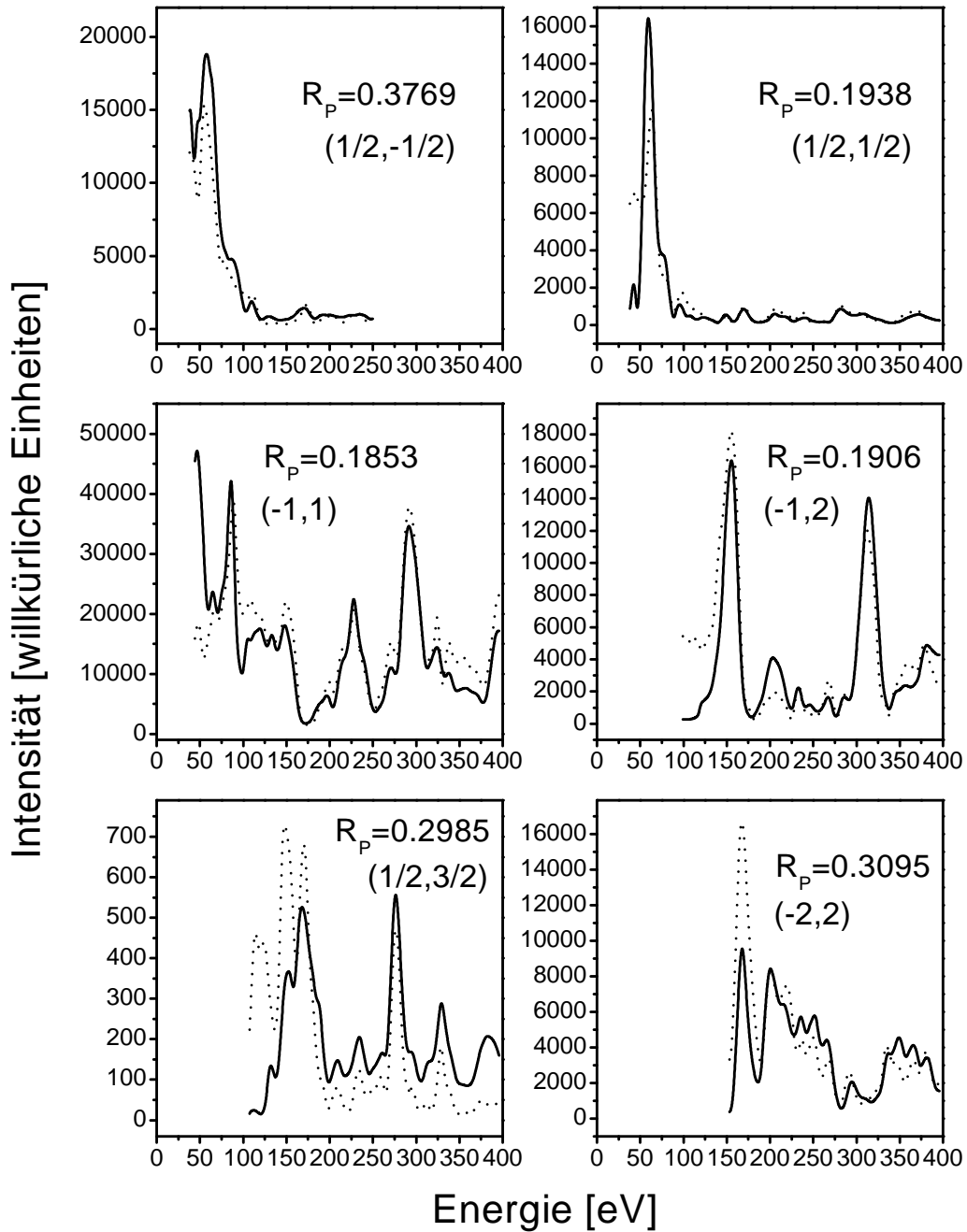


Abbildung 4.20: Vergleich zwischen den experimentellen und berechneten ("best fit") LEED-IV-Kurven der einzelnen Reflexe der (2×2) - $(3O+NO)$ -Struktur auf Ru(001) im Energiebereich zwischen 30 und 400 eV. Die durchgezogenen Linien stellen die experimentellen Kurven dar, die gepunkteten Linien entsprechen den berechneten. Der Pendry-R-Faktor der jeweils betrachteten Reflexe ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen IV-Kurven.

Moleküls über den Sauerstoff an das Substrat ausgeschlossen werden, da die pessimistische Unsicherheitsabschätzung anhand des RR-Faktors die Grenze bei 0.30 festlegt. Die Aufhebung der Symmetriebeschränkung ergab keine Änderung der "best fit"-Geometrie. Ein aus der Senkrechten abweichendes NO-Molekül kann, wie es aus der Symmetrie der Adsorbatanordnung zu vermuten war, ausgeschlossen werden.

Geometrie

Die resultierende Geometrie der (3O+NO)-Koadsorbat-schicht nach der Optimierungsprozedur ist in Abbildung 4.21 in Aufsicht und Schnitt dargestellt. Die Aufsicht a) auf die adsorbatbedeckte Rutheniumoberfläche zeigt eine gleichmäßige Verteilung der Adatome bzw. -moleküle, wobei alle hcp-Plätze des Kristalls besetzt werden. Es treten keine lateralen Verschiebungen sowohl der Adatome als auch der Substratome auf. Die Einheitszelle gibt die Bedeckungsverhältnisse von 0.75 ML Sauerstoff (dunkelgrau gefüllte Kreise) zu 0.25 ML Stickoxid (schwarz-weiß gestrichelt gefüllte Kreise) wieder. Die Buchstaben A - D bezeichnen die inäquivalenten Rutheniumatome der zwei obersten Substratlagen. Atom A unterscheidet sich von Atom B durch die daran bindenden Adatome. An Atom A binden drei Sauerstoffatome, während an Atom B zwei Sauerstoffatome und ein NO-Molekül gebunden sind. In der zweiten Rutheniumlage unterscheiden sich die Atome C durch ihre Lage unter den NO-Molekülen von den Atomen D, welche sich unter den Sauerstoffatomen befinden. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf des Schnittes b) durch den Kristall. Die inäquivalenten Atome A - D kennzeichnen die aufgrund des leichten "bucklings" unterschiedlichen Höhen in der Anordnung der Rutheniumatome einer Lage. Das Atom A befindet sich in vertikaler Richtung um 0.02 Å höher als die drei mit B bezeichneten Atome der Einheitszelle in der ersten Lage; in der zweiten Lage befindet sich das Atom C um 0.04 Å höher als die mit D bezeichneten Atome. Das "buckling" Δz ist also in der zweiten Lage stärker als in der ersten.

Um das "buckling" zu berücksichtigen werden die Lagenabstände dieser (2×2)-(3O+NO)-Struktur aus den gemittelten und nach ihrer Häufigkeit gewichteten vertikalen Atompositionen ermittelt. Für den Abstand zwischen der ersten und zweiten Rutheniumlage \bar{d}_{12} ergibt sich so der Wert von 2.22 Å. Im Vergleich zur reinen Rutheniumoberfläche mit 2.09 Å ist dies eine adsorptionsbedingte Abstandsvergrößerung um 6.2 %. Der gemittelte Abstand zwischen der zweiten und der dritten Rutheniumlage, \bar{d}_{23} , beträgt 2.12 Å. Dies entspricht auch dem Lagenabstand der reinen Oberfläche. Tabelle 4.8 fasst die Werte des Lagenabstände und das "buckling" noch einmal zusammen.

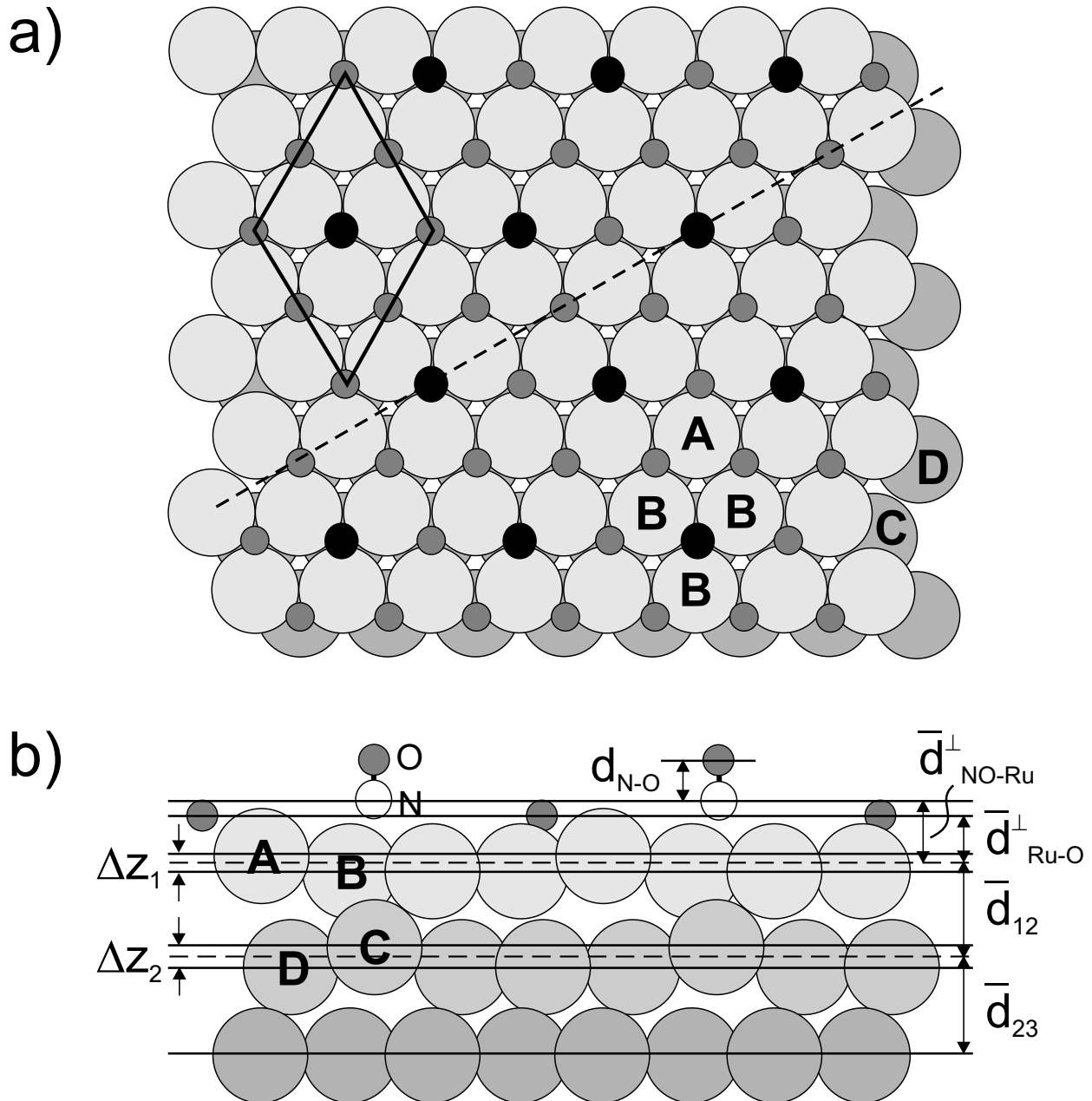


Abbildung 4.21: Hartkugelmodell der "best fit"-Geometrie der (2×2) - $(3O+NO)$ -Struktur in Aufsicht a) und Schnitt b) (entlang der gestrichelten Linie in a)). Sowohl die drei Sauerstoffatome (dunkelgrau gefüllte Kreise) der (2×2) -Einheitszelle als auch das NO (schwarz-weiß gestrichelt gefüllte Kreise) besetzen die hcp-Plätze der Rutheniumoberfläche. Der Schnitt durch die Oberfläche b) verdeutlicht das adsorbatinduzierte "buckling" der obersten zwei Rutheniumlagen. Die Buchstaben A - D bezeichnen in a) und b) die inäquivalenten Rutheniumatome.

Rutheniumlagenabstand \bar{d}_{12} [Å]	2.22 ± 0.03
Rutheniumlagenabstand \bar{d}_{23} [Å]	2.12 ± 0.03
buckling Δz_1 [Å]	0.02
buckling Δz_2 [Å]	0.04

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der Substratlagenabstände, \bar{d}_{12} und \bar{d}_{23} , mit ihren Unsicherheiten und des "bucklings" der ersten und zweiten Rutheniumlage, Δz_1 und Δz_2 , in der (2×2) - $(3O+NO)$ -Struktur.

Der vertikale Abstand des Sauerstoffs zur Rutheniumoberfläche beträgt 1.23 Å. Damit ergibt sich als Sauerstoffbindungslänge d_{O-Ru} der Wert von 1.99 Å. Der vertikale Abstand des Stickstoffs des NO-Moleküls zur Rutheniumoberfläche ist größer als der des O, hier beträgt $\bar{d}_{N(NO)-Ru}^\perp = 1.32$ Å. Dies führt zu einer Bindungslänge $d_{N(NO)-Ru}$ von 2.04 Å. Der intramolekulare Bindungsabstand des NO-Moleküls, d_{N-O} , ist mit 1.20 Å signifikant größer als der des Moleküls in der Gasphase von 1.15 Å.

	Unsicherheit der lateralen Position [Å]	Unsicherheit der vertikalen Position [Å]
Sauerstoff	± 0.04	± 0.02
Stickstoff (des NO-Moleküls)	-	± 0.03
Sauerstoff (des NO-Moleküls)	-	± 0.025
Ruthenium, 1. Lage, Atom A	-	± 0.025
Ruthenium, 1. Lage, Atom B	± 0.025	± 0.025
Ruthenium, 2. Lage, Atom C	-	± 0.03
Ruthenium, 2. Lage, Atom D	± 0.03	± 0.02

Tabelle 4.9: Laterale und vertikale Positionsunsicherheiten der Adsorbat- und der Substrat- atome. Die Unsicherheiten wurden nach dem RR-Faktor [70] aus den Vertrauenskurven in der Abbildung 4.22 ermittelt.

Aus den Vertrauenskurven in Abbildung 4.22 lassen sich mit Hilfe des RR-Faktors (siehe Kapitel 3) die Unsicherheiten der einzelnen Atompositionen der Adatome und der Substrat- atome bestimmen. Die Teilabbildung 4.22 a) zeigt die Abhängigkeit des Pendry-R-Faktor R_p von vertikalen Auslenkungen aus der "best fit"-Geometrie für den Sauerstoff (durchgezogene

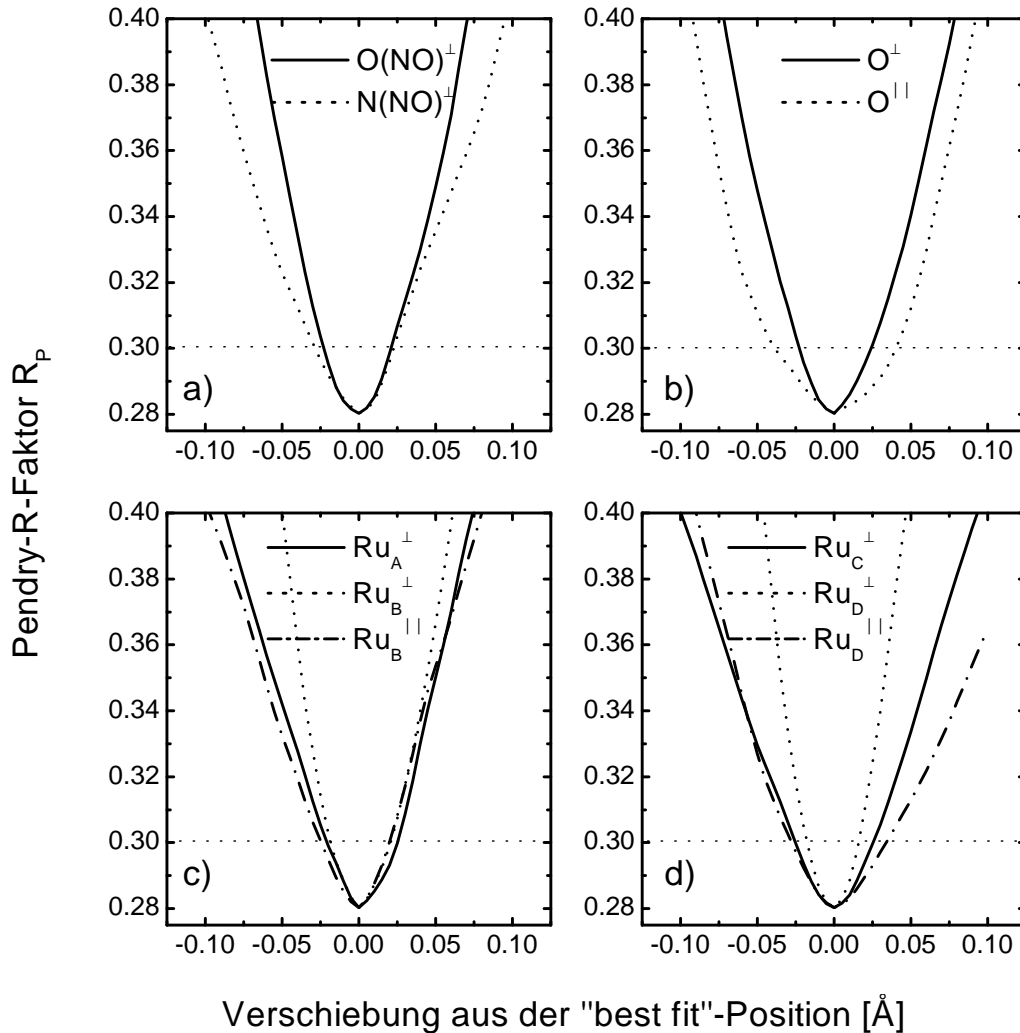


Abbildung 4.22: Vertrauenskurven der Adsorbat- und der Substratkoordinaten der (2×2) - $(3\text{O}+\text{NO})$ -Struktur auf $\text{Ru}(001)$. Aufgetragen ist die Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors gegen a) vertikale Verschiebungen des Sauerstoffatoms (durchgezogene Linie) und des Stickstoffatoms (gestrichelt) des NO -Moleküls aus ihrer optimalen Position. In der Abbildung 4.22b) sind die vertikalen und lateralen Verschiebungen des Sauerstoffadsorbats dargestellt und in c) und d) dies der Substratome der ersten und zweiten Rutheniumlage. Die Bezeichnungen A, B, C und D ist in Abbildung 4.21 erläutert. Die horizontale Linie in allen vier Graphen kennzeichnet die statistische Unsicherheitsgrenze der Atompositionen nach dem RR-Faktor [70].

Linie) und den Stickstoff (gepunktete Linie) des NO-Moleküls. Horizontale Auslenkungen dieser Atome sind aus Symmetriegründen nicht möglich. Die horizontale gestrichelte Linie in der Abbildung entspricht der Unsicherheitsgrenze, die der RR-Faktor festlegt. Aus den Schnittpunkten mit den Vertrauenskurven ergeben sich für den Stickstoff eine Unsicherheit von 0.03 \AA , für den Sauerstoff des NO-Moleküls eine Unsicherheit von 0.025 \AA (siehe auch Tabelle 4.9). Teil b) der Abbildung stellt die Vertrauenskurven für den adsorbierten Sauerstoff der (3O+NO)-Schicht dar, die durchgezogene Linie gilt für die vertikale Positionsunsicherheit, die gepunktete Linie für die laterale Unsicherheit. Auch hier zeigt sich wieder die größere Empfindlichkeit der Meßanordnung auf vertikale Positionen, die auf den vertikalen Einfall des Elektronenstrahl zurückzuführen ist. Als Positionsunsicherheit ergibt sich für den Sauerstoff 0.04 \AA in lateraler und 0.02 \AA in vertikaler Richtung. Teil c) der Abbildung bezieht sich auf die Rutheniumatome der obersten Lage. Aus Symmetriegründen ist dem mit A bezeichneten Rutheniumatom (durchgezogene Linie in der Abbildung) nur eine vertikale Auslenkung erlaubt, während dem Atom B sowohl vertikale (gepunktete Linie) als auch laterale Auslenkungen (Strich-Punkt-Linie) erlaubt sind. Hier betragen alle Unsicherheiten der Atompositionen für Atom A und B 0.025 \AA . Die Unsicherheiten der Rutheniumatompositionen der zweiten Lage sind in Teil 4.22 d) abgebildet. Wiederum aus Symmetriegründen ist dem mit C bezeichneten Atom nur eine vertikale Auslenkung (durchgezogenen Linie) erlaubt. Seine Positionsunsicherheit beträgt 0.03 \AA . Für Atom D sind sowohl vertikale (gepunktete Linie) als auch laterale Auslenkungen (Strich-Punkt-Linie) erlaubt. Dies führt zu den Unsicherheiten der Atomposition von 0.03 \AA , bzw. 0.02 \AA . Damit ergibt sich für das NO-Molekül ein vertikaler Abstand vom Ruthenium, $\bar{d}_{\text{NO-Ru}}^{\perp}$, von $(1.32 \pm 0.03) \text{ \AA}$. Die Bindungslänge zum Ruthenium beträgt somit $(2.04 \pm 0.04) \text{ \AA}$. Die innere Bindungslänge des NO-Moleküls, $d_{\text{N-O}}$, ergibt sich zu $(1.20 \pm 0.03) \text{ \AA}$. Für den adsorbierten Sauerstoff beträgt der vertikale Abstand zum Ruthenium, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp}$, $(1.23 \pm 0.02) \text{ \AA}$ und die Bindungslänge $(1.99 \pm 0.04) \text{ \AA}$. Tabelle 4.10 faßt die Geometrieparameter der Adsorbate mit ihren Unsicherheiten noch einmal zusammen.

Diskussion

Ein Vergleich mit der Geometrie der (2×2)-3O-Struktur zeigt die Veränderungen durch die Adsorption von NO auf diese Schicht. Die lateralen Verschiebungen des Sauerstoffs und des Rutheniums der ersten Lage aus den hcp-Plätzen in der (2×2)-3O-Schicht werden durch die Nachadsorption von 0.25 ML Stickoxid rückgängig gemacht, da sich eine gleichmäßige

	$\bar{d}_{\text{Adsorbat-Ru}}^{\perp}$ [Å]	Bindungslänge (Adsorbat-Substrat) [Å]	$d_{\text{N-O}}$ [Å]
Sauerstoff	1.23 ± 0.02	1.99 ± 0.04	
Stickoxid	1.32 ± 0.03	2.04 ± 0.04	1.20 ± 0.03

Tabelle 4.10: Die wichtigsten Geometrieparameter der Adsorbate mit ihren Unsicherheiten nach dem RR-Faktor [70]: vertikaler Abstand des Sauerstoffs bzw. des NO-Moleküls zur obersten Rutheniumlage $\bar{d}_{\text{Atom-Ru}}^{\perp}$, seine Bindungslänge an das Substrat und die intramolekulare Bindungslänge des NO-Moleküls $d_{\text{N-O}}$.

Adsorbatverteilung mit (2×2) - $(3\text{O} + \text{NO})$ -Struktur bildet. Daß trotz der gleichmäßigen Adsorbatverteilung auf dem Rutheniumkristall im Gegensatz zu den ebenen Substratlagen in der O - (1×1) -Struktur [106] überhaupt noch ein "buckling" beobachtet wird, kann auf die zwei unterschiedlichen Adsorbate Sauerstoff und Stickoxid zurückgeführt werden. Das "buckling" in der ersten und zweiten Rutheniumlage ist schwächer ausgeprägt, von 0.03 \AA in der ersten bzw. 0.05 \AA in der zweiten Lage bei der (2×2) - 3O -Struktur zu 0.02 \AA in der ersten und 0.04 \AA in der zweiten Rutheniumlage der (2×2) - $(3\text{O} + \text{NO})$ -Struktur. Geblieben ist die Tatsache, daß das "buckling" der zweiten Lage stärker ausgeprägt ist als das der ersten. Da in dieser Koadsorbatschicht im Gegensatz zur (2×2) - 3O -Schicht keine lateralen Verschiebungen der Rutheniumatome der ersten Lage auftreten, kann dies nicht als Übergang zwischen der in den drei Raumrichtungen rekonstruierten ersten Lage und den Festkörperpositionen der Atome der dritten und tieferen Lagen gedeutet werden. Das stärkere "buckling" der zweiten Lage muß hier auf die Bindung der zwei unterschiedlichen Adsorbate an die erste Lage Ruthenium zurückgeführt werden, welche natürlich die Bindung an die darunterliegende Schicht beeinflusst.

Bereits bei der (2×2) - 3O -Struktur zeigte sich im Vergleich zu geringeren Sauerstoffbedeckungen eine Vergrößerung des Lagenabstands zwischen erster und zweiter Rutheniumlage \bar{d}_{12} . Die Nachadsorption von Stickoxid auf die (2×2) - 3O -Schicht läßt diesen Abstand, der auf der reinen Rutheniumoberfläche 2.09 \AA beträgt, von 2.16 \AA auf 2.22 \AA in der (2×2) - $(3\text{O} + \text{NO})$ -Schicht anwachsen. Der Grund für diese drastische Vergrößerung des Lagenabstands bei der Adsorption ist ebenfalls, wie bei den verschiedenen Sauerstoffbedeckungen, dem elektronegativen Verhalten des dreifach koordinierten NO-Moleküls, des sogenannten v_1 -NO [118] [117] zuzuordnen. Die Bindung des elektronegativen Adsorbats an die Substratoberfläche zieht dort Ladung ab. Dies schwächt die Bindung der ersten an

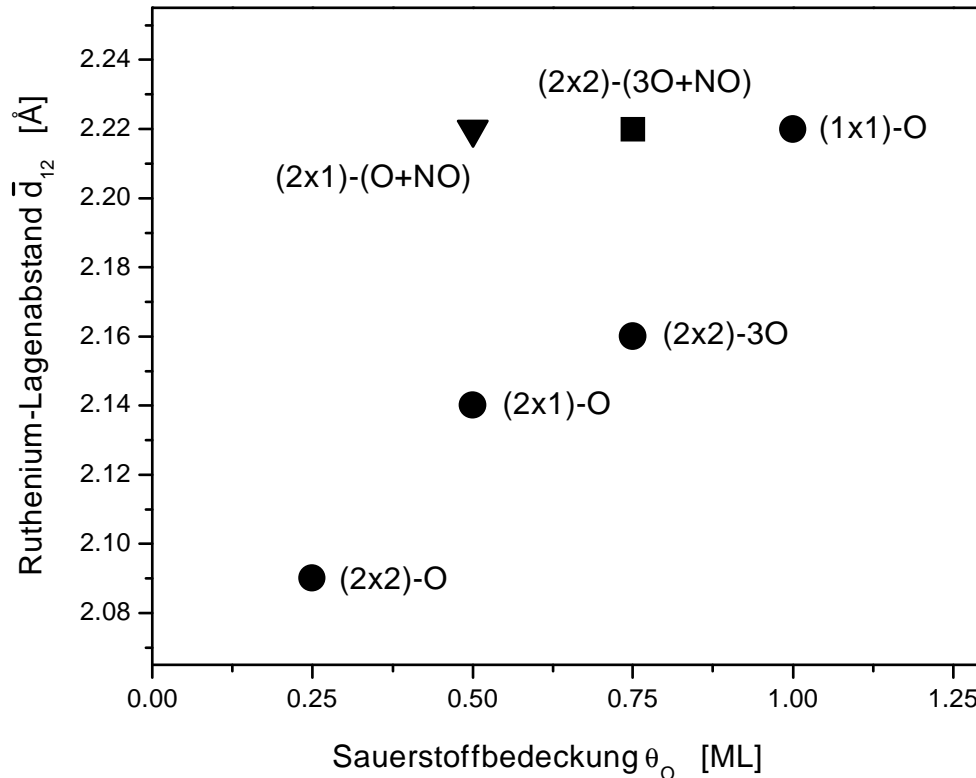


Abbildung 4.23: Vergleich des Lagenabstands zwischen der ersten und zweiten Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , bei verschiedenen Sauerstoffbedeckungen der verschiedenen dichten Sauerstoffschichten (schwarz gefüllte Kreise) und der Sauerstoff-NO-Koadsorbatschichten mit v_1 -NO-Molekülen, der (2×2) -(3O+NO)-Schicht (schwarz gefülltes Quadrat) und der (2×1) -(O+NO)-Reihenstruktur (schwarz gefülltes Dreieck). In ihrer Wirkung auf den Lagenabstand \bar{d}_{12} verhalten sich die Koadsorbatschichten so, daß Sauerstoff und v_1 -NO austauschbar sind; der Lagenabstand \bar{d}_{12} verhält sich wie die Summe aus Sauerstoff- und v_1 -NO-Bedeckung.

die zweite Substratlage, was zu einer Vergrößerung des Lagenabstands führt. In Abbildung 4.23 wird die Abhängigkeit dieses Lagenabstands zwischen erster und zweiter Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , von der Sauerstoffbedeckung untersucht. Verglichen werden die Geometriedaten der vier unterschiedlich dichten, bekannten geordneten Sauerstoffüberstrukturen (schwarz gefüllte Kreise), der (2×2) -O-Struktur [103], der (2×1) -O-Struktur [104], der (2×2) -3O-Struktur und der (1×1) -O-Struktur [106]. Zudem eingetragen sind die Werte der (O+NO)-Koadsorbatschichten, welche mit dem v_1 -NO-Molekül gebildet werden. Die hier untersuchte (2×2) -(3O+NO)-Schicht wird durch das schwarz gefüllte Quadrat dargestellt, die (2×1) -

(O+NO)-Reihenstruktur (Struktur siehe [115] und auch Abbildung 4.24) durch das schwarz gefüllte Dreieck. (O+NO)-Koadsorbatsstrukturen mit elektropositiven und damit entgegengesetzt wirkenden v_2 -NO-Molekülen wurden hier nicht betrachtet. Betrachtet man nur die verschieden dichten Sauerstoffstrukturen, so zeigt sich eine Abhängigkeit dieses Lagenabstands \bar{d}_{12} von der Sauerstoffbedeckung. Je mehr Sauerstoff die Oberfläche bedeckt, desto größer ist dieser Lagenabstand. Die (O+NO)-Koadsorbatschichten wurden in Abbildung 4.23 entsprechend ihrer Sauerstoffbedeckung eingetragen. Die in dieser Arbeit untersuchte (2×2) - $(3O+NO)$ -Schicht mit 0.75 ML O hat einen Lagenabstand \bar{d}_{12} , der dem der (1×1) -O-Schicht bei 1 ML Sauerstoff entspricht. Ebenso gilt dies auch für die (2×1) - $(O+NO)$ -Schicht bei 0.5 ML Sauerstoff. Auch hier beträgt der Abstand \bar{d}_{12} 2.22 Å. Das bedeutet, daß diese dichten Adsorbatschichten mit Sauerstoff oder v_1 -NO-Molekülen in Bezug auf den Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage, welcher direkt auf die Bindung von Adatomen reagiert, vergleichbar sind. Das Austauschen von Sauerstoff durch v_1 -NO ändert nichts an der Wirkung dieser Adatome auf den Lagenabstand \bar{d}_{12} . Der Lagenabstand verhält sich wie die Summe aus Sauerstoff- und v_1 -NO-Bedeckung.

Der Lagenabstand zwischen zweiter und dritter Rutheniumlage, \bar{d}_{23} , erfährt keine Änderung durch die Adsorption von Stickoxid auf die (2×2) -3O-Struktur. Im Rahmen der Positionsunsicherheiten ist der Wert von 2.13 Å in der (2×2) -3O-Schicht bzw. 2.12 Å in der (2×2) - $(3O+NO)$ -Schicht derselbe.

$\bar{d}_{\text{Adsorbat-Ruthenium}}^{\perp}$	NO (hcp)	NO (fcc)	NO (on top)	O (hcp)	O (fcc)
(2×2) -3NO	1.31 Å	1.42 Å	1.72 Å	-	-
(2×2) - $(O+2NO)$	-	1.39 Å	1.74 Å	1.21 Å	-
(2×2) - $(2O+NO)$	-	-	1.76 Å	1.20 Å	1.39 Å
(2×2) - $(O+NO)$	-	-	1.75 Å	1.19 Å	-
(2×1) - $(O+NO)$	1.32 Å	-	-	1.26 Å	-
(2×2) - $(3O+NO)$	1.32 Å	-	-	1.23 Å	-

Tabelle 4.11: Vergleich der vertikalen Adsorbatabstände $\bar{d}_{\text{Adsorbat-Substrat}}^{\perp}$ der hier untersuchten (2×2) - $(3O+NO)$ -Schicht mit fünf weiteren (NO+O)-Koadsorbatschichten [115]. (Die Anordnung dieser weiteren Koadsorbatschichten ist in Abbildung 4.24 skizziert.) Verglichen wird $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp}$ bzw. $\bar{d}_{\text{NO-Ru}}^{\perp}$ in Abhängigkeit des jeweiligen Adsorptionsplatzes.

Die Nachadsorption von NO auf die (2×2) -3O-Struktur ändert nichts an dem vertikalen

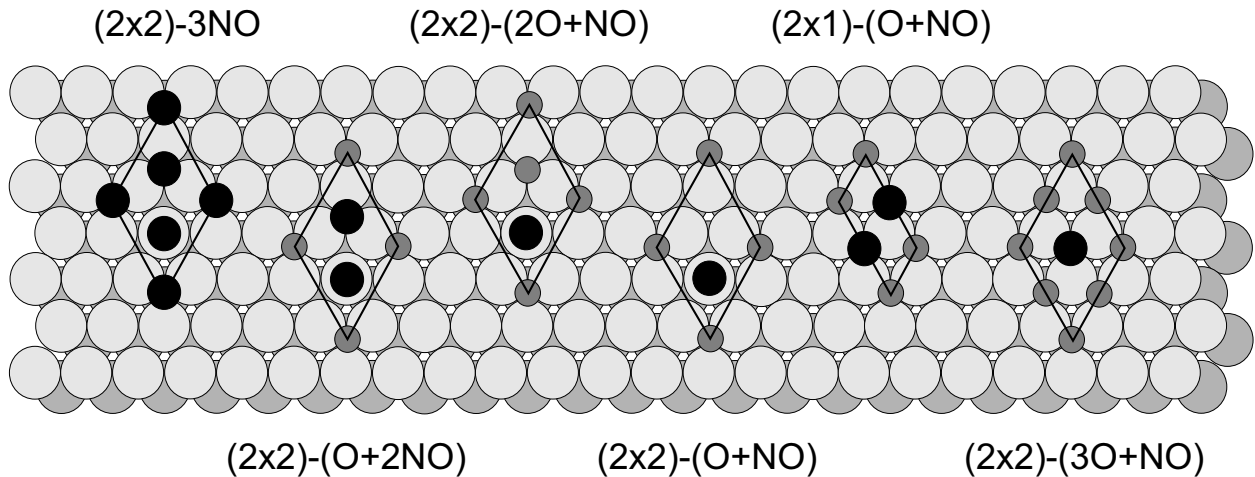


Abbildung 4.24: Strukturmodelle der in Tabelle 4.11 verglichenen (NO+O)-Koadsorbatschichten. Der Sauerstoff wird durch die dunkelgrau gefüllten Kreise dargestellt, die NO-Moleküle durch die schwarz-weiß gestrichelt gefüllten. Es ist jeweils die Einheitszelle der Struktur eingezeichnet.

Abstand, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp}$, den der Sauerstoff zur Rutheniumoberfläche einnimmt. Er bleibt konstant bei 1.23 Å. Ebensovienig ändert sich die Bindungslänge des Sauerstoffs. Der Wert von 1.99 Å ist im Rahmen der Unsicherheiten der Atompositionen derselbe wie schon bei den anderen vier unterschiedlich dichten geordneten Sauerstoffschichten. Die Zusammenstellung der vertikalen Adsorbatabstände $\bar{d}_{\text{Adsorbat-Substrat}}^{\perp}$ in Tabelle 4.11 vergleicht die Werte der hier untersuchten (2×2)-(3O+NO)-Schicht mit denen der fünf ähnlichen (NO+O)-Koadsorbatschichten [115]. (Deren Adsorbatanordnung ist in Abbildung 4.24 wiedergegeben.) Verglichen wird in Tabelle 4.11 der vertikale Abstand des Sauerstoffs zum Ruthenium $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp}$, bzw. der des Stickoxids $\bar{d}_{\text{NO-Ru}}^{\perp}$ in Abhängigkeit der einzelnen Adsorptionsplätze. Für den Sauerstoff kommen bis auf die "honeycomb"-Struktur der (2×2)-(2O+NO)-Schicht nur hcp-Plätze in Frage. Die NO-Moleküle besetzen sowohl die dreifach koordinierten hcp- und fcc-Plätze als auch den "on top"-Platz der Oberfläche. Der Vergleich dieser Abstände zeigt eine gute Übereinstimmung für die NO-Moleküle. Der hier für die (2×2)-(3O+NO)-Struktur gewonnene Wert von 1.32 Å ist im Rahmen der Ungenauigkeit der Positionsbestimmung, die ca. 0.02 Å bis 0.03 Å beträgt, gleich dem für die (2×2)-3NO-Schicht von 1.31 Å und 1.32 Å für die (2×1)-(O+NO)-Schicht. Ebenso gilt dies für das NO-Molekül auf fcc-Plätzen in der (2×2)-3NO-Struktur mit 1.42 Å und der (2×2)-(O+2NO)-Struktur mit 1.39 Å. Auch bei den "on top"-Plätzen der NO-Moleküle kann von einem einheitlichen vertikalen NO-Ruthenium-Abstands gespro-

chen werden, es treten lediglich Schwankungen zwischen 1.72 Å für die (2×2)-3NO-Struktur und 1.76 Å für die (2×2)-(2O+NO)-Struktur auf. Für die Adsorbat-Substrat-Abstände des Sauerstoffs auf hcp-Plätzen gilt annähernd das gleiche. Hier schwanken die Werte zwischen 1.19 Å für die (2×2)-(O+NO)-Schicht und 1.26 Å für die (2×1)-(O+NO)-Schicht. Für Sauerstoff auf fcc-Plätzen fehlen Vergleichsmöglichkeiten, da dies nur in der (2×2)-(2O+NO)-Honeycombschicht auftritt. Dieser Vergleich zeigt, daß diese Abstände sich für jedes Atom bzw. Molekül platzspezifisch verhalten. Sie scheinen unabhängig von der Struktur, in der sich die Atome bzw. Moleküle befinden, zu sein.

Bindungslänge	NO (hcp)	NO (fcc)	NO (on top)	O (hcp)	O (fcc)
(2×2)-3NO	2.05 Å	2.10 Å	1.72 Å	-	-
(2×2)-(O+2NO)	-	2.05 Å	1.74 Å	2.02 Å	-
(2×2)-(2O+NO)	-	-	1.76 Å	2.05 Å	2.02 Å
(2×2)-(O+NO)	-	-	1.75 Å	2.06 Å	-
(2×1)-(O+NO)	2.05 Å	-	-	2.05 Å	-
(2×2)-(3O+NO)	2.04 Å	-	-	1.99 Å	-

Tabelle 4.12: Vergleich der Bindungslänge der Adsorbate an das Substrat der hier untersuchten (2×2)-(3O+NO)-Schicht mit den Werten von fünf weiteren (NO+O)-Koadsorbatschichten [115] (Anordnung dieser weiteren Koadsorbatschichten siehe Abbildung 4.24). Der Vergleich der Bindungslänge erfolgt in Abhängigkeit des jeweiligen Adsorptionsplatzes der Adatome.

Aus den vertikalen Abständen lassen sich die Bindungslängen der Adsorbatatome an das Ruthenium errechnen. Tabelle 4.12 vergleicht die Bindungslänge der hier untersuchten (2×2)-(3O+NO)-Schicht mit den Werten von fünf weiteren (NO+O)-Koadsorbatschichten [115]. Der Vergleich wird in Abhängigkeit des jeweiligen Adsorptionsplatzes der NO-Moleküle bzw. der Sauerstoffatome durchgeführt. Die dreifach koordinierten v_1 -NO-Moleküle aus [115] besitzen eine Bindungslänge zwischen 2.05 Å und 2.10 Å an das Substrat, während sich das "top"-gebundene NO-Molekül mit Bindungslängen von 1.72 Å bis 1.75 Å darin sehr unterscheidet. Der Wert von 2.04 Å des NO-Moleküls der (2×2)-(3O+NO)-Struktur stimmt gut mit den übrigen Bindungslängen der v_1 -NO-Moleküle überein. Ebenso verhält es sich mit den Bindungslängen des Sauerstoffs. Diese nehmen Werte von ca. 2 Å ein. Dies wird auch bei den reinen Sauerstoffschichten [103] [104] [106] gemessen.

	v_1 -NO	v_2 -NO
(2×2) -3NO	1.24 Å (hcp)	1.13 Å
	1.22 Å (fcc)	
(2×2) -(O+2NO)	1.22 Å (fcc)	1.15 Å
(2×2) -(2O+NO)	-	1.12 Å
(2×2) -(O+NO)	-	1.14 Å
(2×1) -(O+NO)	1.20 Å (hcp)	-
(2×2) -(3O+NO)	1.20 Å (hcp)	-

Tabelle 4.13: Vergleich der NO-Molekülbindungslänge d_{N-O} der $(3O+NO)$ - (2×2) -Struktur mit den weiteren $(NO+O)$ -Koadsorbatschichten aus Abbildung 4.24 auf Ru(001). Unterschieden wird nach dem elektropositiven v_2 -NO-Molekül auf den "on top"-Plätzen und dem elektro-negativen v_1 -NO-Molekül auf den hcp- oder fcc-Plätzen der Oberfläche. Der Wert von 1.20 Å für das NO-Molekül der (2×2) - $(3O+NO)$ -Struktur paßt zu den Werten der v_1 -NO-Moleküle der übrigen Koadsorbatschichten.

Die innere Bindungslänge des NO-Moleküls in der hier untersuchten $(3O+NO)$ - (2×2) -Struktur beträgt 1.20 Å. Zum Vergleich dieser inneren Bindungslängen der ähnlichen $(O+NO)$ -Koadsorbatschichten aus Abbildung 4.24 sind die Werte in Tabelle 4.13 zusammengestellt. Es zeigt sich ein Abstandsunterschied zwischen dem elektronegativen v_1 -NO und dem elektropositiven v_2 -NO. Die innere Bindungslänge des v_1 -NO nimmt Werte zwischen 1.20 Å, der der (2×1) -(O+NO)-Schicht oder der hier untersuchten $(3O+NO)$ - (2×2) -Schicht zuzuordnen ist, und 1.24 Å an, welcher einer Molekülposition auf dem hcp-Platz der reinen NO-bedeckten Rutheniumoberfläche entspricht. Die "top"-gebundenen v_2 -NO-Moleküle dagegen besitzen eine innere Bindungslänge von 1.12 Å bis 1.15 Å. Dieser Abstand von 1.15 Å wird auch für die Gasphasenbindungs-länge des Stickoxids gemessen. Die hier untersuchte Schicht paßt gut zu den Werten der Molekülbindungs-länge der v_1 -NO-Moleküle der übrigen $(O+NO)$ -Koadsorbatschichten auf Ru(001).

Diese Molekülbindungs-länge von 1.20 Å soll auch auf ihre Übereinstimmung mit "Badger's Rule" [120] [121] geprüft werden. Dies ist eine Korrelation zwischen der inneren Bindungs-länge im Molekül, d.h. der Gleichgewichtsbindungs-länge, und der Schwingungsfrequenz

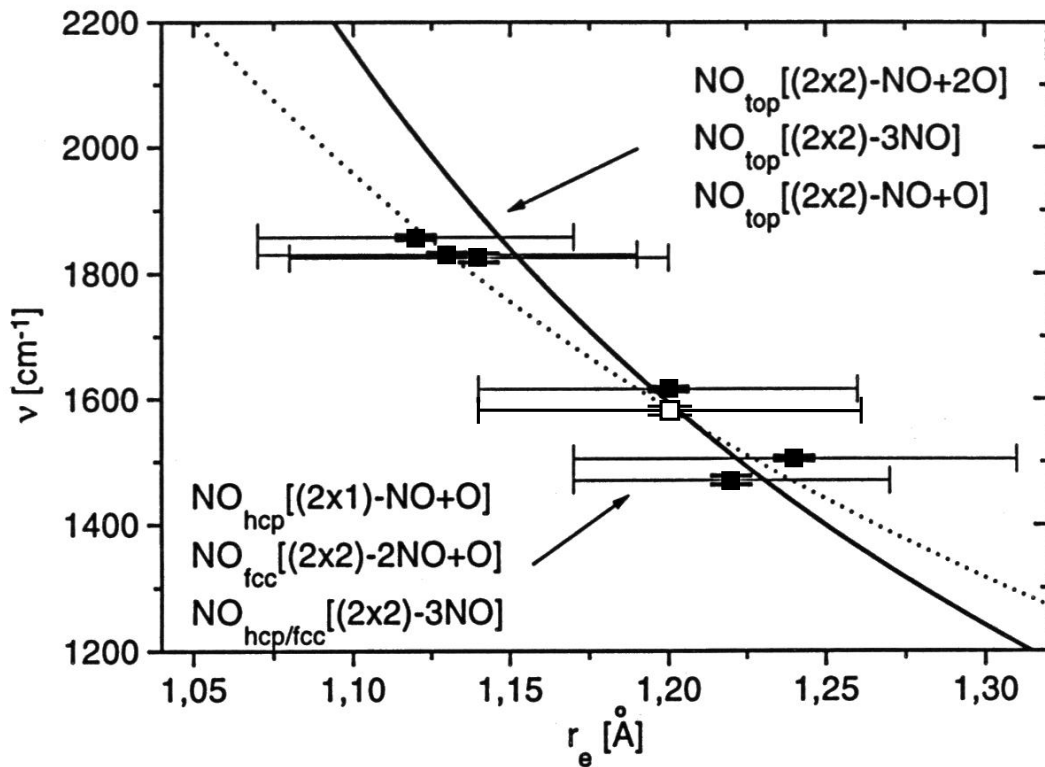


Abbildung 4.25: Übereinstimmung der inneren Bindungslänge des NO-Moleküls der $(3O+NO)-(2 \times 2)$ -Struktur mit "Badger's rule", welche die Korrelation zwischen der inneren Bindungslänge im Molekül und der NO-Streckschwingung im Grundzustand beschreibt. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verhalten des isolierten NO-Moleküls, die gestrichelte ist für adsorbierte NO-Moleküle optimiert. Diese Abbildung aus [115] ist ergänzt um die Daten der $(3O+NO)-(2 \times 2)$ -Schicht (ungefülltes Quadrat).

der NO-Streckschwingung im Grundzustand ν .

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.1)$$

mit $k = a_{ij}(d_{N-O}-b_{ij})^{-3}$. "Badger's rule" gilt für isolierte, diatomare Moleküle; für adsorbierte Moleküle müssen die darin eingehenden atomspezifischen Konstanten a_{ij} b_{ij} leicht angepaßt werden, um die Bindung ans Substrat zu berücksichtigen. Abbildung 4.25 zeigt die Daten der oben schon mehrfach erwähnten $(O+NO)$ -Koadsorbatschichten aus [115] [122] sowie die Daten der $(3O+NO)-(2 \times 2)$ -Schicht. Aufgetragen ist die Frequenz der NO-Streckschwingung gegen die innere Bindungslänge des NO-Moleküls. Die durchgezogene Linie entspricht den atomspezifischen Konstanten für isolierte NO-Moleküle, die gestrichelte Linie den optimier-

ten Konstanten a_{ij} und b_{ij} für adsorbierte NO-Moleküle. Der Wert von 1.20 \AA für die $(3\text{O}+\text{NO})-(2\times 2)$ -Struktur mit einer Streckschwingungsfrequenz von 1580 cm^{-1} [123] liegt genau auf den Linien, die "Badger's rule" vorgibt. Für die hier untersuchte Schicht macht es keinen Unterschied, ob die atomspezifischen Konstanten für isolierte NO-Moleküle eingesetzt werden oder die optimierten Werte für adsorbiertes Stickoxid.

4.2 Koadsorbatschichten zur (2×2) -O-Schicht

Aufbauend auf der bereits bekannten Geometrie der (2×2) -O-Schicht auf Ru(001) [103] läßt sich untersuchen, wie die Oberfläche bei der Koadsorption mit anderen Atomen oder Molekülen relaxiert. Von Interesse war hier die Koadsorption mit Wasserstoff. Ein großes Problem bei der Messung von Wasserstoff mittels LEED ist der verglichen mit anderen Elementen geringe Streuquerschnitt. Das Streupotential für die einfallenden Elektronen verhält sich wie $V \sim Ze^2/r$, wobei Z die Kernladungszahl des streuenden Kerns, e die Elementarladung und r der Abstand des einfallenden Elektrons zum streuenden Kern ist. Ein Vergleich der hier vorliegenden Kernladungszahlen, Ruthenium mit $Z = 44$, Sauerstoff mit $Z = 8$ und Wasserstoff mit $Z = 1$, zeigt, daß der direkte Streubeitrag des Wasserstoffs klein sein wird, weshalb er bisher zumeist bei Strukturuntersuchungen vernachlässigt wurde. Ein indirekter Effekt der Wasserstoffs besteht in der durch die Adsorption hervorgerufenen Relaxation des Substratgitters, welche die primäre Ursache für den merklichen Unterschied der IV-Kurven vor und nach der Adsorption ist.

4.2.1 Die (2×2) -(3H+O)-Struktur

Ausgangspunkt ist die (2×2) -O-Struktur auf Ru(001), deren Geometrie schon vor einiger Zeit mittels LEED untersucht worden ist [103]: Im Vergleich zur reinen Rutheniumoberfläche weist diese Schicht eine für einen Kristall mit hcp-Stapelung ungewöhnlich starke Korrugation auf. Dies äußert sich einerseits im "buckling" der 1. und 2. Rutheniumlage von 0.07 \AA bzw. 0.08 \AA . Andererseits verschieben sich in der 1. Ru-Lage drei der vier Atome der (2×2) -Einheitszelle lateral um 0.09 \AA . Zur Veranschaulichung dieser Korrugation und zum späteren Vergleich mit den im Folgenden beschriebenen Koadsorbatschichten dient die Abbildung 4.26. Dargestellt sind zwei Lagen Ru, wobei die Buchstaben A bis D die unterschiedlichen Höhen aufgrund des "bucklings" beschreiben. Die Atome A und B gehören der ersten Substratlage an, die Atome C und D der zweiten, wobei Atom A um 0.07 \AA höher als Atom B und Atom C um 0.08 \AA höher als Atom D liegt. Die lateralen Verschiebungen in der ersten Rutheniumlage sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Sauerstoffbedeckung beträgt 0.25 ML , dabei besetzen die Sauerstoffatome (dunkelgrau gefüllte Kreise) hcp-Plätze des Kristalls. Es bildet sich eine (2×2) -Überstruktur aus, d.h. in jeder (2×2) -Einheitszelle befindet sich ein Sauerstoffatom.

Für die weitere Adsorption von Wasserstoff auf diese (2×2) -O-Schicht stellen sich nun

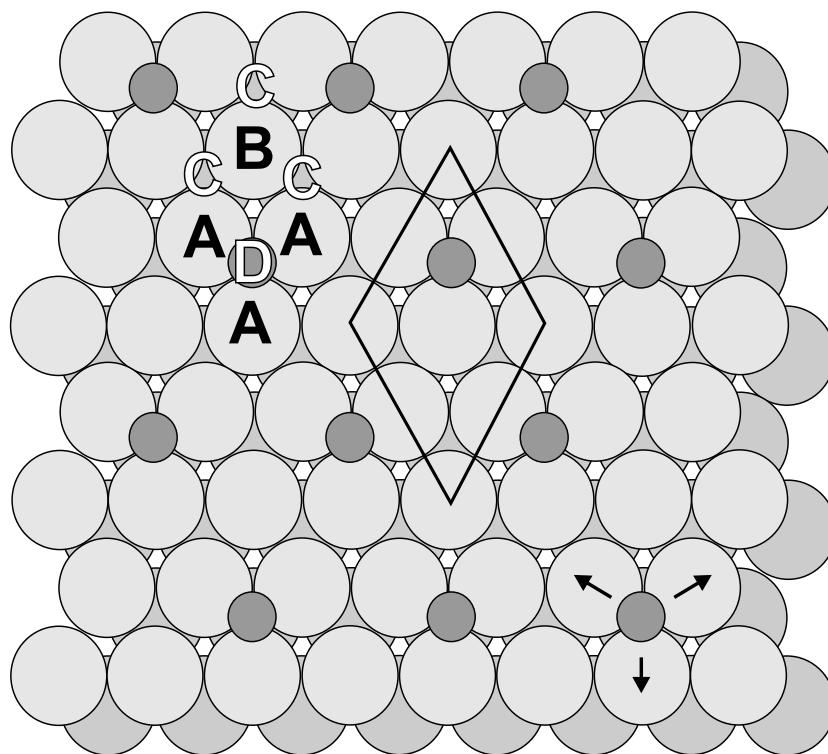


Abbildung 4.26: Modell der (2×2)-O-Schicht: 0.25 ML Sauerstoff (dunkelgrau gefüllte Kreise) auf Ru(001). Die Richtung der lateralen Verschiebungen der obersten Lage Ruthenium werden exemplarisch für eine Einheitszelle durch die drei schwarzen Pfeile dargestellt. Die Höhenunterschiede aufgrund des "bucklings" in den oberen zwei Substratlagen werden durch die Buchstaben A bis D angedeutet, wobei A und B der 1. Lage Ruthenium angehören und C und D der 2. Lage.

folgende Fragen: Wieviel Wasserstoff kann pro (2×2)-Einheitszelle adsorbieren? Welchen Adsorptionsplatz besetzt der Wasserstoff in dieser Koadsorbatsschicht?

Bekannt ist, daß Wasserstoff auf Ru(001) bei 80 - 100 K dissoziativ adsorbiert und zwischen 250 und 450 K thermisch desorbiert [101]. Austrittsarbeitsmessungen bei der Wasserstoffadsorption, bzw. -desorption können als Test der Reinheit der Probe verwendet werden. Der Verlauf von $\Delta\phi$ reagiert sehr empfindlich auf bereits vorab adsorbierten Sauerstoff, Kohlenstoff oder Kohlenmonoxid. Bis zu Bedeckungen von 1% werden mit der Austrittsarbeitsmessung an ihrem typischem Verlauf erkannt [101]. Bei tiefen Temperaturen (geringer als ca. 67 K) existieren neben der (1×1)-H-Struktur [124] drei weitere Überstrukturen [125] [78] [126]; bei 0.33 ML Wasserstoff die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30°-H-Schicht, bei 0.5 ML die (2×1)-H-Schicht und bei 0.75 ML die (2×2)-3H-Schicht. Diese Schichten sind zum Teil sehr empfindlich ge-

genüber dem Elektronenbeschuß der LEED-Messungen. Bei sehr niedrigen Meßtemperaturen führt die Streuung der Elektronen an diesen Schichten zur Unordnung (= ESDO), die aufgrund der temperaturbedingten geringen Diffusion des Wasserstoffs bestehen bleibt. Erst bei Messungen, die kurz unter der kritischen Temperatur des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs durchgeführt werden, kann sich die Überstruktur durch die Rückdiffusion der Wasserstoffatome wieder ausbilden. Die Strukturanalyse der (2×1) -H-Schicht [78] [126] zeigte eine starke Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors R_p von der Amplitude der Nullpunktschwingung des Wasserstoffs. Einzig durch die Variation dieses Parameters ist die Diskriminierung des Wasserstoffadsorptionsplatzes, dem fcc-Platz, möglich gewesen. Es ergab sich ein im Vergleich zu anderen Wasserstoffschichten großer vertikaler Abstand des Wasserstoffs vom Rutheniumsubstrat, $\bar{d}_{\text{H-Ru}}^\perp$, von 1.33 Å, der allerdings zu den Untersuchungen von Lindroos an ungeordneten Wasserstoffschichten mit Bedeckungen unter einer Monolage [127] in Diskrepanz steht. Diese Messungen ergaben ein Anwachsen des Wasserstoff-Ruthenium-Abstands mit steigender Wasserstoffbedeckung um ca. 0.2 Å bis zu 1.10 Å bei der Sättigungsbedeckung von einer Monolage. Die Bindungslänge variiert damit ebenfalls, zwischen 1.78 Å für eine Bedeckung von 0.2 ML und 1.91 Å bei 1 ML Wasserstoff. Dies ist eines der wenigen Beispiele einer mit der Bedeckung variierenden Bindungslänge. LAPW-Rechnungen [128] für die volle Monolage Wasserstoff ergaben einen Wasserstoff-Ruthenium-Abstand $d_{\text{H-Ru}}$ von 1.06 Å. Auch andere Meßmethoden wie Streuung niederenergetischer Ionen [129] und "ab initio"-Rechnungen [128] [130] [131] kommen zu einem geringeren Abstand ([129]: (1.01 ± 0.07) Å bei 138 K und 1.23 ± 0.05 Å bei Raumtemperatur) als [78] [126]. Auf die (2×1) -O-Struktur lässt sich kein Wasserstoff adsorbieren, ebenso wie auf der (1×1) -H-Schicht kein Sauerstoff adsorbieren kann [132]. Bei der thermischen Desorption aus Koadsorbatsystemen mit Wasserstoff und Sauerstoff wurde keine Reaktion zu H_2O beobachtet [105], erst bei Temperaturen von ca. 400 K lässt sich für Bedeckungen zwischen $0.25 < \theta_O < 0.5$ ML der Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu H_2O reagieren, welches sofort desorbiert. Die Sättigungsbedeckung von Wasserstoff auf Ru(001) beträgt 1 ML [124] [126] [125], im Gegensatz zu früheren Vermutungen von 2 ML Wasserstoff [132] [133]. Erste Messungen von Wasserstoff auf Ru(001) ergaben dreifach koordinierte Adsorptionsplätze [134] [135]. Die spätere VLEED-Untersuchung (= Very Low Electron Energy Diffraction, d.h. Beschleunigungsenergien für den Elektronenstrahl von unter 30 eV) an der (1×1) -H-Struktur zeigte aufgrund des R-Faktor-Vergleichs eine Bevorzugung des fcc-Platzes [124]. Theoretische Berechnungen ergaben, daß der energetische Unterschied der Bindungsenergie zwischen hcp- und fcc-Plätzen für die Wasserstoff-

adsorption auf Ruthenium (ca. 140 meV) im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen am größten ist [136] [137] [138]. Die Messungen zeigten [124], daß der fcc-Platz favorisiert wird. Dieses Verhalten muß aber für eine (H+O)-Koadsorbatschicht nicht ebenso gelten.

Es wurden bereits Untersuchungen an der (3H+O)-Koadsorbatschicht mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie (IRAS), Austrittsarbeitsänderungsmessung $\Delta\phi$ und Thermodesorptionsspektroskopie (= TPD) [77] [139] durchgeführt. In [139] wurde das (2×2)-(O+nH)-System untersucht. Für $n = 1$ und 3 sind geordnete Strukturen gefunden worden. Die Wasserstoffadsorption ist nur für Sauerstoffvorbedeckungen unter 0.5 ML möglich; je weniger Sauerstoff sich auf der Oberfläche befindet, desto mehr Wasserstoff kann adsorbieren. Die Austrittsarbeitsänderungsmessung [139] zeigte für die Wasserstoffadsorption auf die (2×2)-O-Schicht zuerst ein Absinken um 15 meV, dem ein Anstieg um 80 meV bis zur Sättigung erfolgte. Ein Vergleich des Wasserstoff-TPD der (1×1)-H-Schicht mit dem der Koadsorbatschicht von Wasserstoff auf der (2×2)-O-Schicht ergab ein H-Bedeckungsverhältnis von $1 : (0.72 \pm 0.05)$. D.h. ein Viertel der sonst möglichen Adsorptionsplätze sind in der Koadsorbatschicht für den Wasserstoff nicht besetzbar, sei es, weil sie direkt durch den Sauerstoff besetzt werden, sei es, weil sie sich so nah daran befinden, daß eine Adsorption geometrisch nicht möglich ist. Dieser "Blockiereffekt" wurde bereits 1986 von Hrbek [105] beschrieben. (Unter "Blockiereffekt" versteht man dabei eine Interaktion von Koadsorbaten, bei der bestimmte Adsorptionsplätze durch die Voradsorption von anderen Adsorbaten blockiert werden, siehe auch [140]. Den adsorbierten Atomen bzw. Molekülen wird ein effektiver Radius zugewiesen. Die Koadsorption ist nur möglich, wenn die von dem zu adsorbierenden Atom/Molekül benötigte Fläche um den jeweiligen Adsorptionsplatz zur Verfügung steht. Ansonsten ist für dieses Atom/Molekül der Platz blockiert. Gerade für dissoziativ adsorbierende Atome kann sich diese benötigte Adsorptionsfläche über mehrere freie Oberflächenplätze ausdehnen. Im einfachsten Fall ist diese Blockade auf die "Pauli-Repulsion" zurückzuführen. Andererseits kann die Adsorptionsblockade für dissoziativ adsorbierende Moleküle auch durch eine kinetische Hemmung ausgelöst werden.) In der Arbeit [105] konnte dies jedoch nicht mit einem Adsorptionsmodell belegt werden, da zu dieser Zeit weder die Sättigungsbedeckung von Wasserstoff auf Ruthenium noch die Adsorptionsplätze des Sauerstoffs in der (2×2)-O bekannt waren. Diese Ergebnisse wurden inzwischen nachgeliefert [124], sodaß in [77] die in Abbildung 4.27 dargestellte Modellvorstellung der Adsorptionsgeometrie entwickelt werden konnte. Die Einheitszelle verdeutlicht das Bedeckungsverhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff von $1 : 3$.

Bei einer Adsorptionstemperatur von 80 K kann ein Platzwechsel des Sauerstoffs von

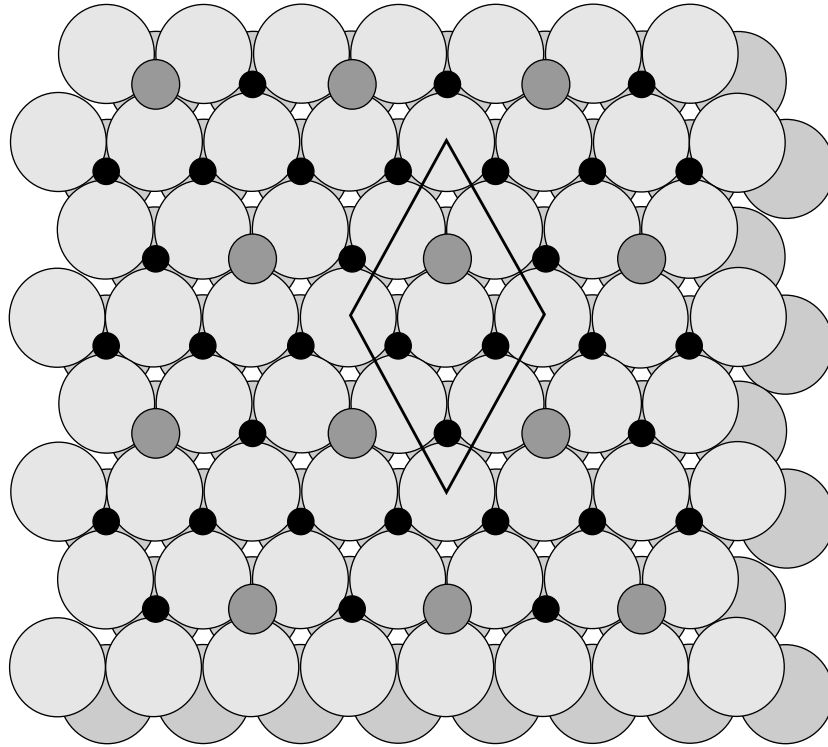


Abbildung 4.27: Modellvorstellung der (2×2) - $(3\text{H} + \text{O})$ -Schicht auf $\text{Ru}(001)$: Ebenso wie der Sauerstoff (grau gefüllte Kreise) besetzt der Wasserstoff (schwarz gefüllte Kreise) die hcp-Plätze des Substrats. Die Einheitszelle verdeutlicht das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff in dieser Koadsorbatschicht von 3 : 1.

hcp auf fcc ausgeschlossen werden. Also sollte um obige Bedeckungsbedingung zu erfüllen der Wasserstoff in dieser Koadsorbatschicht ebenfalls hcp-Plätze besetzen. Dies festzustellen, die genaue geometrische Anordnung der Atome zu bestimmen oder gegebenenfalls ein neues Modell vorzuschlagen war Aufgabe der IV-Analyse.

Strukturmodelle

Basierend auf der Sauerstoffanordnung in einer (2×2) -Struktur auf hcp-Plätzen und der Vorgabe von drei Wasserstoffatomen pro (2×2) -Einheitszelle ergeben sich neun verschiedene Strukturmodelle, die in Abbildung 4.28 dargestellt sind.

Das erste Modell geht von der Besetzung aller hcp-Plätze aus, wovon in jeder Einheitszelle einer durch den Sauerstoff und drei durch den Wasserstoff belegt werden. In den Modellen 2 - 4 werden in verschiedenen Anordnungen durch den Wasserstoff drei fcc-Plätze besetzt, einer bleibt jeweils frei. Ebenso besteht die Möglichkeit von drei verschiedenen Anordnungen

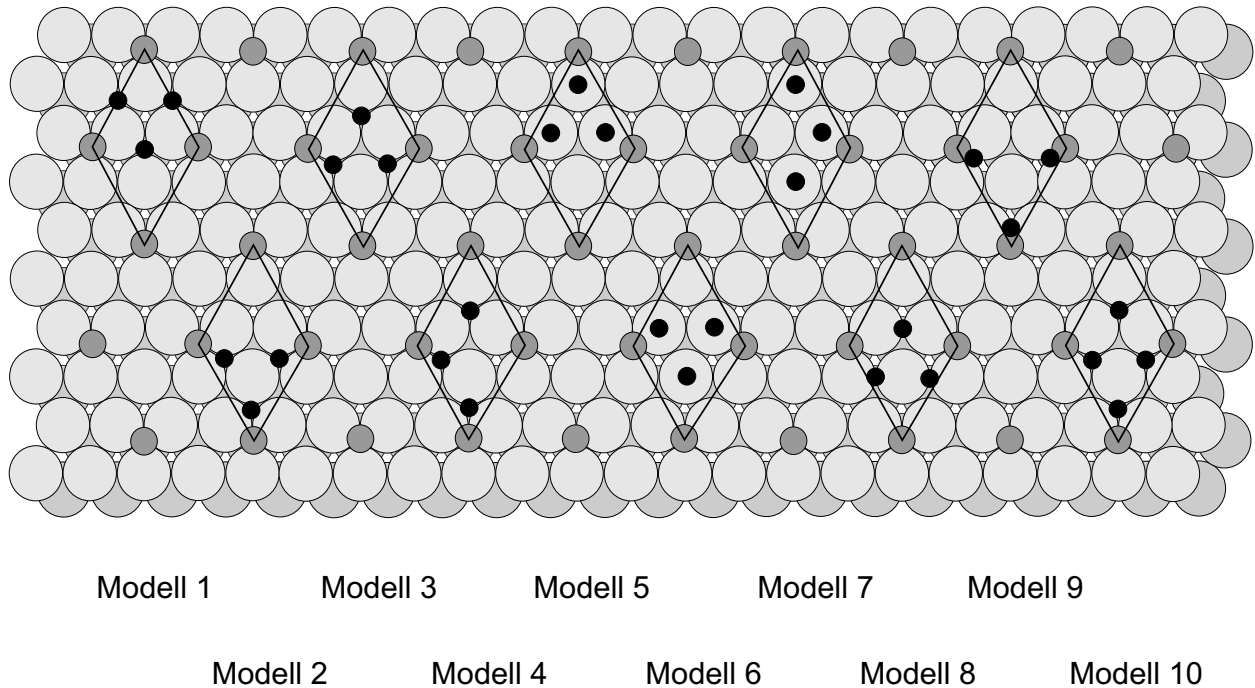


Abbildung 4.28: Zusammenstellung von 9 möglichen Strukturmodellen der (2×2)-(3H+O)-Überstruktur und ergänzt durch ein Modell für eine (2×2)-(4H+O)-Struktur. Der Sauerstoff wird durch grau gefüllte Kreise dargestellt und der Wasserstoff durch schwarz gefüllte.

gen des Wasserstoffs auf "on top"-Plätzen (Modell 5 - 7). In den Modellen 8 und 9 wird der Wasserstoff auf Brückenplätzen angenommen. Zusätzlich zu diesen Modellen mit drei Wasserstoffatomen pro (2×2)-Einheitszelle wurde zur Absicherung noch das verbleibende, unwahrscheinliche Modell mit vier Wasserstoffatomen auf allen fcc-Plätzen berücksichtigt (Modell 10). Da die lange vermutete Existenz von "subsurface"-Wasserstoff bereits in [127] ausgeschlossen wurde, wurde er in die hier untersuchten Modellgeometrien nicht mit aufgenommen.

R-Faktor-Analyse

Zur Bestimmung des richtigen Adsorptionsmodells wurden zunächst in der Grobrasterung die vertikalen Abstände der Adsorbate zum Rutheniumsubstrat für alle genannte Modelle variiert. Für den Sauerstoff wurde der Abstand $d_{\text{O-Ru}}^{\perp} = 1.18 \text{ \AA}$ der reinen (2×2)-O-Schicht angenommen und um $\pm 0.04 \text{ \AA}$ in 0.01 \AA -Schritten nach oben und nach unten variiert. Für jeden dieser Werte wurde wiederum der vertikale Abstand des Wasserstoff $d_{\text{H-Ru}}^{\perp}$ zwischen 0.18 \AA und 2.18 \AA in 0.05 \AA -Schritten durchgeföhren. Bei diesen Rasterungen betragen die

	$d_{\text{O-Ru}}^{\perp}$ [Å]	$d_{\text{H-Ru}}^{\perp}$ [Å]	d_{12} [Å]	d_{23} [Å]	R_p
Modell 1	1.18	1.10	2.15	2.11	0.32
Modell 2	1.17	0.99	2.16	2.09	0.35
Modell 3	1.00	0.93	2.18	2.12	0.36
Modell 4	1.06	1.03	2.16	2.09	0.37
Modell 5	1.20	2.03	2.16	2.08	0.38
Modell 6	1.13	2.61	2.15	2.09	0.37
Modell 7	1.11	2.00	2.14	2.16	0.36
Modell 8	1.11	0.91	2.15	2.11	0.36
Modell 9	1.12	1.87	2.14	2.12	0.39
Modell 10	1.14	1.97	2.17	2.11	0.48

Tabelle 4.14: Die im ersten Schritt der IV-Analyse bestimmten besten Ergebnisse der Variation der vertikalen Abstände vom Adsorbat zum Substrat bei den 10 verschiedenen Modellgeometrien zur (3H+O)-(2×2)-Struktur. Verglichen wird hier der vertikale Abstand der beiden Adsorbate zum Ru, der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage d_{12} und der zwischen zweiter und dritter Lage d_{23} . Der Pendry-R-Faktor favorisiert Modell 1.

vertikalen Rutheniumabstände 2.09 Å für den Lagenabstand d_{12} und 2.14 Å für d_{23} , wie sie von der (2×2)-O-Struktur bekannt sind. Die Ergebnisse dieser Grobrasterung der zehn Referenzmodelle sind in Tabelle 4.14 zusammengefaßt.

Es zeigt sich, daß der Adsorptionsplatz des Wasserstoffs trotz seines geringen Streubeitrags genau bestimmt werden kann, da die einzelnen Modelle ausreichend unterschiedliche Pendry-R-Faktoren R_p liefern. Modell 1, in dem alle Adatome die hcp-Plätze besetzen, zeigt mit einem Pendry-R-Faktor $R_p = 0.32$ die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Die anderen Modelle zeigen bis auf Modell 10 zwar keine erheblich größeren R-Faktoren (wie z.B. bei der Grobrasterung der (2×2)-(3O+NO)-Struktur), liegen aber außerhalb jenes Bereichs, der mit Hilfe des RR-Faktors [70] als pessimistische Fehlergrenze bei 0.338 gesetzt werden kann. Sie können daher ausgeschlossen werden. Der Vergleich der vertikalen Adsorbat-Substrat-Abstände in Tabelle 4.14 zeigt darüberhinaus unphysikalische Werte bei sieben der zehn Modelle. Sauerstoff-Ruthenium-Abstände im Bereich von 1.00 - 1.14 Å (Modelle 3, 4, 7, 8, 9 und 10) sind bei keiner bisher bekannten Schicht auf Ru(001) beobachtet worden, üblich sind Werte zwischen 1.18 Å und 1.26 Å auf hcp-Plätzen. Ebenso entspre-

chen Wasserstoff-Ruthenium-Abstände von annähernd 2 Å kaum mehr einer Chemisorption (Modell 5, 6, 7, 9 und 10). Im nächsten Schritt der Strukturanalyse wurden daher von Modell 1 ausgehend die Parameter, die das Modell in den Rechnungen beschreiben, weiter an die Meßergebnisse angepaßt.

Zuerst wurde eine Optimierung der Geometrieparameter vorgenommen, wobei zunächst nur die Atompositionen freigegeben wurden, die mit der beobachteten C_3 Symmetrie der Schicht übereinstimmen. Dies bedeutet für die Wasserstoffatome, daß sie sich lateral oder vertikal nur um den gleichen Betrag verschieben können. Die Wasserstoff-Triplets (siehe Abbildung 4.27) können also nur gemeinsam expandieren oder kontrahieren. Ebenso gilt dies für die Rutheniumatome der ersten Lage, an welche der Sauerstoff gebunden ist, und auch für die Rutheniumatome der zweiten Lage unter den Wasserstoffatomen. Die Sauerstoffatome sowie die übrigen Rutheniumatome der beiden oberen Lagen haben nur die Möglichkeit vertikal zu variieren. Insgesamt ergibt dies elf unabhängige Koordinaten. Von den Nicht-Geometrieparametern wurden das optische Potential, die Debye-Temperatur und die Schwingungsamplitude der drei Atomsorten, Ruthenium, Sauerstoff und Wasserstoff, variiert. Am Ende der Optimierungsprozedur ergab sich ein geringfügig auf 0.31 verbesserter R_p -Faktor. Die Abb. 4.29 zeigt in Gegenüberstellung die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten LEED-IV-Kurven. Die Pendry-R-Faktoren in den einzelnen Graphen vergleichen diese Übereinstimmung bei dem jeweiligen mit seinen Koordinaten angegebenen Reflex. Zuletzt wurde als Test die Symmetrie völlig freigegeben, was aber zu keiner weiteren Verbesserung mehr führte.

Geometrie

Abbildung 4.30 beschreibt die resultierende Adsorptionsgeometrie in der (2×2)-(3H+O)-Struktur. Teil a) stellt die Aufsicht dar, b) den Schnitt durch die Probe entlang der gepunkteten Linie in a). Die Korrugation spiegelt sich sowohl in lateralen Verschiebungen wie auch im "buckling" der zwei oberen Substratlagen wieder. Die lateralen Verschiebungen sind durch Pfeile in Abbildung 4.30 a) gekennzeichnet, für den Wasserstoff schwarze Pfeile, für den Sauerstoff weiße. Die größten lateralen Verschiebungen treten bei den Wasserstoffatomen auf, 0.15 Å in Richtung des "on top"-Platzes über dem mit B bezeichneten Atom. Die Bezeichnung A, B, C und D in der Abbildung 4.30 entsprechen verschiedenen Höhenebenen aufgrund des "bucklings", die Atome A und B gehören der ersten Rutheniumlage an, die Atome C und D der zweiten Lage. A liegt oberhalb von B, C oberhalb von D, wie es auch

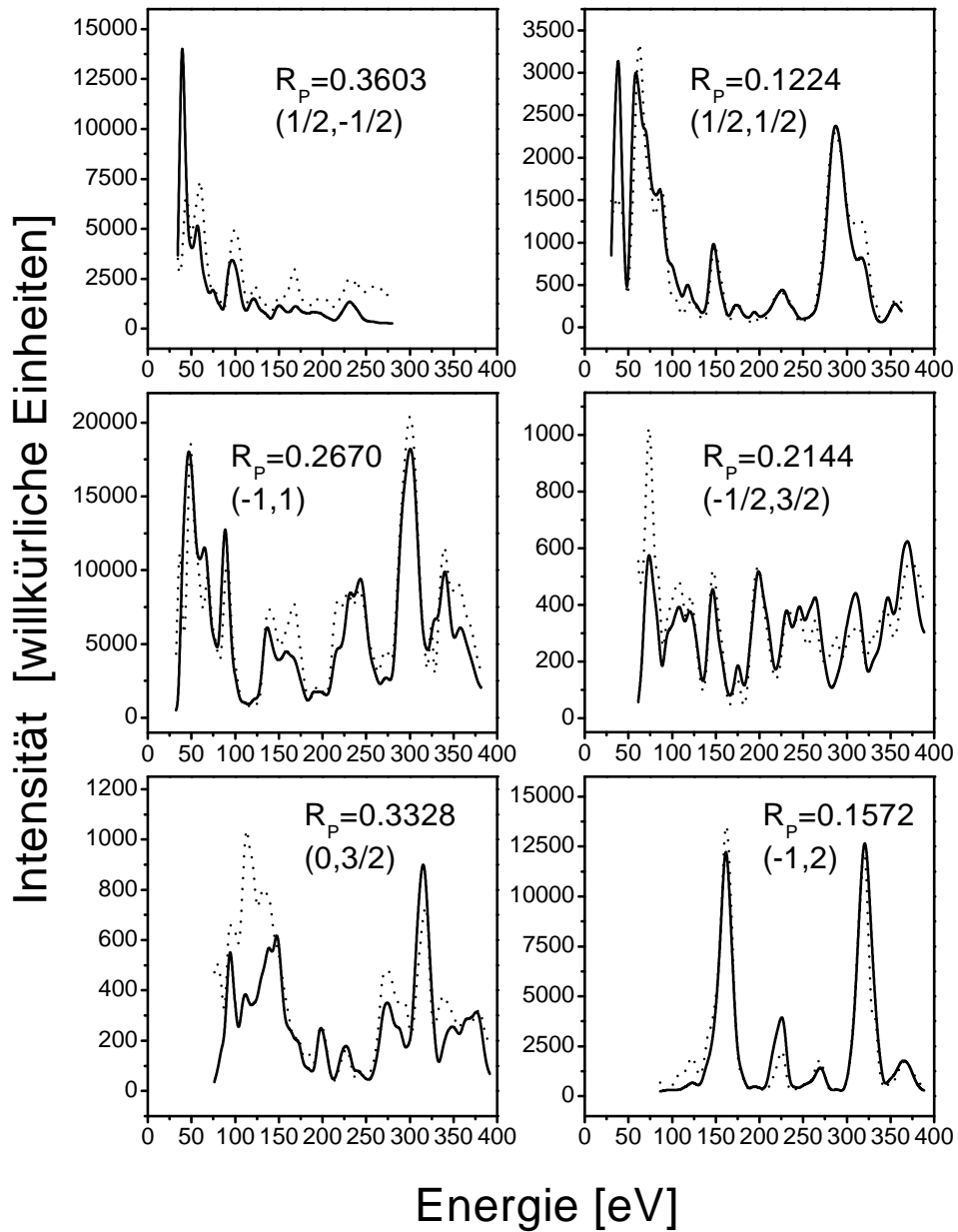


Abbildung 4.29: Experimentelle (durchgezogene Linie) und berechnete (gepunktete Linie) LEED-IV-Kurven der (2×2) - $(3H+O)$ -Struktur auf Ru(001) im Energiebereich zwischen 30 und 400 eV. Der Pendry-R-Faktor der betrachteten Reflexe als Maß für die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen IV-Kurven ist jeweils in den Einzelgraphen angegeben.

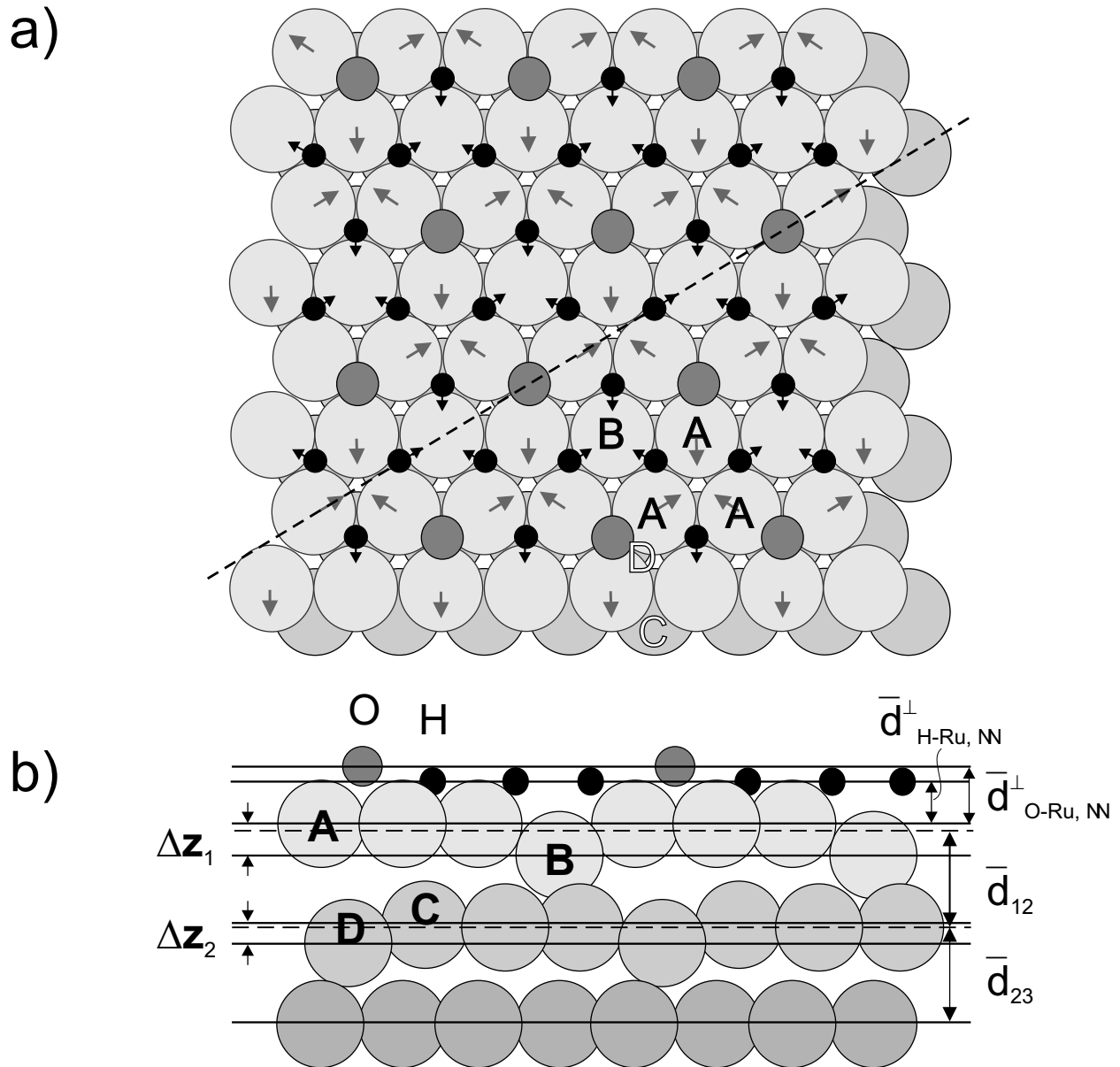


Abbildung 4.30: Adsorptionsgeometrie der (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Struktur. a) zeigt in Aufsicht die Anordnung der Adatome und die durch Pfeile gekennzeichneten lateralen Verschiebungen, in schwarz die der Wasserstoffatome und in grau die der Rutheniumatome der 1. Lage. Die Seitenansicht b) verdeutlicht das "buckling" mit Hilfe der Höhenunterschiede von A zu B, bzw. von C zu D und erläutert die verschiedenen vertikalen Abstände, die zur Charakterisierung der Adsorptionsgeometrie dienen.

in der Seitenansicht b) der Abbildung 4.30 zu sehen ist. Auch die mit A bezeichneten Atome der ersten Rutheniumlage verschieben lateral, wenn auch geringer als der Wasserstoff:

0.04 Å in Richtung des fcc-Platzes zwischen jeweils drei A-Atomen. Diese Verschiebung ist also analog zum Fall der O-(2×2)-Struktur (Abbildung 4.26): Die Rutheniumatome, an welche der Sauerstoff bindet, weichen seitlich aus. In der zweiten Lage Ruthenium wird nur noch eine kleine laterale Verschiebung beobachtet, sie ist mit 0.02 Å so groß wie der Fehler dieser Koordinaten, also nicht mehr signifikant. Spalte zwei in der Tabelle 4.15 faßt die lateralen Verschiebungen in der (2×2)-(3H+O)-Struktur zusammen. Die Seitenansicht b) in Abbildung 4.30 zeigt das "buckling" der zwei obersten Substratlagen. Für die erste Lage ergab die LEED-IV-Analyse ein "buckling" von $\Delta z_1 = 0.07$ Å, in der zweiten Lage beträgt das "buckling" $\Delta z_2 = 0.03$ Å (siehe Tabelle 4.15).

	laterale Verschiebungen [Å]	buckling [Å]
Wasserstoff	0.15	
Ruthenium, 1. Lage	0.04	0.07
Ruthenium, 2.Lage	0.02	0.03

Tabelle 4.15: Zusammenfassung der Werte der lateralen Verschiebungen des Wasserstoffs und der in Abbildung 4.30 mit A bezeichneten Rutheniumatome der ersten Lage, der mit C bezeichneten Rutheniumatome der zweiten Lage und des "bucklings" in den obersten zwei Rutheniumlagen in der (2×2)-(3H+O)-Struktur.

	Lagenabstand [Å]	Veränderung zur reinen bzw. mit (2×2)-O-Schicht bedeckten Ru(001)-Oberfläche [%]
\bar{d}_{12}	2.14 ± 0.02	+ 2.4
\bar{d}_{23}	2.12 ± 0.02	- 0.9

Tabelle 4.16: Zusammenfassung der Rutheniumlagenabstände in der (2×2)-(3H+O)-Struktur \bar{d}_{12} und \bar{d}_{23} und ihre relative Änderung im Vergleich zur reinen Rutheniumoberfläche, bzw. zur (2×2)-O-Schicht in %.

Die Seitenansicht in Abbildung 4.30 beschreibt die einzelnen vertikalen Strukturparameter der Schicht. Der vertikale Abstand des Wasserstoffs zu der obersten Rutheniumlage $\bar{d}_{\text{H-Ru}}^\perp$ beträgt 1.08 Å. Damit ergibt sich eine Wasserstoffbindungs-länge von 1.89 Å. Der vertikale Abstand der Sauerstoffatome zu der obersten Rutheniumlage, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^\perp$, von 1.21 Å führt zu einer Sauerstoffbindungs-länge von 2.00 Å. Dieser Wert entspricht auch der Bindungs-länge der vier

bekannten Sauerstoffüberstrukturen, der (2×2)-O-, der (2×1)-O-, der (2×2)-3O-, der (1×1)-O-Struktur und der im letzten Kapitel beschriebenen (2×2)-(3O+NO)-Koadsorbatsstruktur auf Ru(001). Der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , muß als Abstand aus den gewichtet gemittelten Vertikalpositionen berechnet werden, da bedingt durch das "buckling" sowohl in der ersten wie auch in der zweiten Lage drei Atome höher als das vierte der Einheitszelle liegen. Für den Abstand zwischen erster und zweiter Lage beträgt \bar{d}_{12} 2.14 Å, für \bar{d}_{23} wurde ein Abstand von 2.12 Å ermittelt. Dies bedeutet, daß durch die Wasserstoffadsorption der Lagenabstand \bar{d}_{12} im Vergleich zur (2×2)-O-Ausgangsschicht bzw. der reinen Rutheniumoberfläche mit 2.09 Å um 2.4 % expandiert ist. Der Abstandswert von 2.14 Å entspricht dem Lagenabstand im Inneren des Rutheniumkristalls. Für den Lagenabstand \bar{d}_{23} tritt hier eine leichte Kontraktion um 0.9 % gegen dem Wert von 2.14 Å der reinen Rutheniumoberfläche bzw. der (2×2)-O-Struktur auf (Zusammenfassung der Werte siehe Tabelle 4.16). Um die Signifikanz dieser errechneten Strukturdaten festzustellen, werden die Positionsunsicherheiten nach der Prozedur von Pendry [70] über den RR-Faktor bestimmt. Wie schon erwähnt sind die derart ermittelten Positionsunsicherheiten erfahrungsgemäß pessimistisch. Da es aber die einzige Möglichkeit ist, die Qualität der errechneten Daten abzuschätzen, wird nach [70] verfahren.

	Unsicherheit der vertikalen Position [Å]	Unsicherheit der lateralen Position [Å]
Sauerstoff	± 0.025	-
Wasserstoff	± 0.15	± 0.35
Ruthenium, 1. Lage, Atom A	± 0.02	± 0.02
Ruthenium, 1.Lage, Atom B	± 0.015	-
Ruthenium, 2. Lage, Atom C	± 0.02	± 0.02
Ruthenium, 2. Lage, Atom D	± 0.02	-

Tabelle 4.17: Unsicherheiten der Sauerstoff-, Wasserstoff- und Rutheniumpositionen in der (2×2)-(3H+O)-Struktur. Die Positionsunsicherheiten wurden nach dem RR-Faktor [70] aus den Vertrauenskurven in der Abbildung 4.31 ermittelt.

Die Vertrauenskurven in Abbildung 4.31 zeigen den Pendry-R-Faktor in Abhängigkeit der vertikalen und der lateralen Verschiebungen der Adatome sowie der obersten zwei Lagen Ruthenium aus ihren "best fit"-Positionen unter Festhalten der jeweilig anderen Variablen

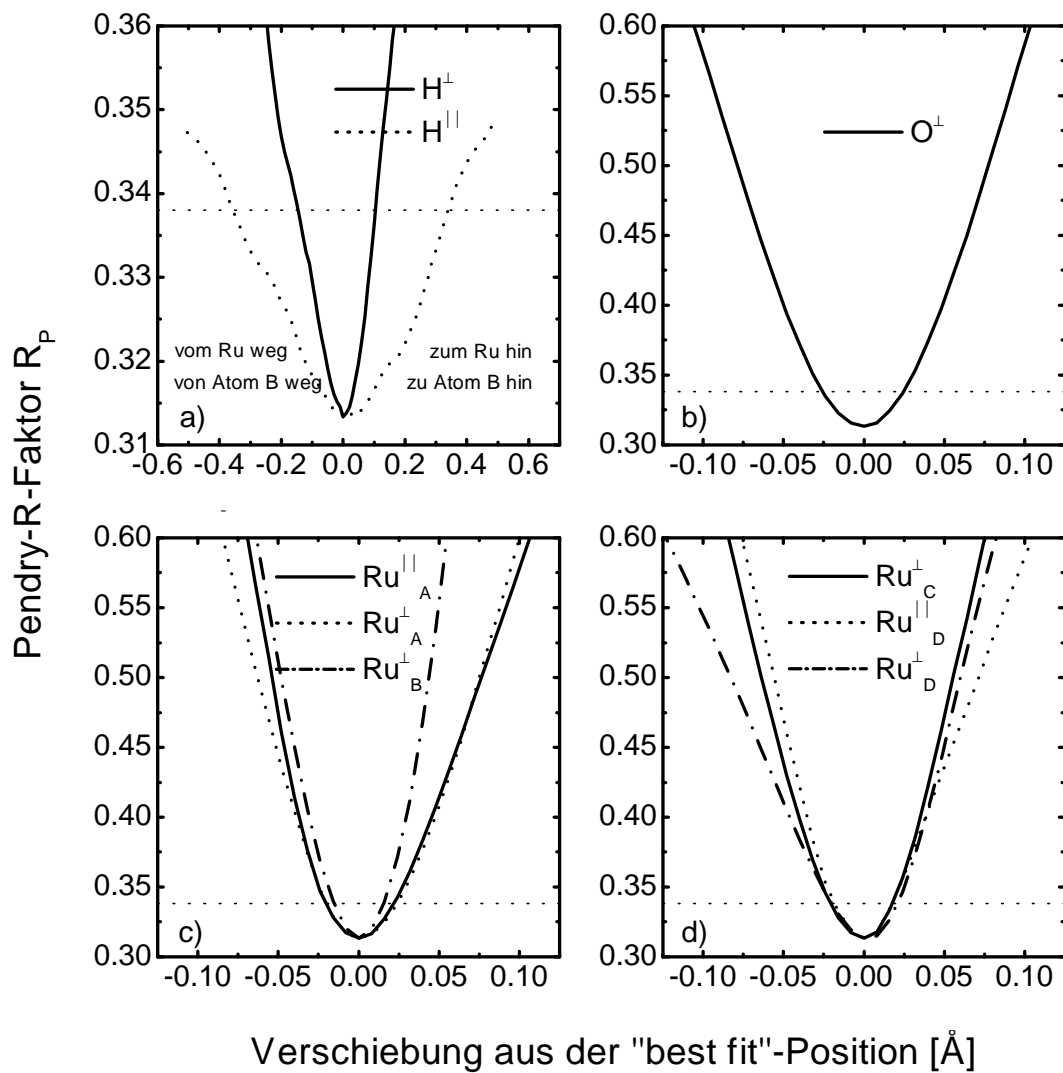


Abbildung 4.31: Vertrauenskurven der Adatom- und Substratkoordinaten in der (2×2) - $(3H+O)$ -Struktur auf Ru(001). a) Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors R_p gegen vertikale (durchgezogene Linie) und laterale Verschiebungen des Wasserstoffatoms um die berechnete optimierte Lage. b) Vertrauenskurve des Sauerstoffs bezüglich lateraler Verschiebungen aus der optimierten Lage. c) Vertrauenskurven der Rutheniumatome der ersten Lage für laterale und vertikale Verschiebungen, d) die der zweiten Lage. Die horizontal verlaufenden, gepunkteten Linien geben die Grenzen der Positionsunsicherheiten nach dem RR-Faktor [70] an.

	$\bar{d}_{\text{Adatom-Ru}}^{\perp}$ [Å]	$d_{\text{Adatom-Ru,NN}}^{\perp}$ [Å]	Bindungslänge [Å]
Wasserstoff	1.08 ± 0.15	1.06 ± 0.15	1.89 ± 0.30
Sauerstoff	1.21 ± 0.025	1.19 ± 0.025	2.00 ± 0.03

Tabelle 4.18: Die wichtigsten Geometrieparameter der Adsorbatatome mit ihren Unsicherheiten: vertikaler Abstand des Adatoms zur Rutheniumoberfläche $\bar{d}_{\text{Adatom-Ru}}^{\perp}$, vertikaler Abstand des Adatoms zu seinen nächsten Nachbarn im Ruthenium und die Bindungslänge.

auf. Abbildung 4.31 a) bezieht sich auf den Wasserstoff. Die durchgezogene Linie beschreibt die Änderung des Pendry-R-Faktors R_p bei vertikalen Verschiebungen aus der optimierten Position, die gepunktete Linie entspricht dem Verhalten bei lateralen Verschiebungen. Die Richtung dieser Auslenkungen (für die vertikalen Auslenkungen in Richtung der Rutheniumoberfläche und für laterale Auslenkungen in Richtung des Atoms B gilt die rechte Hälfte der Abbildung 4.31 a)) ist für den Wasserstoff bei beiden Kurven angegeben. Es zeigen sich sowohl bei der vertikalen Variation der Wasserstoffposition wie auch bei dessen lateraler Variation nur leichte Schultern, aber keine Nebenminima, sodaß der in der LEED-IV-Analyse bestimmte Wasserstoffadsorptionsplatz als sicher gelten kann, zumal auch die daraus bestimmte laterale Positionsunsicherheit von 0.35 \AA weniger als die Hälfte des Abstands zum nächsten Brückenplatz ausmacht. Die vertikale Positionsunsicherheit ist mit 0.15 \AA kleiner. Die im Vergleich zu den anderen Atomen in Abbildung 4.31 langsame Änderung des R_p bei Verschiebungen des Wasserstoffs zeigt allerdings die relativ großen Unsicherheiten der lateralen und vertikalen Wasserstoffkoordinaten. Dies beruht einerseits auf den bereits angesprochenen Problemen, die Wasserstoff aufgrund seiner Eigenschaft als schlechter Streuer in Streuexperimenten macht, andererseits auf die bei einer Meßtemperatur von 78 K nicht geringen Eigenbewegung des Wasserstoffs um seinen Adsorptionsplatz. Wasserstoff ist schon durch seine hohe Nullpunktenergie delokalisiert. Teilabbildung 4.31 b) zeigt die Vertrauenskurve des Sauerstoffs. Hier sind aus Symmetriegründen lediglich Auslenkungen in vertikaler Richtung erlaubt. Es zeigt sich ein eindeutiges Minimum bei der optimierten Sauerstoffposition, wobei die Unsicherheit mit $\pm 0.025 \text{ \AA}$ erheblich kleiner als die des Wasserstoffs ist. Teil c) der Abbildung beinhaltet die Vertrauenskurven der Rutheniumatome der ersten Lage, Teil d) die der zweiten. Für das mit A bezeichnete Atom (siehe Abbildung 4.30) sind laterale und vertikale Auslenkungen erlaubt, während die Position von Atom B nur in vertikaler Richtung verändert werden kann. Ebendies gilt auch für die zweite Rutheniumlage

mit den Atomen C und D. Die Minima sind eindeutig, und die nach Pendry [70] ermittelten Positionsunsicherheiten von ca. 0.02 \AA sind ebenfalls viel kleiner als die des Wasserstoffs. In Tabelle 4.17 sind die Werte der Positionsunsicherheiten der einzelnen Atompositionen und ihrer Richtung zusammengefaßt. Damit ergeben sich für den Wasserstoff die Werte von $(1.08 \pm 0.15) \text{ \AA}$ für den vertikalen Abstand zur gemittelten obersten Rutheniumlage, $\bar{d}_{\text{H-Ru}}^\perp$, und $(1.06 \pm 0.15) \text{ \AA}$ für der vertikalen Abstand zu seinen nächsten Nachbarn im Ruthenium, $d_{\text{H-Ru,NN}}^\perp$. Als Wasserstoffbindungslänge errechnet sich der Wert von $(1.89 \pm 0.30) \text{ \AA}$. Für den Sauerstoff beträgt der vertikale Abstand zum Ruthenium, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^\perp$, $(1.21 \pm 0.025) \text{ \AA}$ der zu seinen nächsten Nachbarn im Ruthenium, $d_{\text{O-Ru,NN}}^\perp$, $(1.19 \pm 0.025) \text{ \AA}$ und die Bindungslänge $(2.00 \pm 0.05) \text{ \AA}$ (siehe auch Tabelle 4.18).

Diskussion

Der Vergleich mit der Geometrie der (2×2) -O-Struktur erbringt folgende Änderungen der Geometrieparameter durch die Wasserstoffadsorption. Die lateralen Verschiebungen der an den Sauerstoff bindenden Rutheniumatome der obersten Lage (in den Abbildungen 4.26 und 4.30 mit A bezeichnet) verringern sich von 0.09 \AA auf 0.04 \AA , wobei die Richtung dieser Verschiebung, das Ausweichen des Sauerstoffs, erhalten bleibt. Dies ist vermutlich auf die geringere Flexibilität zur Relaxation durch die zusätzliche Bindung des Wasserstoffs an diese Atome zurückzuführen. Wie in der (2×2) -O-Schicht liegen die an den Sauerstoff bindenden Rutheniumatome (Atome A) der (2×2) -(3H+O)-Schicht höher als die restlichen Atome der Oberfläche (Atome B), sei es, daß sie im Fall der (2×2) -O-Struktur keine Adsorbatbindung besitzen, oder in der (2×2) -(3H+O)-Struktur an drei Wasserstoffatome binden. Der Wert des "buckling" dieser ersten Lage bleibt nach der Adsorption von Wasserstoff unverändert. In der zweiten Lage verringert sich das "buckling" von dem für einen dichtgepackten Kristall großen Wert von 0.08 \AA auf 0.02 \AA , also an den Rand des Signifikanzbereichs. Gleich bleibt außerdem die Richtung des "bucklings" der einzelnen Rutheniumatome der Lage: Wie in der (2×2) -O-Struktur sind in der (2×2) -(3H+O)-Struktur die Rutheniumatome der zweiten Lage, welche sich unter dem Sauerstoff befinden, tiefer angeordnet als jene Atome, welche sich unter dem Wasserstoff befinden bzw. in der (2×2) -O-Struktur kein Adatom über sich haben. Auch hier lässt sich das "buckling" mit Hilfe der Auswirkung der Elektronegativität des Sauerstoffs erklären. Die Strukturanalysen verschiedener Adsorbate an Ru(001) [113] [114] weisen zwar darauf hin, daß das "buckling" der Oberfläche ausgesprochen *lokale* elektronische Effekte, also ein Bild der lokalen Elektronenumverteilung aufgrund

der Adsorption wiedergibt. Hier läßt sich dieses Bild aber auch für die Verteilung innerhalb der Substratlagen anwenden. Anders verhält sich der Abstand zwischen erster und zweiter Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , welcher ein Maß für großräumigere Effekte ist. Im allgemeinen wird daher ein elektronegatives Adsorbat eine Expansion dieses Lagenabstands hervorrufen, und ein elektropositives eine Kontraktion. Bei der gesättigten Wasserstoffschicht, (1×1)-H, ist allerdings anders als beim Sauerstoff diese einfache Korrelation zwischen dem Vorzeichen der Austrittsarbeitsänderung und der Richtung der Abstandsänderung zwischen erster und zweiter Substratlage nicht gegeben. Die Wasserstoffadsorption führt nur zu einer minimalen Austrittsarbeitsänderung von ca. 30 eV gegenüber der reinen Ru-Oberfläche, der Lagenabstand, \bar{d}_{12} , aber beträgt bei der (1×1)-H-Struktur 2.14 Å. Die bei der reinen Rutheniumoberfläche auftretende Kontraktion des obersten Lagenabstands ist also durch die Wasserstoffadsorption auf den Festkörperwert relaxiert. Messungen der Koadsorption von Kohlenmonoxid und Sauerstoff [110] haben gezeigt, daß durch die Wechselwirkung zwischen Koadsorbaten keine Additivität der Austrittsarbeitsänderungen der einzelnen Komponenten gegeben ist. Dies sollte auch für eine (2×2)-(3H+O)-Koadsorbatschicht gelten, denn bei der Adsorption von 0.75 ML Wasserstoff auf die (2×2)-O-Schicht vergrößert sich der Abstand \bar{d}_{12} von (2.09 ± 0.03) Å auf (2.14 ± 0.02) Å. Der mittlere Abstand zwischen zweiter und dritter Lage, \bar{d}_{23} , bleibt meist durch die Adsorption im Rahmen der Positionsunsicherheit unverändert. Hier liegt er nach der Wasserstoffadsorption auf dem Wert von 2.12 Å und ist damit etwas geringer als in der Ausgangsschicht. Der vertikale Abstand des Sauerstoffs zum Ruthenium, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp}$, vergrößert sich von (1.18 ± 0.03) Å der Ausgangsschicht auf (1.21 ± 0.025) Å in der (3H+O)-Koadsorbatschicht. Relativ zu den nächsten Nachbarn in der ersten Lage Ruthenium ändert sich der vertikale Abstand nur unwesentlich von 1.18 Å auf 1.19 Å in der (2×2)-(3H+O)-Schicht. Dies ist auf das verhältnismäßig starke "buckling" der obersten Lagen in der (2×2)-O-Schicht zurückzuführen.

Da bisher außer für reine Wasserstoffbedeckungen auf Ru(001) und dem von der hier untersuchten Schicht sehr verschiedenen System Benzol auf Ru(001) [142] keinerlei LEED-IV-Analysen mit Berücksichtigung des Wasserstoffs als zusätzlichem Streuer gemacht wurden, ist eine Einordnung der hier untersuchten (2×2)-(3H+O)-Struktur in ähnliche Koadsorbatschichten nicht möglich. Es stehen lediglich die LEED-Strukturanalyse der (2×1)-H-Schicht [78] [126] zur Verfügung, sowie die VLEED-Analysen (= Very Low Energy Electron Diffraction, unter ca. 30 eV Beschleunigungsenergie) der (1×1)-H-Schicht [124] und der ungeordneten Wasserstoffschichten bei Bedeckungen Θ_{H} zwischen von 0 ML und 1 ML [127], in

der die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit drei verschiedenen theoretischen Berechnungen über den R-Faktor analysiert wurden.

Der Vergleich der hier untersuchten (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Struktur zur (1×1) -H-Schicht [124] zeigt übereinstimmende Geometrieparameter. Der vertikale Abstand des Wasserstoffs zur Rutheniumoberfläche, $\bar{d}_{\text{H-Ru}}^\perp$, ist sehr ähnlich: (1.08 ± 0.15) Å für die (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Struktur, (1.10 ± 0.06) Å bei der (1×1) -H-Struktur. Die Wasserstoffbindungslänge beträgt bei der ersten Struktur (1.89 ± 0.30) Å, bei der zweiten 1.91 Å. Auch in den ungeordneten Wasserstoffschichten liegt dieser Abstand bei 0.87 Å für eine Bedeckung von 0.1 ML und steigt monoton an auf 1.10 Å bei 1 ML. Die Lagenabstände zwischen erster und zweiter Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , gleichen sich bei den beiden Schichten mit 2.14 Å in der (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Struktur und 2.13 Å in der (1×1) -H-Struktur ebenfalls. (Für die ungeordneten Schichten wurde in [124] kein Lagenabstand bestimmt. Zum Vergleich der Ergebnisse wurde in [78] eine LEED-Messung der ungeordneten Wasserstoffschicht bei einer Monolage Bedeckung und ebenfalls 170 K Proben temperatur vorgenommen. Hier ergab die Rechnung unter Berücksichtigung des Wasserstoffs einen Lagenabstand \bar{d}_{12} von 2.12 Å, ohne Berücksichtigung des Wasserstoffs lag der Wert bei 2.14 Å. Die Mittelung dieser zwei Ergebnisse führte zum oft zitierten Wert von 2.13 Å für den Lageabstand zwischen erster und zweiter Lage. Diese kleinen Diskrepanzen in der Bestimmung des Lagenabstands bei verschiedenen Arbeiten sollen hier unkommentiert wiedergegeben werden, da sie im Nachhinein nur schlecht beurteilt werden können.) Die Schichten unterscheiden sich allerdings im Adsorptionsplatz des Wasserstoffs. Während dieser sowohl in der (1×1) -H-Struktur als auch in den ungeordneten Schichten zwischen 0 ML und 1 ML eindeutig den fcc-Platz favorisiert, befindet sich der Wasserstoff in der (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Koadsorptionschicht auf dem hcp-Platz. Der Sauerstoff blockiert hier die fcc-Plätze für die mit drei Wasserstoffatomen pro (2×2) -Einheitszelle dichte Schicht. Dieser durch den Sauerstoff erzwungene Platzwechsel verursacht eine drastische Verringerung der Bindungsenergie des Wasserstoffs für diese (2×2) - $(\text{O}+3\text{H})$ -Schicht. Verglichen mit (1×1) -H-Schicht ergibt sich in Thermodesorptionsspektren eine Verschiebung des Desorptionspeaks um ca. 200 K zu niedrigerer Energie [139]. Der weitere Vergleich der (2×2) - $(\text{O}+3\text{H})$ -Struktur zur (2×1) -H-Schicht [78] [126] zeigt eine Diskrepanz im vertikalen Abstand zwischen Wasserstoff und Ruthenium, $\bar{d}_{\text{H-Ru}}^\perp$. Dort beträgt er 1.32 Å. Der Lagenabstand \bar{d}_{12} von (2.16 ± 0.08) Å kann im Rahmen der Unsicherheiten als gleich angesehen werden.

Einschränkend zu den Ergebnissen der oben genannten Arbeiten müssen folgende Punkte erwähnt werden: Die Proben temperatur der einzelnen Messungen und somit die Lokalisie-

rung des Wasserstoffs ist verschieden; 60 K bei der (2×1)-H-Struktur [78] [126], 150 K bzw. 170 K bei der (1×1)-H-Schicht [124] bzw. den ungeordneten Wasserstoffschichten [127]. Der VLEED-Energiebereich der (1×1)-H-Struktur-Messung [124] und der ungeordneten Schichten zwischen 0 ML und 1 ML Wasserstoff [127] überdeckt nur die sehr geringe Spanne zwischen 7 eV und 32 eV. Aufgrund dieser niederen Energien war einzig der (0;0)-Reflex der photometrischen Intensitätsmessung zugänglich. Die LEED-Messungen der (2×1)-H-Schicht [78] [126] wurden mit einem Faraday-Cup durchgeführt, dessen technische Einschränkungen im folgenden kurz erläutert werden sollen. Im Gegensatz zur photometrischen Aufnahme der IV-Kurven ist kein Untergrundabzug bei der Intensitätsmessung möglich. Die Blendenöffnung ist konstant für alle Energiepunkte der IV-Kurven, was bedingt daß für kleine Beschleunigungsenergien nicht der gesamte Spot durch die Blende fällt. Dies hat zur Folge, daß bis ca. 150 eV lediglich ein laufend steigender Anteil des Spots gemessen wird. Für die Ergebnisse (2×1)-H-Struktur bedeutet dies eine Einschränkung, da die beiden für die Positionsbestimmung des Wasserstoffs wichtigen in der Strukturanalyse verwendeten Überstruktureflexe nur bis 65 eV, bzw. bis 100 eV sichtbar sind. Somit standen für Analyse nur drei IV-Kurven zur Verfügung, welche zu einem vergleichsweise geringen Gesamtenergiebereich von ca. 250 eV führten. Im Gegensatz zu den geringen Gesamtenergiebereichen der Arbeiten [78] [126] [124] [127] betrug er bei der hier untersuchten (2×2)-(3H+O)-Struktur 5457 eV. Davon ist zwar auch der jeweilige höherenergetische Teil der IV-Kurven für die Wasserstoffpositionsbestimmung weniger relevant als für die Substratrelaxation, dennoch profitiert die Strukturanalyse von der größeren Anzahl der IV-Kurven. Dies zeigt sich besonders in den hier eindeutig bestimmten Atompositionen des Wasserstoffs, die nicht durch Nebenminima im Verhalten des Pendry-R-Faktors in Zweifel gezogen werden. Die Messung von ungeordneten Wasserstoffschichten von 0.5 ML und 1 ML bei 170 K [78] mittels LEED erwies sich als ungeeignet zur Bestimmung der Wasserstoffposition, denn es standen in diesem Fall nur die vier Grundstruktureflexe im Bereich zwischen 60 eV und 300 eV zur Verfügung. Wasserstoff auf hcp-Plätzen ergab ähnliche und zum Teil sogar bessere R-Faktoren als auf den fcc-Plätzen. Und selbst für fcc-Plätze variierte der vertikale Wasserstoff-Ruthenium-Abstand zwischen 1.15 Å und 1.35 Å je nach Berechnungsmethode der ungeordneten Schicht.

Die Signifikanz der gefundenen Ergebnisse der "best fit"-Struktur soll im Folgenden anhand der einzelnen Verschiebungen und Abstände noch einmal gesondert betrachtet werden. Die laterale Verschiebung des Wasserstoffs von 0.15 Å erweist sich im Vergleich zu der pessimistischen Abschätzung der Unsicherheit (nach [70]) dieser lateralen Wasserstoffposition von

0.35 Å als nicht signifikant. Die laterale Verschiebung der Rutheniumatome der ersten Lage (Atome A) von 0.04 Å ist im Vergleich zur pessimistischen Schätzung der Unsicherheit von 0.02 Å jedoch signifikant. Der vertikale Abstand des Wasserstoffs zur Rutheniumoberfläche von (1.08 ± 0.15) Å konnte hier aufgrund des großen verwendeten Datensatz im Vergleich zu den oben genannten Untersuchungen reiner Wasserstoffschichten mit Sicherheit erheblich genauer bestimmt werden. Sie paßt sehr gut zu den Werten der ungeordneten Wasserstoffschichten unter 1 ML [127] und der (1×1) -H-Schicht [124], welche allerdings aufgrund ihrer geringeren Datensätze weniger stark gewichtet werden sollten. Letzteres gilt auch für die abweichenden Abstandswerte der (2×1) -H-Struktur [78] [126]. Der vertikale Abstand des Sauerstoffs zur Rutheniumoberfläche von (1.21 ± 0.025) Å liegt bei der (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Schicht zwar etwas höher als der der (2×2) -O-Struktur mit (1.18 ± 0.03) Å, die Differenz entspricht jedoch gerade der Meßgenauigkeit, sodaß nicht von einer signifikanten Vergrößerung dieses Abstands durch die Wasserstoffadsorption gesprochen werden kann. Da die Bestimmung der Positionsunsicherheiten anhand des RR-Faktors [70] bekanntermaßen pessimistisch gewählt ist, kann man allerdings schon von der Tendenz einer adsorptionsbedingten Expansion dieses Abstands sprechen. Der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , von (2.14 ± 0.02) Å dagegen ist signifikant vergrößert im Vergleich zur reinen, bzw. mit (2×2) -O bedeckten Oberfläche mit $\bar{d}_{12} = (2.09 \pm 0.03)$ Å. Der Abstand zwischen zweiter und dritter Rutheniumlage, $\bar{d}_{23} = (2.12 \pm 0.02)$ Å, ist nach der Wasserstoffadsorption nicht signifikant verändert, da auch dieser Wert am Rande der Abstandsunsicherheit von 0.02 Å liegt. Auch hier kann man tendenziell von einer leichten Kontraktion des Lagenabstands \bar{d}_{23} sprechen.

Im Gegensatz zur (2×1) -H-Schicht [78] [126] reagierte der Pendry-R-Faktor in der Strukturanalyse für die (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Schicht nicht sehr empfindlich auf Änderungen der Nicht-Geometrieparameter. In der genannten Arbeit konnte erst aufgrund einer Variation der Nullpunktschwingung des Wasserstoffs die Entscheidung zwischen der Adsorption auf dem fcc- oder auf dem hcp-Platz getroffen werden. Änderungen der Debyetemperatur aller beteiligten Atome oder auch ihrer Schwingungsamplituden führten in der hier untersuchten (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Schicht nur zu geringfügigen, nicht signifikanten Verbesserungen des Pendry-R-Faktors.

Der wichtigste Punkt der hier vorgenommenen Strukturanalyse aber ist, daß der Adsorptionsplatz des Wasserstoffs eindeutig bestimmt werden konnte, während er bisher meist in den Berechnungen als, im Vergleich zum Substrat und weiteren Koadsorbaten schlechter Streuer, vernachlässigt wurde. Bisher wurden die wasserstoffbedingten Modifizierungen

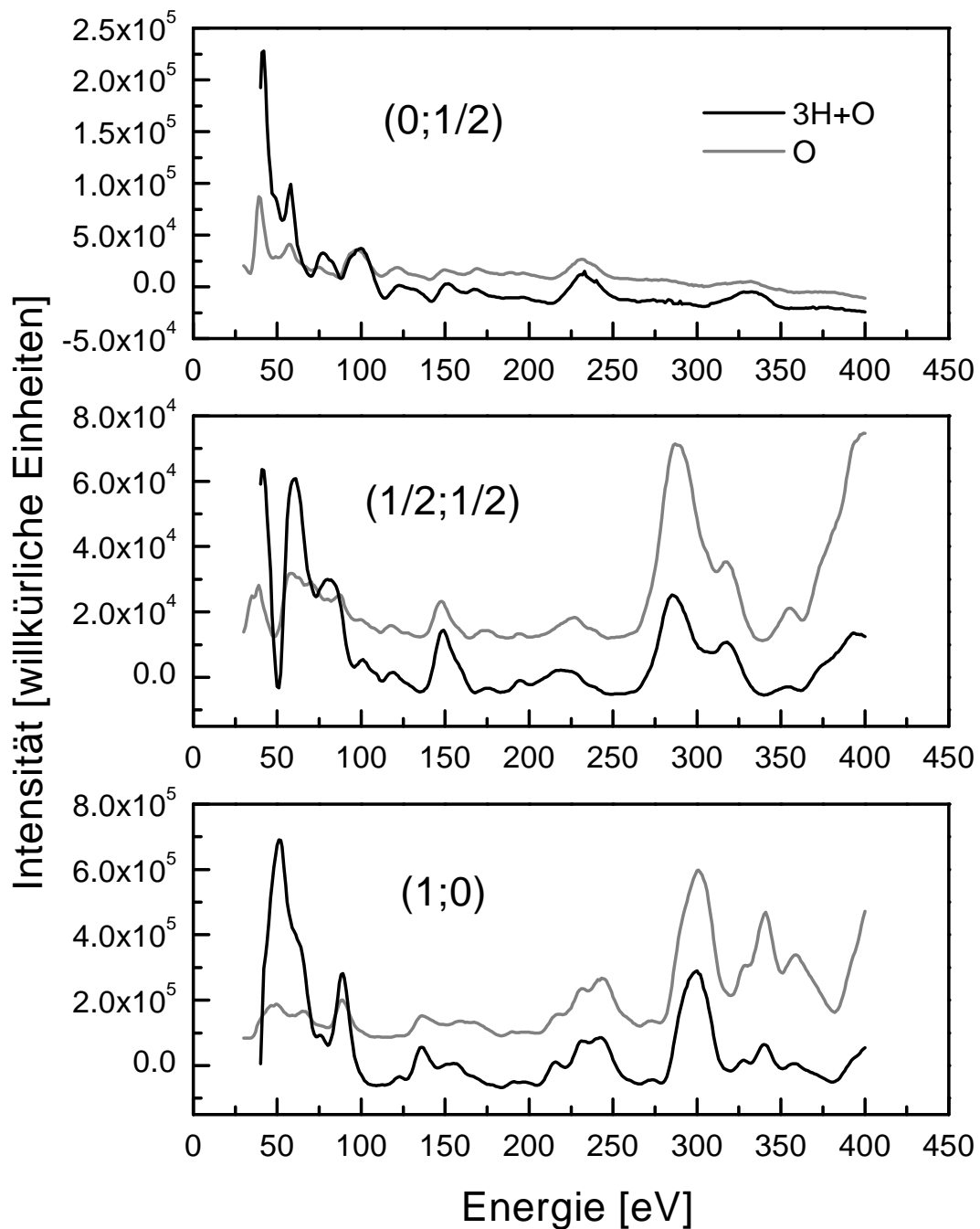


Abbildung 4.32: Vergleich dreier IV-Kurven der (2×2) - $(3H+O)$ -Struktur (schwarz) mit den zugehörigen der (2×2) - O -Struktur (grau). Die Kurven unterscheiden sich geringfügig in einzelnen Maxima oder Schultern. Dennoch ist dies für die Bestimmung des Wasserstoffadsorptionsplatzes durch eine IV-Analyse ausreichend.

der IV-Kurven als zu gering für eine Bestimmung der Wasserstoffadsorptionsplätze angesehen [143] [144]. Die Anwesenheit des Sauerstoffs erzwingt eine geringere Beweglichkeit der Wasserstoffatome und damit eine stärkere Lokalisierung auf seinen Adsorptionsplatz. Die Abbildung 4.32 zeigt drei IV-Kurven der (2×2) -(3H+O)-Schicht, in schwarz dargestellt, im Vergleich mit den entsprechenden der (2×2) -O-Schicht (grau). (Die Intensitäten der Kurven in dieser Abbildung sind keine Absolutwerte, sondern die drei Kurven der 2×2 -O-Schicht sind geringfügig vertikal zueinander verschoben um jeweils die IV-Kurven von (2×2) -O- und (2×2) -(3H+O)-Schicht nebeneinander darzustellen zu können.) Die Unterschiede im Verlauf der IV-Kurven der beiden Schichten sind gering, lediglich in einzelnen Maxima oder Schultern verlaufen die IV-Kurven verschieden. (Die höheren Intensitäten der IV-Kurven der (2×2) -(3H+O)-Schicht im niederenergetischen Bereich ist auf eine geänderte Stromnormierung aufgrund der probenschonenden Meßmethode zurückzuführen. Dies berührt aber nicht die Ergebnisse, da der Pendry-R-Faktor nur die Lage der Maxima nicht aber deren Höhe berücksichtigt.) Die Strukturanalyse zeigte jedoch, daß dies ausreicht, um sowohl wasserstoffbedingte Relaxationen des Rutheniums als auch den Wasserstoffadsorptionsplatz selbst zu bestimmen.

4.2.2 Die (2×2)-(H+O)-Struktur

Aufbauend auf der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen (2×2)-(3H+O)-Struktur auf Ru(001) läßt sich über die teilweise Desorption von Wasserstoff eine weitere geordnete Koadsorbatschicht erzeugen. Abbildung 4.33 zeigt diesen Vorgang schematisch. Links ist das Adsorptionsmodell der (2×2)-(3H+O)-Struktur dargestellt (grau gefüllte Kreise für den Sauerstoff, schwarz gefüllte für den Wasserstoff). Die Wasserstoffbedeckung beträgt 0.75 ML. Langsames Heizen dieser Schicht läßt den Wasserstoff allmählich desorbieren. Die Reaktion des Wasserstoffs mit dem vorhandenen Sauerstoff kann ausgeschlossen werden, da einerseits die Temperaturen nicht hoch genug sind, es wären ca. 400 K dazu nötig, und andererseits die Reaktion nur bei einer Sauerstoffbedeckung zwischen 0.25 und 0.5 ML stattfindet [145] [146] [147], unterhalb 0.25 ML ist sie vernachlässigbar [148]. Das durch langsames Heizen der Probe erzeugte Thermodesorptionsspektrum (= TPD) des Wasserstoffs (Abbildung 4.33 Mitte unten) zeigt zwei Maxima, ein sehr schmales (α_1) und ein breiteres (α_2) bei jeweils 147.8 K und 192.3 K. Deren Integrale über die Temperatur stehen im Verhältnis 2 : 1. Dieses Erscheinen von zwei Maxima kann entweder auf kinetische Effekte in der Schicht zurückzuführen sein oder auf die Existenz zweier Adsorptionsspezies des Wasserstoffs hindeuten. Das Verhältnis 2 : 1 der Maxima besagt, daß in der neuen, weniger dichten Koadsorbatschicht, die entsteht, wenn bis über α_1 geheizt wird, nur noch ein Drittel des ursprünglich vorhanden Wasserstoffs adsorbiert ist, also nur noch 0.25 ML Wasserstoffbedeckung vorhanden ist. Rechts in Abbildung 4.33 ist die Modellvorstellung dieser (2×2)-(H+O)-Schicht zu sehen, wie sie in [77] vorgeschlagen wurde. Die Einheitszellen in beiden Modellen verdeutlichen die Bedeckung der Probe. Während sich in der (2×2)-(3H+O)-Schicht drei Wasserstoffatome und ein Sauerstoffatom in der Einheitszelle befinden, sind es in der (2×2)-(H+O)-Schicht nur noch ein Wasserstoff- und ein Sauerstoffatom. Dieses eine Wasserstoffatom hat zudem noch seinen Adsorptionsplatz von hcp in der (2×2)-(3H+O)-Schicht zu dem zentralen fcc-Platz zwischen drei Sauerstoffatomen in der (2×2)-(H+O)-Schicht gewechselt. Als Beleg für diesen Platzwechsels wird in [77] dieser (2×2)-(H+O)-Schicht eine große Dosis CO (Ca. 10 < 5 L CO sind zur Bildung der (2×2)-(O+2CO)-Schicht nötig [77]) angeboten. Es konnte daraufhin kein dreifach gebundenes CO auf dem fcc-Platz, in [77] "Brücken"-CO genannt, nachgewiesen werden, sodaß von einer Besetzung dieses fcc-Platzes durch den Wasserstoff ausgegangen werden kann. Ein Platzwechsel des Sauerstoffs ist bei den tiefen Präparations- und Messtemperaturen auszuschließen. Nun war es Aufgabe der LEED-IV-Analyse diese Modellvorstellung nachzuprüfen

und die genaue Geometrie dieser Koadsorbatschicht zu bestimmen.

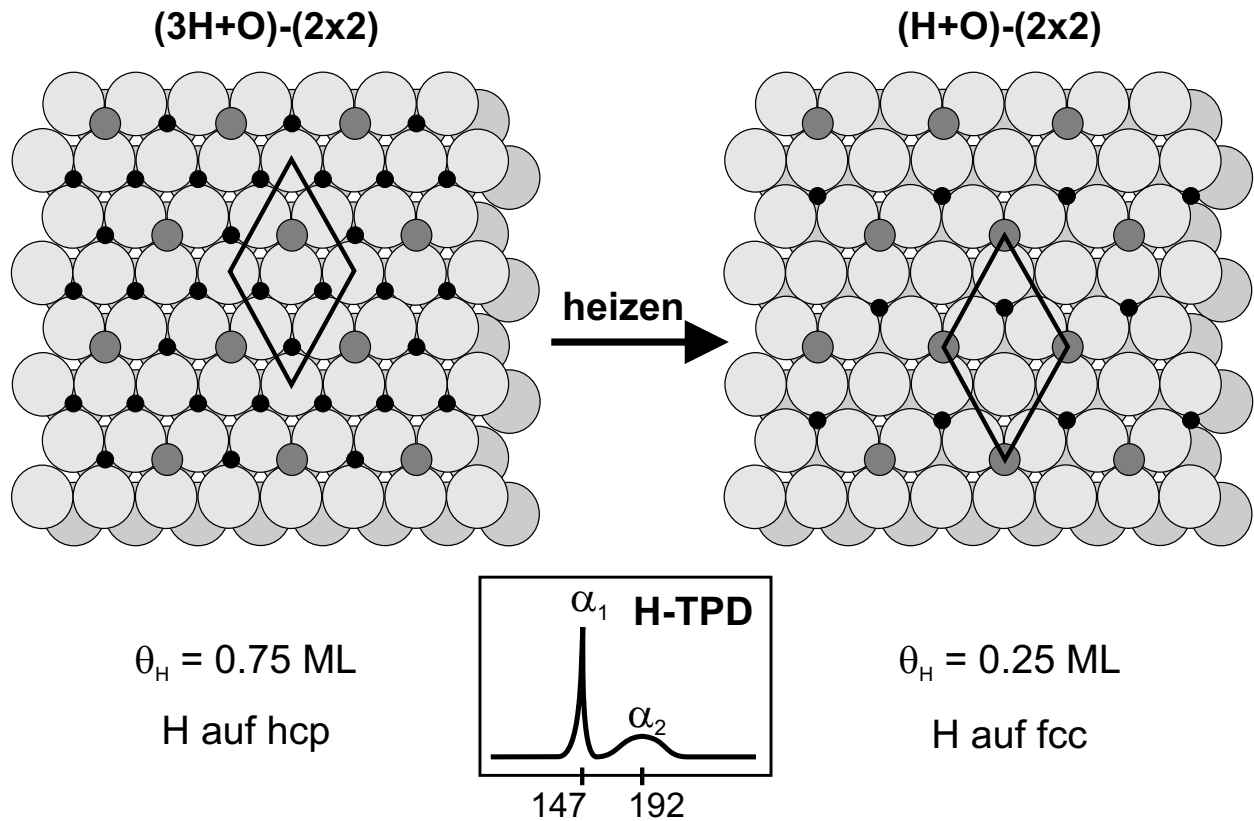


Abbildung 4.33: Modellvorstellung für den Übergang von der (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Schicht zur (2×2) - $(\text{H}+\text{O})$ -Schicht auf Ru(001) durch partielle Desorption des Wasserstoffs: links ist die Ausgangsschicht mit 0.75 ML Wasserstoff skizziert, in der Mitte unten ein Wasserstoff-TPD ausgehend von der Ausgangsschicht mit den beiden Desorptionsmaxima α_1 und α_2 . Nach dem Heizen bis über das Maximum α_1 entsteht die Koadsorbatschicht mit 0.25 ML Wasserstoff (Modellvorstellung rechts).

Strukturmodelle

Das Nachprüfen der Modellvorstellung aus [77] wird bei der LEED-IV-Analyse über eine Grobrasterung verschiedener möglicher und physikalisch sinnvoller Modellgeometrien vollzogen. Ausgehend von der Sauerstoffanordnung in einer (2×2) -Struktur kommen für ein Wasserstoffatom pro (2×2) -Einheitszelle acht verschiedene Modellgeometrien (siehe Abbildung 4.34) in Frage. "subsurface"-Wasserstoff wurde wie auch im vorhergehenden Kapitel nicht in die Berechnung einbezogen, da seine Existenz für Bedeckungen zwischen 0 ML und

1 ML Wasserstoff ausgeschlossen wurde [127].

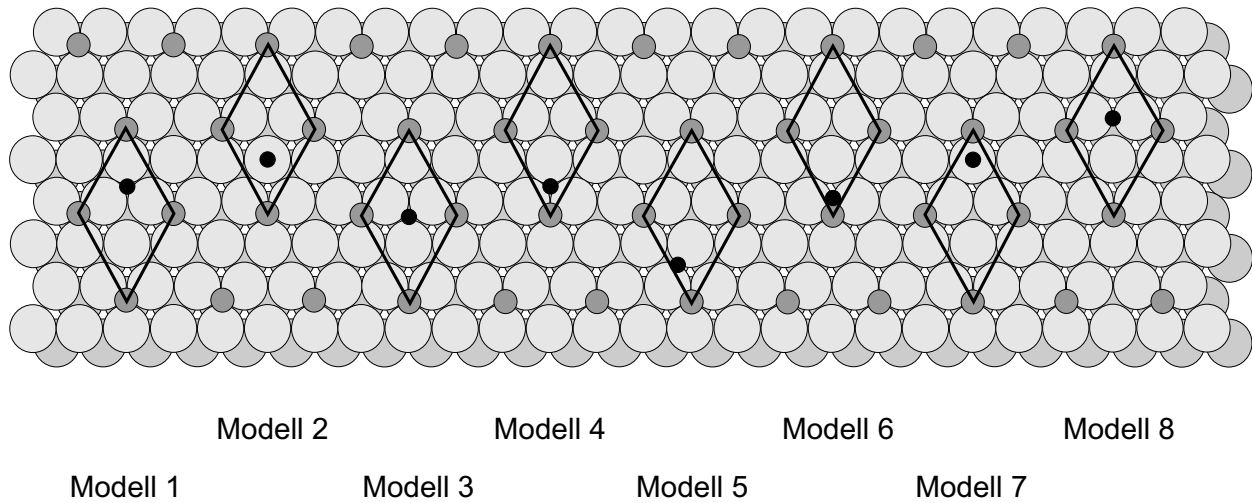


Abbildung 4.34: Zusammenstellung der acht möglichen Strukturmodelle der (2×2)-(H+O)-Struktur, die mit dem beobachteten (2×2)-Reflexmuster vereinbar sind. Der Sauerstoff wird durch die grau gefüllten Kreise beschrieben, der Wasserstoff durch die schwarz gefüllten.

Modell 1 beschreibt das von Axel Schiffer in [77] vorgeschlagene Bild der Adsorptionsgeometrie mit dem Wasserstoff auf dem zentralen fcc-Platz zwischen drei Sauerstoffatomen der O-(2×2)-Überstruktur. In Modell 2 besetzt der Wasserstoff den zentralen top-Platz zwischen drei Sauerstoffatomen. Modell 3 ergibt eine (2×1)-Reihenstruktur mit abwechselnd einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffatom in der Reihe. Hier treten auf der Oberfläche drei um 120° gedrehte Domänen auf, welche sich zusammen mit den zwei unterschiedlichen Terrassen der hcp-Stapelung des Rutheniumkristalls für jede Streuordnung zu äquivalenten Reflexen mitteln. In Modell 4 besetzt der Wasserstoff den nahe am Sauerstoff gelegenen fcc-Platz, in Modell 5 und 6 zwei unterschiedliche Brückenplätze und in Modell 7 den top-Platz nahe des Sauerstoffs (Die Wasserstoffanordnung nahe des Sauerstoffs in den Modellen 4, 6 und 7 nähert sich einem OH-Molekül an.). Im letzten Modell 8 befindet sich das Wasserstoffatom auf einem Brückenplatz nahe des in [77] vorgeschlagenen fcc-Platzes.

R-Faktor-Analyse

Für diese acht verschiedenen Modellgeometrien wurden in der Grobrasterung der TENSOR-LEED-Analyse die vertikalen Adsorbat-Substrat-Abstände variiert, wobei die Schicht in der vertikalen Richtung frei relaxieren konnte. Für den Sauerstoff-Ruthenium-Abstand, $d_{\text{O-Ru}}^{\perp}$,

	$d_{\text{O-Ru}}^{\perp}$ [Å]	$d_{\text{H-Ru}}^{\perp}$ [Å]	d_{12} [Å]	d_{23} [Å]	R_{P}
Modell 1	1.22	1.06	2.10	2.14	0.29
Modell 2	1.12	0.69	2.10	2.13	0.36
Modell 3	1.13	1.48	2.19	2.10	0.35
Modell 4	1.19	9.10	2.07	2.10	0.35
Modell 5	1.25	1.63	2.11	2.13	0.37
Modell 6	1.23	1.55	2.09	2.14	0.36
Modell 7	1.11	0.99	2.10	2.15	0.36
Modell 8	1.24	1.53	2.11	2.12	0.35

Tabelle 4.19: Die besten Ergebnisse der Grobrasterung der acht verschiedenen Modellgeometrien zur (H+O)-(2×2)Struktur nach einer Variation der vertikalen Adsorbat-Substrat-Abstände. Zum Vergleich sind die vertikalen Abstände der beiden Adsorbate, Sauerstoff und Wasserstoff, zum Ruthenium sowie der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage, d_{12} , und der zwischen zweiter und dritter Lage, d_{23} , nebeneinander dargestellt. Der Pendry-R-Faktor favorisiert Modell 1.

wurden die Rechnungen in 0.01 Å-Schritten zwischen den Werten 1.14 Å und 1.22 Å durchgeführt, wobei für jeden dieser Werte wiederum der vertikale Abstand des Wasserstoffs zu Ruthenium, $d_{\text{H-Ru}}^{\perp}$, in 0.05 Å-Schritten zwischen den Werten von 0.18 Å und 2.18 Å variiert wurde. Die Lagenabstände zwischen der ersten und zweiten Rutheniumlage, d_{12} , und zwischen zweiter und dritter Lage, d_{23} , betragen 2.09 Å bzw. 2.14 Å wie in der (2×2)-O-Struktur [103]. Die besten Ergebnisse dieser Grobrasterung der acht Modellstrukturen zur (2×2)-(H+O)-Schicht und die zugehörigen Pendry-R-Faktoren faßt die Tabelle 4.19 zusammen.

Auch bei dieser (H+O)-Koadsorbatsschicht läßt sich der Adsorptionsplatz des Wasserstoffs trotz seines geringen Streubeitrags zur Gesamtintensität der IV-Kurven genau bestimmen, denn die einzelnen berechneten Modelle, die sich nur durch den Adsorptionsplatz des Wasserstoffs unterscheiden, liefern deutlich unterschiedliche Pendry-R-Faktoren, R_{P} . Während diese Bevorzugung eines Modells bei der (3H+O)-(2×2)-Schicht noch nicht so stark ausgeprägt war, (die Pendry-R-Faktoren lagen dort etwas oberhalb der Grenze, welche durch den RR-Faktor gegeben ist) macht sich hier ein deutlicher Unterschied zwischen dem vermuteten Modell 1 und den übrigen Modellen bemerkbar. Modell 1 stimmt mit einem Pendry-R-

Faktor von 0.29 für diese Grobrasterung am besten mit den gemessenen IV-Kurven überein. Die anderen Modelle liegen mit ihren R-Faktoren im Bereich von 0.35 bis 0.37 und damit weit außerhalb der anhand des RR-Faktors berechneten pessimistischen Unsicherheitsgrenze der Grobrasterung bei 0.32. Ähnlich zur in Kapitel 4.2.1 beschriebenen (2×2)-(3H+O)-Schicht treten auch in dieser Grobrasterung wieder unphysikalisch große vertikale Wasserstoff-Ruthenium-Abstände, $d_{\text{H-Ru}}^{\perp}$, auf. Die Modelle 3, 4, 5, 6 und 8 beschreiben eine Struktur mit einem unphysikalischen vertikalen Abstand zwischen 1.48 Å und 9.10 Å für den adsorbierten Wasserstoff. Modell 2 besitzt einen sehr kleinen Wasserstoff-Ruthenium-Abstand von 0.69 Å. Die vertikalen Sauerstoff-Ruthenium-Abstände, $d_{\text{O-Ru}}^{\perp}$, der acht Modelle könnten einer echten Struktur entsprechen, wenn auch die 1.11 Å bis 1.13 Å der Modelle 2, 3 und 7 im Vergleich zu den bekannten Sauerstoffadsorbatstrukturen mit Abständen zwischen 1.18 Å bei der (2×2)-O-Struktur und 1.26 Å für die dichte (2×1)-(O+NO)-Struktur klein ausfallen. Die bei der Variation der Grobrasterung freigegebenen Lagenabstände, d_{12} und d_{23} , zeigen Werte, die für eine derartige Struktur erwartet werden können. Allen Modellen bis auf Modell 3 ist gemeinsam, daß der erste Lagenabstand, d_{12} , gegenüber der zweiten, d_{23} , kontrahiert ist, wie es auch bereits bei der (2×2)-O-Schicht oder dem reinen Ruthenium beobachtet wurde. Für einen dichtgepackten Kristall ergibt die "best-fit"-Struktur von Modell 3 eine ungewöhnlich große Expansion des obersten Lagenabstands auf 2.19 Å.

Das Ergebnis dieser Grobrasterung der einzelnen Modelle erzwingt den Ausschluß der Modelle 2 bis 8 für die weiteren Rechnungen zur Strukturbestimmung. Ausgehend von der Atomanordnung werden daher die Geometrieparameter von Modell 1 entsprechend der C_3 Symmetrie des Systems optimiert. Für die Substratome der oberen zwei Lagen bedeutet dies, daß jeweils drei der vier Atome der Einheitszelle im Triplett radial gegeneinander und vertikal gemeinsam verschieben können. Das vierte Atom der Einheitszelle hat nur die Möglichkeit vertikaler Positionsänderungen. Insgesamt führt dies zu acht unabhängigen Koordinaten. Desweiteren wurden die Nicht-Geometrie-Parameter wie das optische Potential, die Debye-Temperatur und die Schwingungsamplituden der drei Atomsorten unabhängig optimiert. Der Pendry-R-Faktor konnte mit diesen Schritten der IV-Analyse auf 0.21 verbessert werden. Eine Reduzierung der Symmetrie ergab keine Änderung der Geometrie. Auch eine Kontrollrechnung ohne Berücksichtigung des Wasserstoffs führte für den Sauerstoff und das Substrat zur selben Geometrie. Die Gegenüberstellung von experimentellen (durchgezogene Linie) und berechneten IV-Kurven (gepunktete Linie) in Abbildung 4.35 zeigt die gute Übereinstimmung der "best fit"-Modellstruktur mit der Messung. Um einen möglichst großen

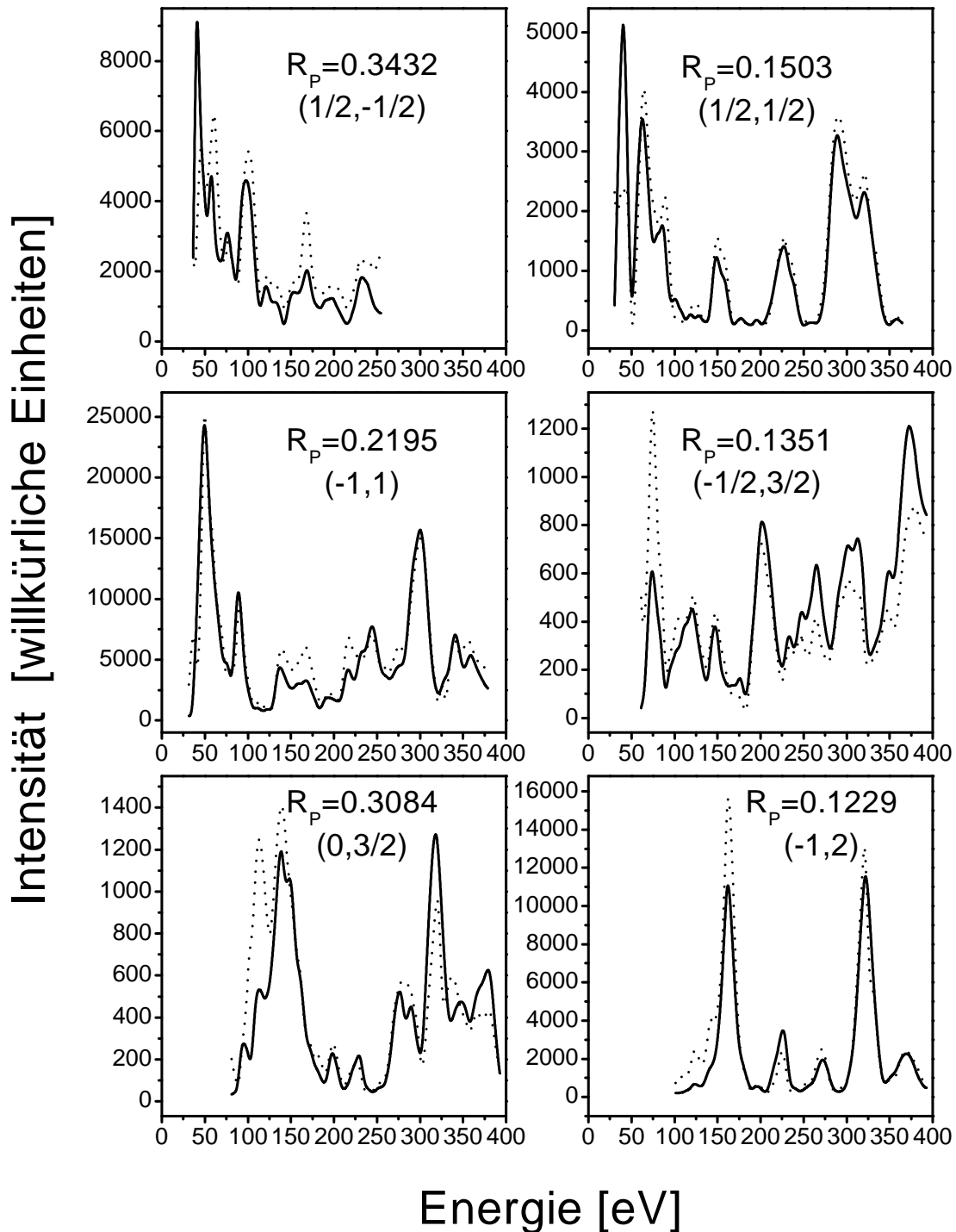


Abbildung 4.35: Vergleich der experimentellen und berechneten LEED-IV-Kurven der 2×2 - $(\text{H}+\text{O})$ -Struktur auf $\text{Ru}(001)$ im Energiebereich zwischen 30 und 400 eV. Die durchgezogenen Linien beschreiben die experimentellen Kurven, die gepunkteten Linien die berechneten. Der Pendry-R-Faktor der jeweils betrachteten Reflexe bildet ein Maß für die Übereinstimmung zwischen der Rechnung und der Messung der einzelnen IV-Kurven.

Bereich vergleichen zu können, wurden die IV-Kurven mit den größten Energiebereichen für die Abbildung ausgewählt.

Geometrie

Die Adsorptionsgeometrie der (2×2)-(H+O)-Struktur nach der Optimierung aller Parameter ist in Abbildung 4.36 in Aufsicht und Schnitt dargestellt. Der Sauerstoff wird durch die dunkelgrau gefüllten Kreise wiedergegeben, der Wasserstoff durch die schwarzen. Die Strukturanalyse ergab eine korrigierte Kristalloberfläche. Zusätzlich zu lateralen Verschiebungen weisen die obersten zwei Rutheniumlagen ein ausgeprägtes "buckling" auf. In Teilabbildung 4.36 a) kennzeichnen die Pfeile die lateralen Verschiebungen der Rutheniumatome der ersten Lage, Δl_1 . Es sind die an den Sauerstoff bindenden, in Abbildung 4.36 mit A bezeichneten Atome, welche um 0.05 Å in Richtung des mit dem Wasserstoff besetzten fcc-Platzes verschoben. Auch bei dieser Koadsorbatschicht entspricht die Richtung dieser lateralen Verschiebung dem schon bei der (2×2)-O-Struktur beobachteten Ausweichen der an den Sauerstoff bindenden Rutheniumatome zur Seite und nach oben. Die laterale Verschiebung der Rutheniumatome der zweiten Lage, Δl_2 , mit einem Wert von 0.01 Å kann vernachlässigt werden, da sie geringer als die Positionsunsicherheit der Rutheniumatome ist. Das oben erwähnte "buckling" der zwei oberen Rutheniumlagen ist in der Teilabbildung 4.36 b) verdeutlicht, welche einem Schnitt entlang der gestrichelten Linie in a) entspricht. Die Buchstaben A, B, C, D entsprechen den Höhenunterschieden der Atompositionen aufgrund des "bucklings" in den beiden oberen Lagen. Für die erste Rutheniumlage ergab die Strukturanalyse ein für einen dichtgepackten Kristall großes "buckling", Δz_1 , von 0.10 Å. Das "buckling" der zweiten Lage, Δz_2 , ist mit 0.05 Å etwas schwächer. Tabelle 4.20 fasst die Werte der lateralen Verschiebungen und des "bucklings" der (2×2)-(H+O)-Schicht noch einmal zusammen.

	laterale Verschiebungen [Å]	buckling [Å]
Ruthenium, 1. Lage	0.05	0.10
Ruthenium, 2. Lage	0.01	0.05

Tabelle 4.20: Zusammenfassung der Werte der lateralen Verschiebungen und des "bucklings" in der (2×2)-(H+O)-Struktur. Lateral verschoben sich die in der Abbildung 4.36 mit A bezeichneten Rutheniumatome der ersten Lage und die mit C bezeichneten Atome der zweiten Lage aus den hcp-Plätzen des Kristalls.

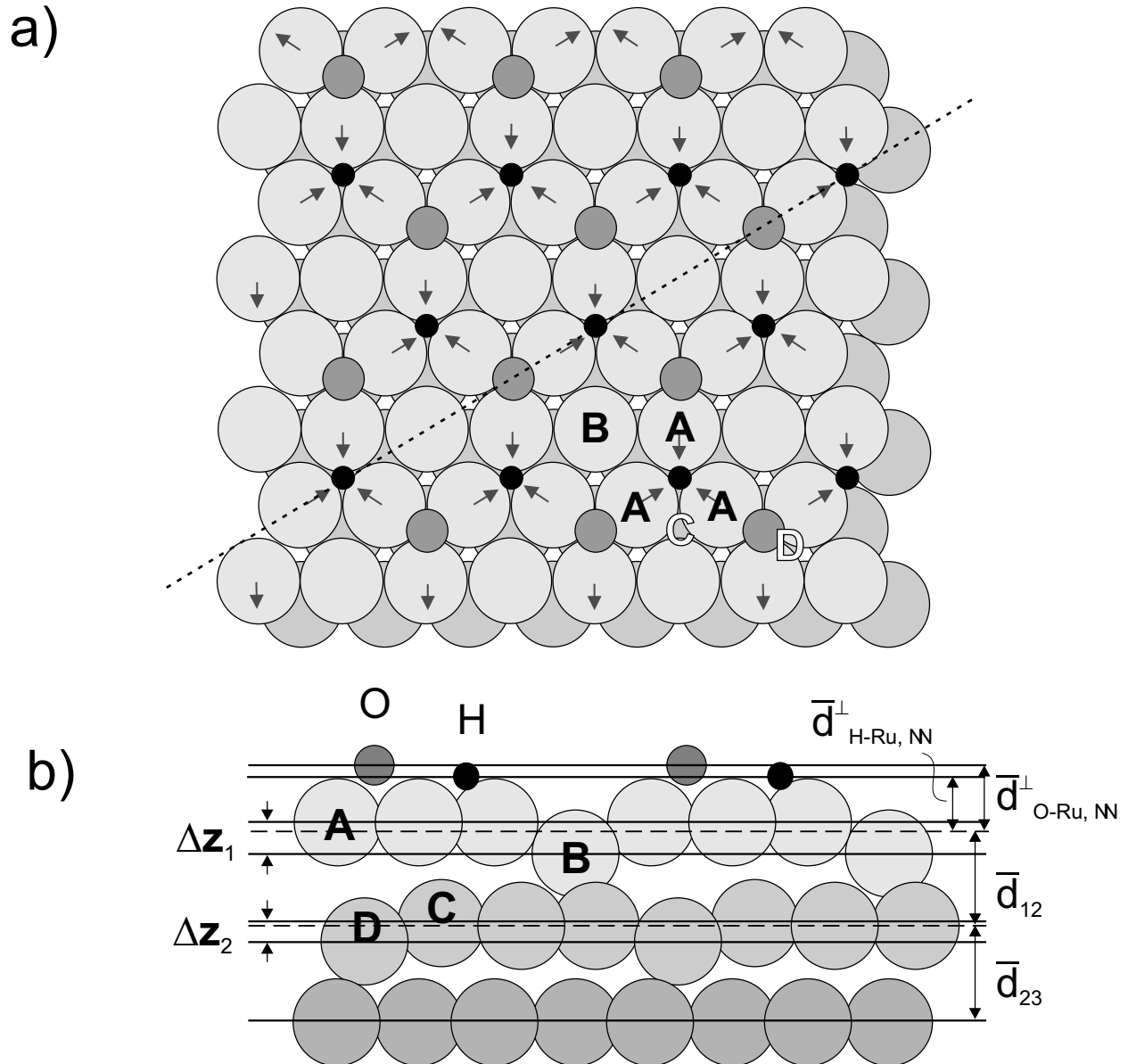


Abbildung 4.36: Adsorptionsgeometrie der (2×2) -(H+O)-Struktur. Die Aufsicht a) zeigt die Anordnung der Adatome (dunkelgrau gefüllte Kreise = Sauerstoff, schwarz gefüllte Kreise = Wasserstoff) und die durch Pfeile gekennzeichneten lateralen Verschiebungen des Rutheniums. Die Seitenansicht b) bildet einen Schnitt entlang der gepunkteten Linie in a) ab um das "buckling" mit Hilfe der Höhenunterschiede von A zu B, C zu D zu verdeutlichen und die verschiedenen vertikalen Abstände, die zur Charakterisierung der Adsorptionsgeometrie dienen, zu erklären.

Aufgrund des "bucklings" werden die gemittelten Werte für die vertikalen Strukturpa-

parameter, die in der Teilabbildung 4.36 b) mit $\bar{d}_{\text{H-Ru}}^\perp$, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^\perp$, \bar{d}_{12} oder \bar{d}_{23} bezeichnet sind, errechnet. Der vertikale Abstand des Wasserstoffs zur gemittelten Rutheniumoberfläche, $\bar{d}_{\text{H-Ru}}^\perp$, beträgt 1.05 Å. Der vertikale Abstand zu seinen nächsten Nachbarn, den mit A bezeichneten Rutheniumatomen, ist mit $\bar{d}_{\text{H-Ru,NN}}^\perp = 1.03$ Å etwas geringer. Dies ergibt eine Wasserstoffbindungslänge von 1.83 Å für die (2×2)-(H+O)-Schicht. Für den Sauerstoff beträgt der vertikale Abstand zur gemittelten Rutheniumoberfläche, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^\perp$, 1.21 Å, der zu seinen nächsten Nachbarn, $\bar{d}_{\text{O-Ru,NN}}^\perp$, 1.19 Å. Damit errechnet sich für die (2×2)-(H+O)-Schicht eine Sauerstoffbindungslänge von 2.00 Å, wie er bereits auch für die vier bekannten Sauerstoffüberstrukturen und die im vorherigen Kapitel beschriebenen (H+O)-Koadsorbatstruktur ermittelt wurde. Als gemittelter Lagenabstand zwischen der ersten und der zweiten Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , ergibt sich ein Wert von 2.10 Å. Für den Abstand zwischen der zweiten und der dritten Rutheniumlage, \bar{d}_{23} , der Wert von 2.14 Å.

Damit haben sich die beiden Lagenabstände im Vergleich zur (2×2)-(3H+O)-Schicht, aus der die (2×2)-(H+O)-Schicht durch Wegheizen eines Teils der Wasserstoffbedeckung hervorgegangen ist, verändert: Der Abstand \bar{d}_{12} hat sich von 2.14 Å auf 2.10 Å verringert und beinahe an den Wert von 2.09 Å der reinen oder mit (2×2)-O bedeckten Oberfläche angepaßt. Die Aufweitung des obersten Lagenabstands durch die Adsorption von 0.75 ML Wasserstoff in der auf der (2×2)-O-Schicht geht bei der (2×2)-(H+O)-Struktur fast wieder auf den Ausgangswert zurück. Dies entspricht einer Verringerung des obersten Lagenabstands um 1.9 % im Vergleich zur (2×2)-(3H+O)-Schicht. Der Vergleich sowohl zur reinen Rutheniumoberfläche als auch zur mit (2×2)-O bedeckten Oberfläche zeigt eine Aufweitung des ersten Lagenabstands, \bar{d}_{12} , um 0.5 %. Derselbe Trend wie bei \bar{d}_{12} zeichnet sich für den Abstand zwischen zweiter und dritter Lage, \bar{d}_{23} , ab. Die leichte Kontraktion des Abstands in der (2×2)-(3H+O)-Schicht von 2.12 Å gleicht sich in der (2×2)-(H+O)-Struktur wieder dem Wert von 2.14 Å an, wie er für die (2×2)-O-Schicht, für die reine Rutheniumoberfläche und auch als "bulk"-Wert errechnet wurde. Relativ ist das eine Vergrößerung um 0.9 % im Vergleich zur (2×2)-(3H+O)-Schicht. In Tabelle 4.21 sind die Lagenabstände der (2×2)-(H+O)-Schicht und ihre relative Veränderung zur (2×2)-(3H+O)-, bzw. zur reinen oder mit 0.25 ML Sauerstoff belegten Rutheniumoberfläche zusammengefaßt.

Um die Signifikanz dieser oben gezeigten Strukturdaten der (2×2)-(H+O)-Schicht nachzuweisen, werden die Vertrauenskurven der Parameter nach der Prozedur von [70] erstellt. Abbildung 4.37 zeigt die Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors R_p von lateralen bzw. vertikalen Auslenkungen der Adatome und der Rutheniumatome der oberen zwei Lagen aus der

	Lagenabstand [\AA]	Veränderung zur mit (2×2)-(3H+O)-Schicht [%]	Veränderung zur reinen bzw. mit (2×2)-O-Schicht [%]
\bar{d}_{12}	2.10	- 1.9	+ 0.5
\bar{d}_{23}	2.14	+ 0.9	0

Tabelle 4.21: Zusammenfassung der Rutheniumlagenabstände in der (2×2)-(H+O)-Struktur, \bar{d}_{12} und \bar{d}_{23} , und ihre relative Änderung im Vergleich zur mit einer (2×2)-(3H+O)-Schicht bedeckten oder zur reinen Rutheniumoberfläche, bzw. der mit einer (2×2)-O-Schicht belegten Oberfläche in %.

in der Strukturanalyse gewonnenen "best fit"-Position. Teilabbildung 4.37 a) beschreibt die Veränderung des Pendry-R-Faktors bei vertikalen Auslenkungen der Wasserstoffatome, laterale Auslenkungen sind aus Symmetriegründen nicht möglich. Die horizontale gepunktete Linie zeigt die Grenze der Positionsunsicherheit nach dem RR-Faktor an. Für den Wasserstoff verläuft die Vertrauenskurve nicht parabelförmig, besitzt aber nur ein Minimum. Somit ist die Wasserstoffposition eindeutig bestimmbar. Die Position ist für Auslenkungen zur Rutheniumoberfläche hin genauer bestimmbarer als für Auslenkungen von der Oberfläche weg. Als Positionsunsicherheit nach Pendry [70] wird der Wert von 0.15 \AA für die dem Substrat abgewandte Seite ermittelt, die Positionsunsicherheit zum Substrat hin ist mit 0.075 \AA nur halb so groß (siehe auch Tabelle 4.22). Wie schon in der (2×2)-(3H+O)-Schicht beobachtet verändert sich der Pendry-R-Faktor für die Wasserstoffposition im Vergleich zu denen der anderen Atome weitaus langsamer (Gründe siehe Kapitel 4.2.1). Für den Sauerstoff (Teilabbildung 4.37 b)) ist die Position weit genauer bestimmbarer. Auch hier treten aus Symmetriegründen nur vertikale Auslenkungen aus der "best fit"-Position auf. Es wird ein Wert von $\pm 0.02 \text{ \AA}$ als Positionsunsicherheit ermittelt (Tabelle 4.22). Die Teilabbildungen 4.37 c) und d) beschreiben die R_p -Abhängigkeiten der Rutheniumatome der ersten bzw. der zweiten Lage. Für das in Abbildung 4.36 mit A bezeichnete Atom beträgt die Positionsunsicherheit sowohl lateral als auch vertikal $\pm 0.02 \text{ \AA}$. Für Atom B sind aus Symmetriegründen nur vertikale Auslenkungen zugelassen. Hier beträgt die Unsicherheit $\pm 0.015 \text{ \AA}$. Dasselbe gilt auch für das mit D bezeichnete Atom der zweiten Rutheniumlage. Für das mit C bezeichnete Atom liegt die Positionsunsicherheit sowohl für laterale als auch für vertikale Auslenkungen bei $\pm 0.02 \text{ \AA}$.

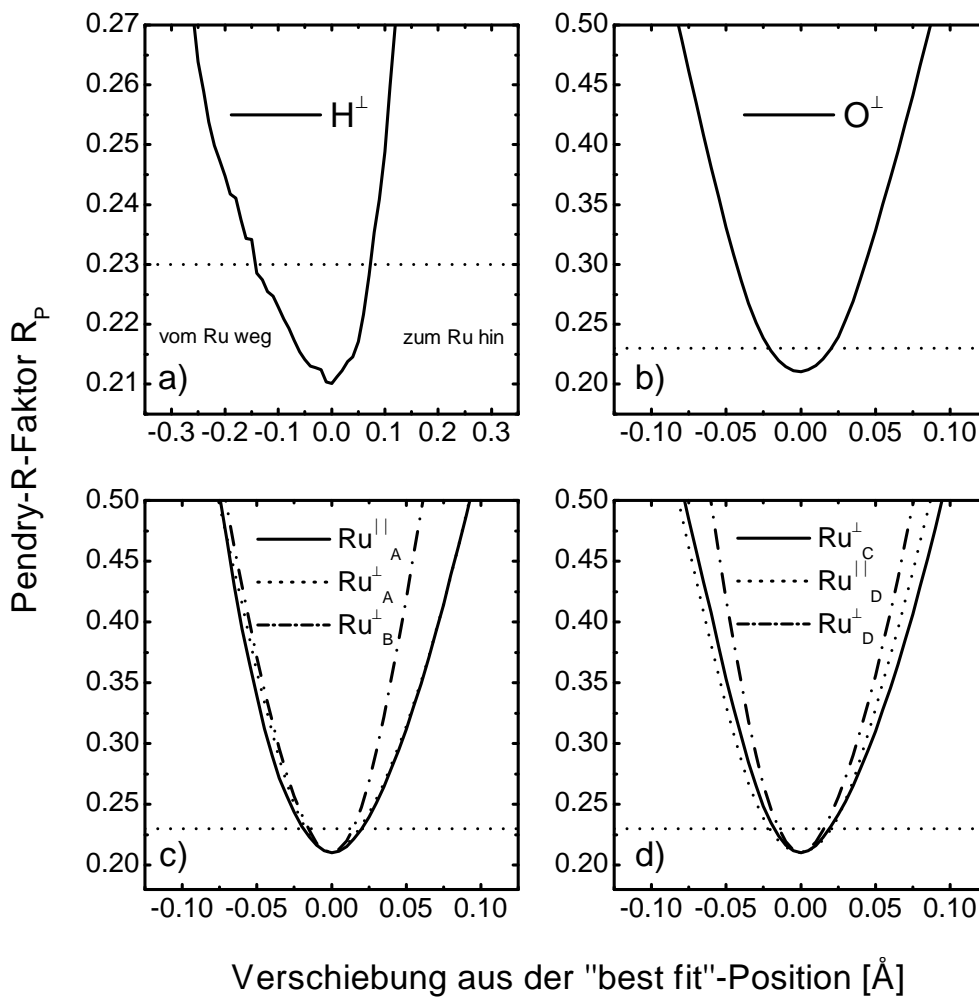


Abbildung 4.37: Vertrauenskurven der Atomkoordinaten in der (H+O)-(2×2)-Struktur auf Ru(001): a) Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors von vertikalen Verschiebungen des Wasserstoffatoms a) und des Sauerstoffatoms b) aus der berechneten optimalen Position. Die Vertrauenskurven der Rutheniumatome sowohl für laterale als auch vertikale Verschiebungen zeigen die Teilabbildungen c) für die erste Lage und d) für die zweite. Die gepunkteten, horizontalen Linien in den einzelnen Abbildungen geben die Grenze der Positionsunsicherheit nach dem RR-Faktor [70] an.

Für den vertikalen Abstand des Wasserstoffs zur obersten gemittelten Rutheniumlage, \bar{d}_{H-Ru}^\perp , ergibt sich somit der Wert von $(1.05 + 0.15 / - 0.075)$ Å, zu den nächsten Nachbarn im Ruthenium, $d_{H-Ru,NN}^\perp$, den mit A bezeichneten Atomen, der Wert von $(1.03 + 0.15 / -$

	Unsicherheit der vertikalen Position [Å]	Unsicherheit der lateralen Position [Å]
Sauerstoff	± 0.02	-
Wasserstoff	$+ 0.15 / - 0.075$	-
Ruthenium, 1. Lage, Atom A	± 0.02	± 0.02
Ruthenium, 1.Lage, Atom B	± 0.015	-
Ruthenium, 2. Lage, Atom C	± 0.02	± 0.02
Ruthenium, 2. Lage, Atom D	± 0.015	-

Tabelle 4.22: Unsicherheiten der vertikalen und lateralen Sauerstoff-, Wasserstoff- und Rutheniumpositionen in der (2×2) -(H+O)-Struktur. Die zwei Werte für die vertikalen Positionsunsicherheiten des Wasserstoffs entstehen durch die asymmetrische Form der Vertrauenskurve. Die Position ist zum Substrat hin genauer bestimmbarer. Die Positionsunsicherheiten wurden nach dem RR-Faktor [70] aus den Vertrauenskurven in Abbildung 4.37 ermittelt.

0.075) Å. Als Wasserstoffbindungslänge errechnet man damit den Wert von $(1.83 + 0.13 / - 0.07)$ Å. Da lediglich vertikale Verschiebungen und keine lateralen auftreten können, fällt die Unsicherheit dieses Abstands geringer aus als bei der (2×2) -(3H+O)-Struktur, denn die Empfindlichkeit der Strukturanalyse bei LEED-Messungen mit senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls ist auf vertikale Positionen größer als auf laterale. Der vertikale Abstand des Sauerstoffs zur Rutheniumoberfläche, $\bar{d}_{\text{O-Ru}}^{\perp}$, beträgt (1.21 ± 0.02) Å, zu seinen nächsten Nachbarn im Ruthenium, $d_{\text{O-Ru,NN}}^{\perp}$, (1.19 ± 0.02) Å. Die Sauerstoffbindungslänge errechnet sich zu (2.00 ± 0.03) Å. In Tabelle 4.23 sind die wichtigsten Abstandparameter der Adsorbate noch einmal zusammengefaßt.

	$\bar{d}_{\text{Adatom-Ru}}^{\perp}$ [Å]	$d_{\text{Adatom-Ru,NN}}^{\perp}$ [Å]	Bindungslänge [Å]
Wasserstoff	$1.05 + 0.15 / - 0.075$	$1.03 + 0.15 / - 0.075$	$1.83 + 0.13 / - 0.07$
Sauerstoff	1.21 ± 0.02	1.19 ± 0.02	2.00 ± 0.03

Tabelle 4.23: Die wichtigsten Geometrieparameter der Adsorbatatome in der (2×2) -(H+O)-Struktur mit ihren Unsicherheiten: der vertikale Abstand des Adatoms zur gemittelten ersten Rutheniumlage, $\bar{d}_{\text{Adatom-Ru}}^{\perp}$, der vertikale Abstand des Adatoms zu seinen nächsten Nachbarn im Ruthenium, $\bar{d}_{\text{Adatom-Ru,NN}}^{\perp}$, und seine Bindungslänge.

Diskussion

Für die (2×2)-(H+O)-Struktur liegt es nahe, ihre Geometrie mit der der (2×2)-(3H+O)-Schicht und auch der (2×2)-O-Schicht zu vergleichen und zu sehen, ob sie in den Einzelergebnissen zwischen den Werten der beiden Schichten liegt. In allen drei Schichten wird ein seitlich und aufwärts gerichtetes Ausweichen der an den Sauerstoff bindenden, in den Abbildungen 4.26, 4.30 und 4.36 mit A bezeichneten, Atome beobachtet. Diese lateralen Verschiebungen der Rutheniumatome der ersten Lage der (2×2)-(H+O)-Schicht liegen mit 0.05 Å zwischen denen der (2×2)-O- mit $\Delta l_{(2\times 2)-O} = 0.09 \text{ \AA}$ und der (2×2)-(3H+O)-Schicht mit $\Delta l_{(2\times 2)-(3H+O)} = 0.04 \text{ \AA}$ bei jeweils 0.02 Å pessimistischer Positionsunsicherheitsabschätzung. Hier scheint allein die Bindung des einen Wasserstoffatoms pro Einheitszelle auf dem fcc-Platz zwischen den mit A bezeichneten Atomen die lateralen Relaxationsmöglichkeiten der Substratoberfläche zu behindern. Das ausgeprägte "buckling" der (2×2)-O-Struktur, welches für die erste Substratlage $\Delta z_1 = 0.07 \text{ \AA}$ und für die zweite $\Delta z_2 = 0.08 \text{ \AA}$ beträgt, findet sich auch für die (2×2)-(H+O)-Schicht mit den Werten 0.10 Å in der ersten und 0.05 Å in der zweiten Lage bei jeweils 0.02 Å pessimistischer Unsicherheit. Die dichte (2×2)-(3H+O)-Struktur weist mit 0.07 Å für die erste Lage bzw. 0.03 Å für die zweite ein geringeres "buckling" auf (siehe auch Tabelle 4.24 als Vergleich zwischen den drei oben genannten Strukturen und der (1×1)-H-Schicht). Ebenso wie in der (2×2)-O- und der (2×2)-(3H+O)-Schicht liegen in der (2×2)-(H+O)-Struktur die drei an den Sauerstoff bindenden, mit A bezeichneten Rutheniumatome der ersten Lage oberhalb des Atoms B, welches keine Adsorbatbindung oder im Fall der (2×2)-(3H+O)-Struktur lediglich die Bindung an Wasserstoffatome besitzt. In der zweiten Lage befinden sich die drei Rutheniumatome ohne darüberliegendem Adatom (Atome C) oberhalb des mit D bezeichneten Atom unter dem Sauerstoff. Dieses Verhalten zeigte sich bereits sowohl in der (2×2)-O- als auch in der (2×2)-(3H+O)-Struktur und gibt auch hier die durch die Bindung des elektronegativen Adsorbats Sauerstoff lokal geschwächte Bindung der ersten an die zweite Rutheniumlage wieder (siehe auch Diskussion vorangegangener Kapitel). Insgesamt zeigt der Vergleich der drei Strukturen, daß die zunehmende Bedeckung der Oberfläche die Fähigkeit zur Relaxation vor allem in der zweiten Substratlage verringert. Der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Rutheniumlage, \bar{d}_{12} , welcher die globale Ladungsverteilung spiegelt, liegt zwischen den beiden Vergleichswerten, aber im Rahmen der Positionsunsicherheiten nahe dem der (2×2)-O-Struktur. Zwischen zweiter und dritter Lage ändert sich der Lagenabstand im Rahmen der Positionsunsicherheiten durch die Adsorption

der beiden unterschiedlichen Wasserstoffbedeckungen auf der (2×2) -O-Schicht nicht. Relativ zur (2×2) - $(3\text{H}+\text{O})$ -Struktur tritt eine in der pessimistischen Unsicherheitsabschätzung nach [70] nicht signifikante Abstandsvergrößerung auf. Nur unter Vorbehalt, daß der RR-Faktor als zu pessimistische Grenze angesehen wird, kann diese Abstandsvergrößerung als real betrachtet werden. Der vertikale Abstand zwischen dem Sauerstoff und seinen nächsten Nachbarn in der Rutheniumoberfläche, $\bar{d}_{\text{O-Ru,NN}}^\perp$, bleibt durch die Wasserstoffadsorption im Rahmen der Positionsunsicherheiten unverändert bei 1.18 Å bzw. 1.19 Å. Dies zeigt sich auch in der Bindungslänge des Sauerstoffs von ca. 2.00 Å für alle drei hier vergleichend betrachteten Strukturen. Der vertikale Abstand des Wasserstoffs zu seinen nächsten Nachbarn im Ruthenium, $\bar{d}_{\text{H-Ru,NN}}^\perp$, scheint eine Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung zu zeigen, die aber bei Betrachtung der vertikalen Positionsunsicherheiten von ca. 0.15 Å nicht signifikant ist. Ein derartiges Verhalten wäre allerdings in Übereinstimmung mit den Messungen und zugehörigen Rechnungen von ungeordneten Wasserstoffschichten in einem Bedeckungsbereich zwischen 0.1 ML und 1 ML Wasserstoff auf Ruthenium [127], in welchen eine stetige Zunahme dieses Abstands festgestellt wurde. Mit der Zunahme des vertikalen Wasserstoff-Ruthenium-Abstands ging in [127] auch eine Zunahme der Wasserstoffbindungslänge von 1.78 Å im niedrigsten Bedeckungsbereich und 1.92 Å bei 1 ML Wasserstoff einher. Zu diesen Werten paßt die hier gemessene Wasserstoffbindungslänge von 1.83 Å für eine Wasserstoffbedeckung von 0.25 ML sehr gut.

Ein Vergleich mit reinen Wasserstoffschichten auf Ruthenium, wie sie die LEED-Strukturanalyse der (2×1) -H- [78] [126] oder die VLEED-Untersuchung der (1×1) -H-Struktur [124] und der ungeordneten Schichten bei Wasserstoffbedeckungen zwischen 0.1 ML und 1 ML [127] darstellen, zeigte sowohl Übereinstimmungen wie auch Diskrepanzen, deren vermutliche Ursachen bereits in der Diskussion zu Kapitel 4.2.1 diskutiert wurde. Der gravierendste Punkt ist wohl der im Vergleich mit der hier vorgenommenen Strukturanalyse geringe Datensatz, der den damals gemachten Rechnungen zugrundeliegt. Darum sollte den Unterschieden zu den damals gewonnenen Daten keine allzu großes Gewicht gegeben werden.

Ähnlichkeit zeigt der Vergleich der (2×2) - $(\text{H}+\text{O})$ -Struktur mit der (1×1) -H-Struktur sowohl im vertikalen Wasserstoff-Ruthenium-Abstand $\bar{d}_{\text{H-Ru}}^\perp = 1.05$ Å zu dem Wert von 1.10 Å der (1×1) -H-Struktur. Die Wasserstoff-Bindungslänge dort von 1.91 Å ähnelt dem hier gefundenen Wert von 1.83 Å der (2×2) - $(\text{H}+\text{O})$ -Struktur. Gleich ist bei beiden der Adsorptionsplatz des Wasserstoffs, der fcc-Platz. In den ungeordneten Schichten zwischen 0.1 ML und 1 ML Wasserstoffbedeckung [127] stiegen die vertikalen Wasserstoff-Ruthenium-Abstände

von 0.87 Å bei 0.1 ML Wasserstoffbedeckung bis zu 1.10 Å bei 1 ML Wasserstoff an. Diese Beobachtung paßt gut zu dem hier gefundenen Wert von 1.05 Å, der ebenfalls unter dem der (2×2)-(3H+O)-Schicht von 1.08 Å liegt, da hier ja die Wasserstoffbedeckung im Vergleich höher liegt. Auch die gefundenen Wasserstoffbindungsängen der ungeordneten Schichten steigen mit der Wasserstoffbedeckung von 1.78 Å bei 0.1 ML Wasserstoff auf 1.91 Å bei 1 ML Wasserstoff an. Wie schon in Kapitel 4.2.1 beschrieben liegen der vertikale Wasserstoff-Ruthenium-Abstand und die Wasserstoffbindungsänge der (2×1)-H-Struktur [78] [126] weit abseits der oben genannten Vergleichswerte der hier untersuchten Schicht und [124] [127], mit 1.32 Å für $\bar{d}_{\text{H-Ru}}^{\perp}$ und einer mittleren Wasserstoffbindungsänge von 2.09 Å. Aufgrund der genannten Einschränkungen dieser alten Arbeiten soll diese Diskrepanz hier nicht weiter stören.

	\bar{d}_{12} [Å]	\bar{d}_{23} [Å]	Δz_1 [Å]	Δz_2 [Å]	$d_{\text{O-Ru,NN}}^{\perp}$ [Å]	$d_{\text{H-Ru,NN}}^{\perp}$ [Å]
(2×2)-O [103]	2.09	2.14	0.07	0.08	1.18	-
(2×2)-(H+O)	2.10	2.14	0.10	0.05	1.19	1.03
(2×2)-(3H+O)	2.14	2.12	0.07	0.03	1.19	1.06
(1×1)-H [124]	2.11	2.14	-	-	-	1.10
(1×1)-H [78]	2.13	2.14	-	-	-	1.35

Tabelle 4.24: Vergleich der Geometrieparameter der Adsorbat- und Koadsorbatsschichten mit Wasserstoff und Sauerstoff: Verglichen werden die Lagenabstände \bar{d}_{12} und \bar{d}_{23} , das "buckling" der beiden oberen Rutheniumlagen, Δz_1 und Δz_2 , sowie die vertikalen Abstände der Adsorbate zu seinen nächsten Nachbarn im Ruthenium, $d_{\text{Atom-Ru,NN}}^{\perp}$, jeweils für die (2×2)-O- [103], der (1×1)-H [124] und der beiden (2×2)-(H+O)-Koadsorbat-Strukturen.

In Tabelle 4.24 sind wichtige Geometrieparameter der Adsorbat- und Koadsorbatsschichten (2×2)-O [103], (2×2)-(H+O), (2×2)-(3H+O)- und der (1×1)-H-Struktur [124] gegenübergestellt. Verglichen werden hier die Lagenabstände zwischen erster und zweiter Substratlage, \bar{d}_{12} und \bar{d}_{23} , das "buckling" der obersten zwei Substratlagen, Δz_1 und Δz_2 , und die vertikalen Abstände der Adsorbate zu seinen nächsten Nachbarn im Substrat, $d_{\text{O-Ru,NN}}^{\perp}$ und $d_{\text{H-Ru,NN}}^{\perp}$. Der Vergleich des Rutheniumlagenabstands zwischen erster und zweiter Lage, \bar{d}_{12} , scheint nur bei den Koadsorbatsschichten ein Anwachsen mit steigender Wasserstoffbedeckung beginnend bei der (2×2)-O-Schicht bis zur (2×2)-(3H+O)-Schicht zu zeigen. Die dichteste Schicht, die (1×1)-H-Struktur, paßt in dieses Bild wieder nicht herein. Dies

kann zum einen an den dort fehlenden lateralen Verschiebungen der Oberflächenatome und dem nicht vorhandenen "buckling", das gerade in den Vergleichsstrukturen (2×2) -O und (2×2) -(H+O) sehr ausgeprägt ist, liegen. Zum anderen muß eine Ursache sicher auch in den zwei unterschiedlichen Adsorbaten gesucht werden. Bereits im vorigen Kapitel wurde auf die Diskrepanz zwischen der minimalen Austrittsarbeitsänderung bei der Adsorption von 1 ML Wasserstoff auf der Rutheniumoberfläche und der dabei stattfindenden Expansion des obersten Lagenabstands um 0.05 \AA hingewiesen. Eine zum Vergleich vorgenommene LEED-Messung der ungeordneten Wasserstoffschicht bei einer Monolage Bedeckung und bei 170 K Proben temperatur [78] ergab für diesen Lagenabstand \bar{d}_{12} den Wert von 2.13 \AA . Dieser Wert setzt sich zusammen aus der Mittelung der Berechnung von \bar{d}_{12} unter Berücksichtigung des Wasserstoffs, welches zu 2.12 \AA Abstand führt, und dem Wert unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome, welches einen Lagenabstand von 2.14 \AA ergab. Im Nachhinein lassen sich diese Diskrepanzen der Ergebnisse schlecht beurteilen, sodaß sie hier unkommentiert gegenübergestellt werden müssen. Tabelle 4.24 zeigt, daß der Lagenabstand zwischen zweiter und dritter Substratlage, \bar{d}_{23} , im Rahmen der Positionsunsicherheiten unverändert bleibt. Sowohl die (2×2) -O-Schicht als auch die beiden Koadsorbatschichten mit Wasserstoff weisen eine ausgeprägtes "buckling" auf. Bei der Sättigungsbedeckung von 1 ML Wasserstoff, der (1×1) -H-Struktur, welche eine gleichmäßige Adsorbatverteilung auf der Oberfläche darstellt, ist kein derartiges "buckling" möglich. Der Vergleich mit dem Wert der (2×2) -O-Struktur zeigt, daß der vertikale Abstand des Sauerstoffs zum Ruthenium, $d_{\text{O-Ru,NN}}^\perp$, durch die Bindung von 0.75 ML bzw. 0.25 ML Wasserstoff auf der Oberfläche unverändert bleibt. Der vertikale Abstand des Wasserstoffs zur Rutheniumoberfläche, $d_{\text{H-Ru,NN}}^\perp$, scheint sich mit steigender Wasserstoffbedeckung von der (2×2) -(H+O)-Struktur bis hin zur (1×1) -H-Struktur leicht zu vergrößern. Aufgrund der großen Unsicherheit der Wasserstoffposition nach dem RR-Faktor ist dieses Anwachsen des Abstands mit der Wasserstoffbedeckung aber nicht signifikant.

Wie bereits bei der (2×2) -(3H+O)-Struktur ist auch hier zu betonen, daß der Adsorptionsplatz des Wasserstoffs in der Strukturanalyse eindeutig bestimmbar war. Schon in der Grobraasterung ließen sich allein anhand des Pendry-R-Faktors alle anderen denkbaren Modellstrukturen eindeutig ausschließen. Die resultierende Geometrie der (2×2) -(H+O)-Struktur mit der Bestimmung des Wasserstoffadsorptionsplatzes war nicht von der Wahl geeigneter Nichtgeometrieparameter abhängig. Einzig die Anordnung der Atome führte zum R-Faktor-Minimum. Für alle Bedeckungen zwischen 0.1 ML und 1 ML wurde eine energetisch eindeutige Bevorzugung der fcc-Plätze durch den Wasserstoff auf der reinen Rutheniumober-

fläche, also mit freier Platzauswahl, beobachtet [127] [124] [78]. Die hier untersuchte (2×2)-(H+O)-Schicht zeigt, daß auch für ein Wasserstoffatom pro (2×2)-Einheitszelle die Besetzung der fcc-Plätze noch energetisch günstiger ist, da genügend freie Plätze zur Verfügung stehen. Erst in der (2×2)-(3H+O)-Schicht wird ein Platzwechsel zu hcp-Plätzen beobachtet. Hier ist der Energiegewinn aufgrund der Möglichkeit drei Wasserstoffatome pro (2×2)-Einheitszelle unterzubringen größer als der Energieverlust, der mit der Besetzung der für den Wasserstoff ungünstigeren hcp-Plätze einhergeht. Bezeichnend ist auch, daß es keine Koadsorbatschicht mit zwei Wasserstoffatomen pro Einheitszelle gibt. Hierbei wäre eine Unterbringung auf fcc-Plätzen schlecht möglich (zu geringer Abstand zum Sauerstoff), und die Adsorption der zwei Wasserstoffatome auf hcp-Plätzen bringt im Vergleich zum Energieverlust aufgrund der Adsorptionsplätze wohl zu wenig Energiegewinn. Der Vergleich von jeweils drei IV-Kurven der (2×2)-(H+O)-Struktur mit denen der (2×2)-(3H+O)- und der (2×2)-O-Struktur in Abbildung 4.38 soll die experimentellen Unterschiede zwischen den drei Strukturen aufzeigen. Die Kurven der (2×2)-(H+O)-Schicht sind schwarz, die der (2×2)-(3H+O)-Schicht dunkelgrau und die der (2×2)-O-Schicht hellgrau dargestellt. Die Intensitäten sind keine Absolutwerte. Zur Verdeutlichung der Unterschiede wurden die drei IV-Kurven desselben Reflexes in vertikaler Richtung (Intensitäten) zueinander verschoben. Die einzelnen Reflexe sind in den drei Teilabbildungen bezeichnet. Die Pfeile kennzeichnen beispielsweise die Unterschiede der IV-Kurven durch die unterschiedlichen Wasserstoffbedeckungen. Als rechnerisches Maß für die Unterschiede der drei Strukturen wurden jeweils die drei IV-Kurven einer Ordnung paarweise verglichen. Die zugehörigen Pendry-R-Faktoren zeigen, daß trotz optischer Ähnlichkeit der IV-Kurven merkliche Unterschiede durch die Auswirkung der Adsorption unterschiedlicher Mengen Wasserstoff auf die Grundstruktur, (2×2)-O, bestehen.

Dieser Teil der Arbeit zeigte, daß es trotz der sichtlich geringen Unterschiede zwischen den jeweiligen IV-Kurven in beiden Fällen der Wasserstoffkoadsorbatschichten möglich war, den Adsorptionsplatz des Wasserstoffs eindeutig zu bestimmen und daraus sämtliche Geometrieparameter wie vertikale Abstände, Bindungslängen und Lagenabstände zu errechnen.

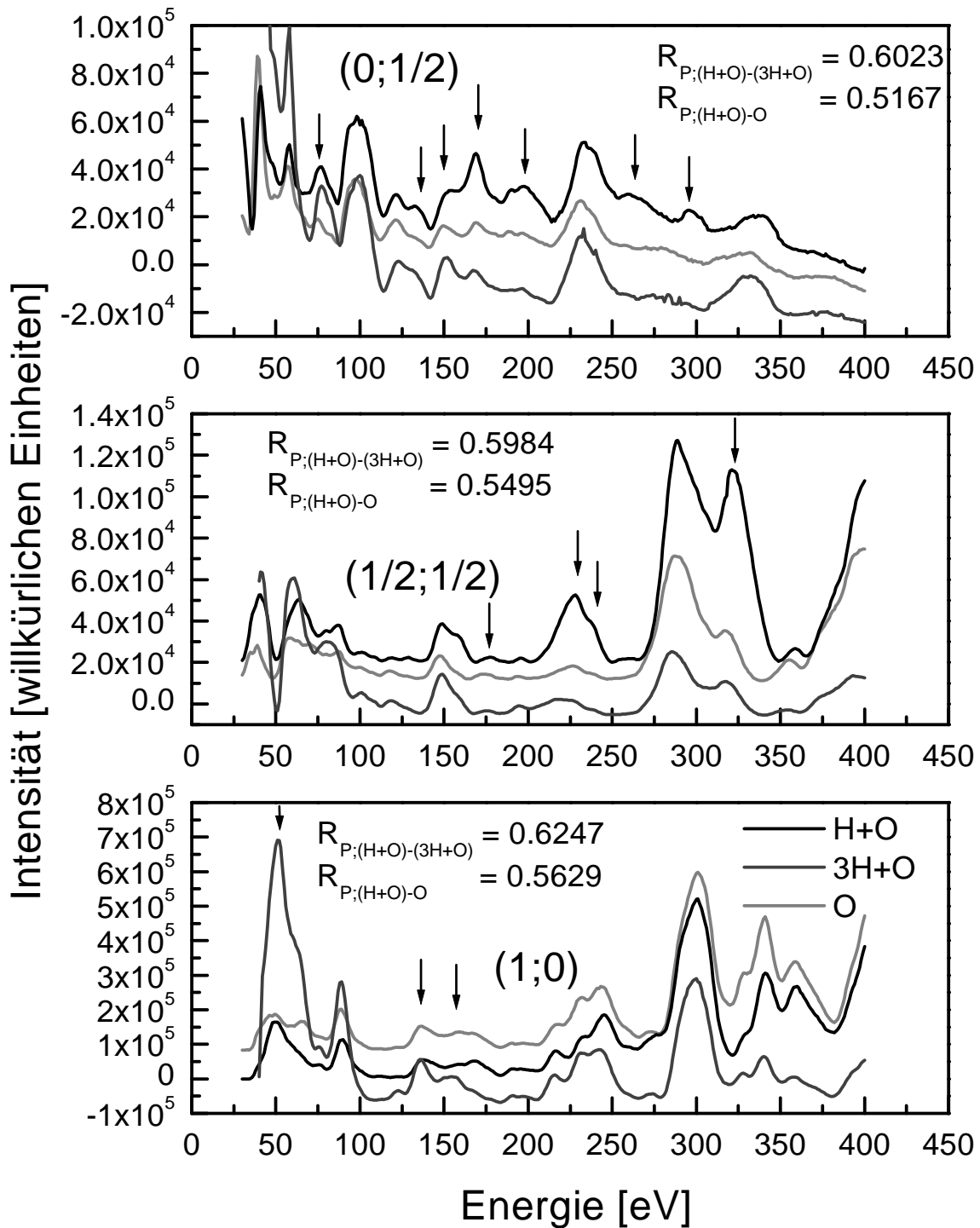


Abbildung 4.38: Vergleich dreier IV-Kurven der (2×2) -(H+O)-Struktur (schwarz) mit den zugehörigen der (2×2) -(3H+O)- (grau) und der (2×2) -O-Struktur (grau gestrichelt). Die IV-Kurven sind nur in einzelnen Maxima und Schultern verschieden, doch genügt dies zur Positionsbestimmung des Wasserstoffs durch die Strukturanalyse. Die Pendry-R-Faktoren des Vergleichs zwischen jeweils zweier IV-Kurven einer Ordnung zeigen die doch merklichen Unterschiede der drei Strukturen.

4.3 Wechselwirkung von Oberflächenspannungen mit der Adsorption von Gasen

Der Abbau der Oberflächenspannungen wird in Modellen zu gitterdynamischen Rechnungen als treibende Kraft für die Rekonstruktion sowohl reiner [149] als auch adsorbatbedeckter [150] Oberflächen angesehen. Der enge Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Rekonstruktion wird auch experimentell gefunden. Die vorhergehenden Kapitel dieser Arbeit zeigten die Veränderungen in der Oberflächengeometrie des Substrats, die durch die Adsorption von Atomen hervorgerufen werden. (Eine Übersicht über zahlreiche Adsorbatstrukturen auf Ruthenium bietet [113]). Diese Rekonstruktionen der Oberfläche, die Lagenabstände, das "buckling" der oberen Substratlagen sowie die lateralen Verschiebungen darin, können z.B., wie es hier geschehen ist, mittels LEED bestimmt werden. Die Adsorption von Adatomen an die Oberfläche verändert die Bindungen zwischen den Substratatomen der Oberfläche. Mehrere Substratlagen tief verschieben sich die Atompositionen entsprechend der veränderten Umgebung. Die Adsorption des Gases verursacht neben der Rekonstruktion auch einen lateralen Druck oder eine Zugspannung in der Oberfläche. Derartige adsorptionsbedingte Oberflächenspannungen können an dünnen Kristallen (ca. 0.3 mm) gemessen werden [151], die von einer Seite inert gegen Adsorption sind. Die einseitige Gasadsorption verursacht aufgrund der durch das Adsorbat hervorgerufenen Oberflächenspannung eine Krümmung des gesamten Kristallplättchens. Diese Krümmung kann optisch [152] [153] oder kapazitiv [151] [154] gemessen werden. In Umkehrung dieser Methode kann auch durch das Anlegen einer mechanischen Krümmung die Auswirkung von Gitterverspannungen auf das Adsorptionsverhalten untersucht werden. Dies birgt die Gefahr Gitterfehler zu erzeugen, gerade wenn die Krümmung stark genug sein soll um meßbare Effekte hervorzubringen. Ansonsten läßt sich auch mit pseudomorph aufgewachsenen Schichten verschiedener Metalle mit unterschiedlicher Gitterkonstante wahlweise ein gedehntes oder komprimiertes Oberflächengitter erzeugen [155]. Auch an Stufen ist die Gitterkonstante lokal verändert, da hier den Kantentomen ein Teil der Bindungspartner fehlen, die bei Oberflächenatomen inmitten der Terrasse vorhanden sind. Hier kommt aber hinzu, daß nicht nur die Geometrie gegenüber der ebenen Terrasse geändert ist, sondern auch die elektronische Situation sich von der auf der Terrasse unterscheidet. Effekte lassen sich also nicht eindeutig der geänderten Geometrie zuordnen.

Theoretisch wird erwartet, daß die Umverteilung von Elektronen durch die Adsorbatbindung die Gitterkonstante an der Oberfläche verändert. In der hier vorliegenden Arbeit wurde

dieser Sachverhalt umgekehrt: Es wurde eine Dehnung bzw. eine Kompression in der Oberfläche hervorgerufen, darauf Gas adsorbiert und untersucht, wie das Adsorptionsverhalten auf die Änderung des Oberflächengitter des Substrats reagiert [156].

Erzeugung eines partiell veränderten Oberflächengitters

Die oben erwähnte Dehnung oder Kompression des Oberflächengitters wird hier nicht wie in den bereits erwähnten Experimenten [151] [152] und [153] über einen großen Teil der Probe ausgeübt, sondern beschränkt sich auf lokal begrenzte Bereiche, die gleichzeitig mit der ebenen, unveränderten Terrasse als Referenz mittels STM untersucht werden können. Diese lokalen, gedehnten bzw. komprimierten Bereiche werden bei Raumtemperatur durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 1000 eV erzeugt. Für eine Dauer von 20 min beträgt dabei die Stromdichte ca. $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Zum Ausheilen der Sputterschäden wird die Probe bei ca. 1000 K getempert. Dabei gelangt aber das Argongas aus dem Kristallinneren nicht vollständig nach außen, sondern sammelt sich in Hohlräumen (= "Argon-Blasen") einige Atomlagen unter der Oberfläche [157] [158] [159]. Mit Rastertunnelmikroskopie wurde dies auch für Aluminium(111) [160] untersucht. Da Aluminium ein vergleichsweise weiches Material ist, können sich die Atome am Rand der Argonblasen gegeneinander verschieben, sodaß sich oberhalb der Argonblase an der Kristalloberfläche eine Insel von einer Atomlage Höhe erhebt. Der Druck innerhalb der Blase kann so durch die Volumenvergrößerung kompensiert werden und es tritt kaum eine Verspannung der Oberfläche auf. Die hier vorgestellten Messungen an dem harten und somit kaum komprimierbaren Rutheniumkristall zeigen, daß der Druck dieses "subsurface"-Argon zu einer ausgedehnten Auswölbung der Kristalloberfläche führt. Es entsteht dort lokal ein Bereich mit Gitterdehnung und -kompression wie in Abbildung 4.39 schematisch dargestellt. Oberhalb der Blase entsteht ein im Vergleich zur ebenen Terrasse aufgedehntes Oberflächengitter, während in der radialen Randzone der Auswölbung dieses Oberflächengitter lateral gestaucht ist.

Die STM-Messungen an einer derart präparierten Rutheniumoberfläche zeigen Terrassen mit näherungsweise kreisförmigen leichten Erhebungen, die ca. 50 - 150 Å im Durchmesser und ca. 1 - 3 Å Höhe in der Mitte des aufgewölbten Bereichs aufweisen. Es treten keine Stufen am Rand dieser Auswölbungen der Oberfläche auf. Die Anzahl und Größenverteilung der Blasen ist abhängig von der Temperatur und Dauer des Temperns der Probe. Das STM-Bild in Abbildung 4.40 a) zeigt beispielhaft einen großräumigen Ausschnitt der Probenoberfläche ($1400 \text{ Å} \times 1400 \text{ Å}$) mit vielen Erhebungen durch die darunterliegenden Argonblasen. Die

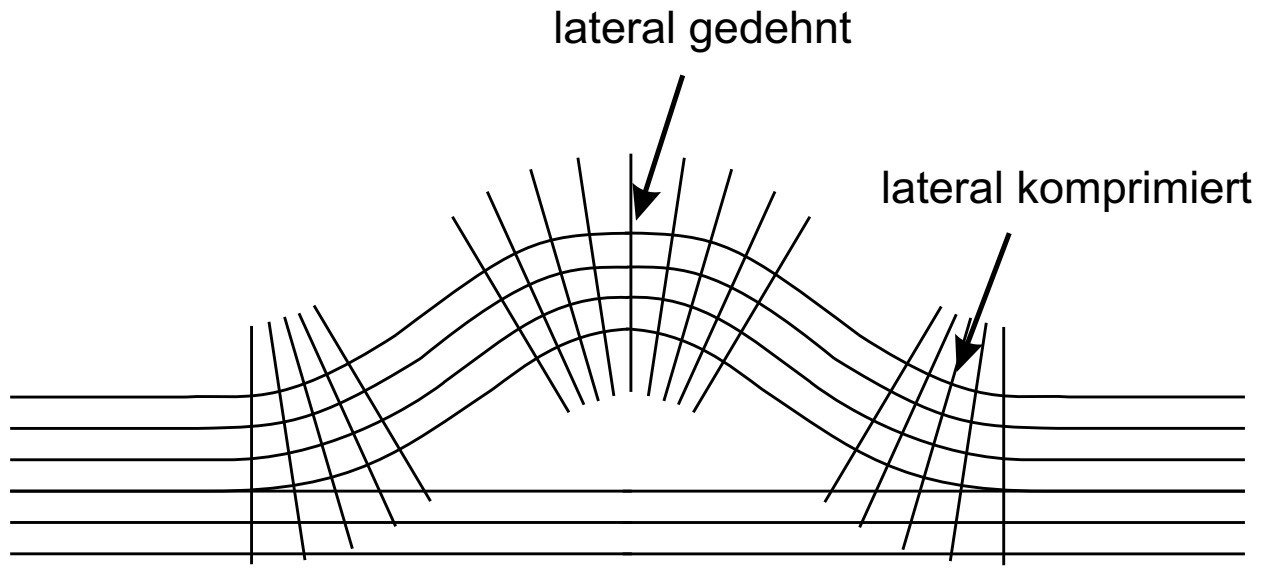


Abbildung 4.39: Schema der lokalen Gitterverzerrungen in einem Schnitt durch subsurface-Argon-Blasen. Mehrere Lagen des Kristalls wölben sich oberhalb der Blasen nach außen, sodaß die Oberfläche direkt über den Argon-Blasen lateral gedehnt und in einem kreisförmigen Bereich um die Blasen lateral komprimiert ist.

Durchmesser der Blasen variieren hier zwischen 40 \AA und 120 \AA . Monoatomare Stufen, vorzugsweise entlang einer der Kristallhauptachsen, trennen die einzelnen Terrassen. Die Kurve in b) entspricht dem Schnitt durch die Oberfläche entlang der in a) gestrichelten Linie. Sie soll den Höhenverlauf der einzelnen Terrassen erläutern, die in diesem Bild nicht parallel zur Bildebene verlaufen, sondern, um einen optimalen Kontrast über das gesamte Bild zu erzeugen, schräg zur Bildebene angeordnet sind. Abbildung 4.40 c) zeigt das Profil einer Erhebung oberhalb der Argonblase. Die durchgezogene Linie in Teil a) der Abbildung deutet den Verlauf dieses Schnittes durch die Probenoberfläche an.

Da Ruthenium kaum komprimierbar ist, kann man von der Größe der Erhebungen auf die Größe der Blasen rückschließen. Die durchschnittliche Dehnung des Oberflächengitters oberhalb der Blase beträgt unter der Annahme einer gleichförmigen Dehnung von einer Ru-Lage oberhalb der Argonblase nur 0.2% , sodaß man sie mit atomarer Auflösung im STM nicht messen kann. Eine Dehnung von nur 0.005 \AA pro Oberflächenatom ist klein gegenüber dem Fehler der Abstandsmessung mittels STM. Wenn man davon ausgeht, daß der "Deckel", ähnlich wie beim Aluminium, ca. 20 \AA dick ist [160], ergibt sich eine Dehnung von ca. 2 bis 3% in der Mitte der Auswölbung oberhalb der Blasen. Daß der "Deckel"

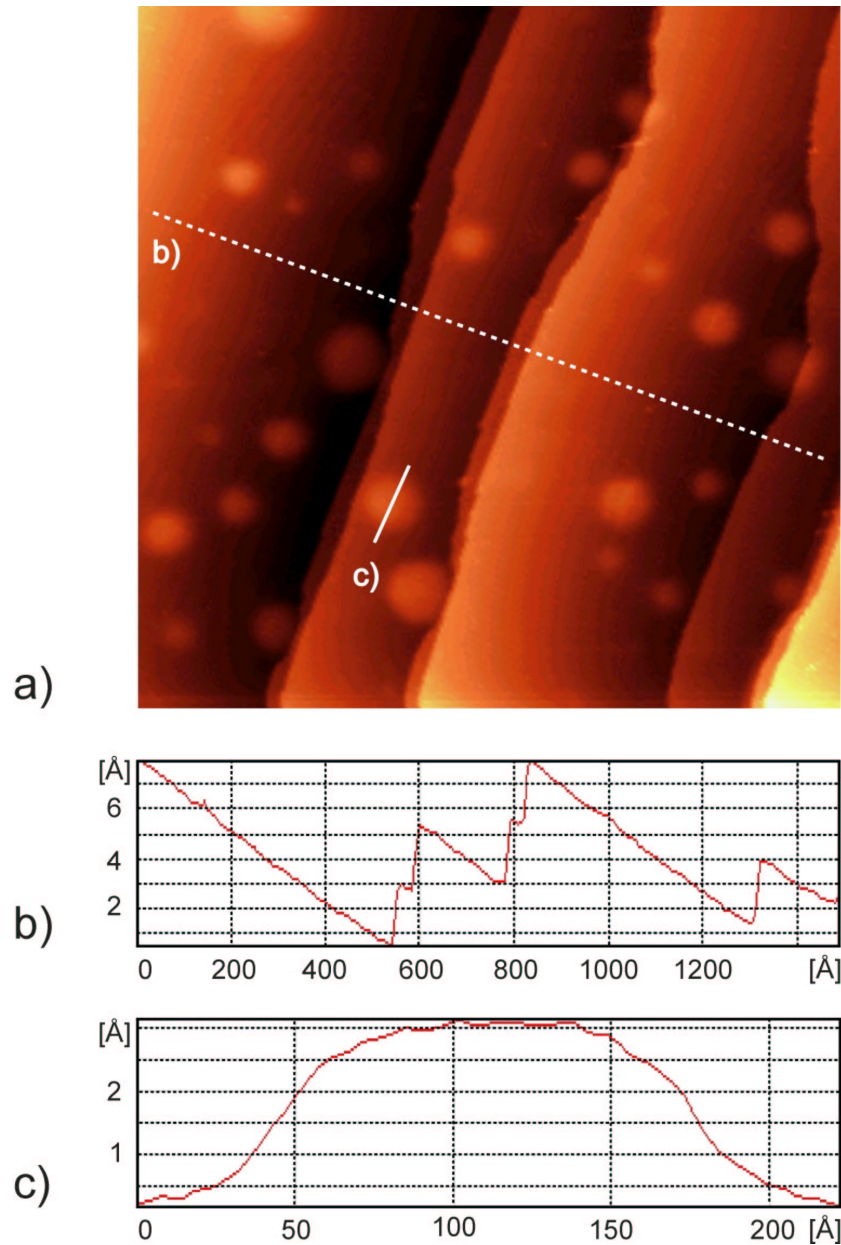


Abbildung 4.40: a) Großräumiges Bild ($1400 \text{ \AA} \times 1400 \text{ \AA}$) der Rutheniumoberfläche mit zahlreichen Auswölbungen, hervorgerufen durch "subsurface"-Argonblasen. b) zeigt einen Schnitt durch die Oberfläche entlang der gestrichelten Linie in a) um den Terrassenverlauf zu erläutern. Um einen guten Kontrast über dem gesamten Bildausschnitt zu ermöglichen, sind die Terrassen schräg zur Bildebene angeordnet. c) gibt einen Schnitt durch die Probenoberfläche am Ort einer Argonblase wieder. In a) ist dieser Schnitt durch eine durchgezogene Linie gekennzeichnet.

mehrere Atomlagen Ruthenium umfassen muß, zeigt die Tatsache, daß zwei Argonblasen übereinander beobachtet wurden. In Abbildung 4.41 a) sieht man z.B., daß sich eine kleine Argonblase mit dem Durchmesser von ca. 30 Å mit einer größeren mit einem Durchmesser von ca. 80 Å überlagert. Dies führt zu einer zusätzlichen Erhebung von ca. 1 Å auf der maximalen Erhebung von ca. 1.5 Å durch die große Blase, wie es die zwei Profile durch die Probenoberfläche in Abbildung 4.41 b) im Vergleich beweisen. Daß diese zwei Erhebungen durch die übereinanderliegenden Blasen noch getrennt voneinander sichtbar sind, deutet auf einen relativ dünnen "Blasendeckel" hin. Wieviele Atomlagen die "Deckel" über den Argonblasen genau umfassen ist für die hier beobachteten Effekte unwichtig. Wichtig ist einzig die Tatsache, daß es im Zentrum oberhalb einer Argonblase lokal Bereiche mit größerer lateraler Gitterkonstante und am Rand zum Ausgleich komprimierte Bereiche gibt. Eventuell auftretende Scherungen zum Ausgleich der Oberflächenverspannung haben ebenfalls keine Auswirkungen auf die getroffenen Schlußfolgerungen.

STM-Untersuchungen mit Sauerstoff am lokal veränderten Oberflächengitter

Vorteil des an Argonblasen lokal veränderten Oberflächengitters ist das Nebeneinander von gedehntem, bzw. komprimiertem Gitter, sowie zum Vergleich die unveränderte, ebene Oberfläche auf der restlichen Terrasse mit ihrer großen Anzahl an alternativen, normalen Adsorptionsplätzen. Genutzt wurde dies für eine Reihe von Adsorptionsuntersuchungen mit atomarem Sauerstoff auf Ru(001). Da die Sauerstoffadsorption auf der Rutheniumoberfläche für einen dichtgepackten Kristall ungewöhnlich große Rekonstruktionen hervorruft, ist die Verwendung dieses Testgases hier ideal. Hinzu kommt die bei Raumtemperatur vorhandene große Mobilität der Sauerstoffatome auf der Kristalloberfläche, die eine Gleichgewichtsverteilung der Adatome garantiert. Die hier in den Abbildungen 4.42 bis 4.49 vorgestellten STM-Bilder mit atomarer Auflösung wurden exemplarisch für die verschiedenen Sauerstoffbedeckungen im Bereich $0 < \Theta_o < 1$ ML ausgewählt. Daß hier vorwiegend kleine Blasendeckel mit einer Größe von ca. 30 - 50 Å abgebildet werden, widerspricht nicht der oben beschriebenen Größenangabe von etwa 50 - 150 Å im Durchmesser. Die Auswahl der Bilder ist durch die für die Argumentation erforderliche atomare Auflösung beschränkt auf kleine Argonblasen. Bilder großer Blasen bei atomarer Auflösung liefern keine ausreichend große Referenzfläche auf der umgebenden Terrasse. Bilden sie umgekehrt die Blasen mit Umgebung ab, haben sie keine atomare Auflösung.

Die Abbildung 4.42 zeigt einen Ausschnitt der Probe bei einer geringen Sauerstoffbe-

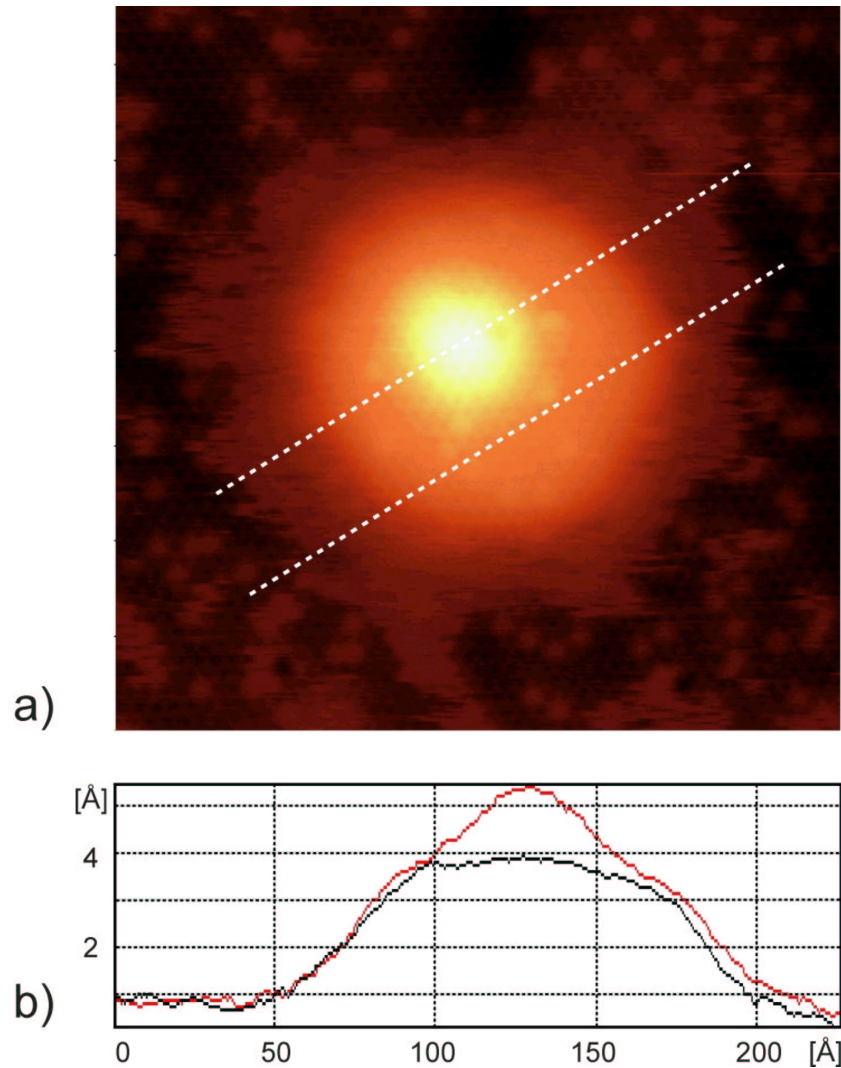


Abbildung 4.41: a) Bild der Rutheniumoberfläche ($250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$) mit den Auswölbungen durch zwei verschieden große sich überlagernde "subsurface"-Argonblasen. b) zeigt zwei Schnitte durch die Oberfläche entlang der Linien in a) durch die Probenoberfläche am Ort der Argonblase. Ein Schnitt zeigt die Erhebung durch die große, tiefer liegende Blase, der zweite die zusätzliche Erhebung auf der ersten durch die kleine, oberhalb befindliche Blase.

deckung von ca. 0.02 ML. Der Sauerstoff wird dunkel gegenüber der Rutheniumoberfläche abgebildet. Die dunklen Streifen auf der ebenen Terrasse entsprechen diffundierenden Sauerstoffatomen. Da die Oberfläche reihenweise abgerastert wird, entsteht ein Strich, wenn sich das Atom für mindestens die Zeit, die für die Abrasterung des Atomdurchmessers (ca. 3 \AA) benötigt wird, an einem Platz befindet. (Die unregelmäßig verteilten, kleinen, hellen Flecken sind Verunreinigungen der Oberfläche oder Defekten zuzuordnen.) In Bildmitte befindet sich

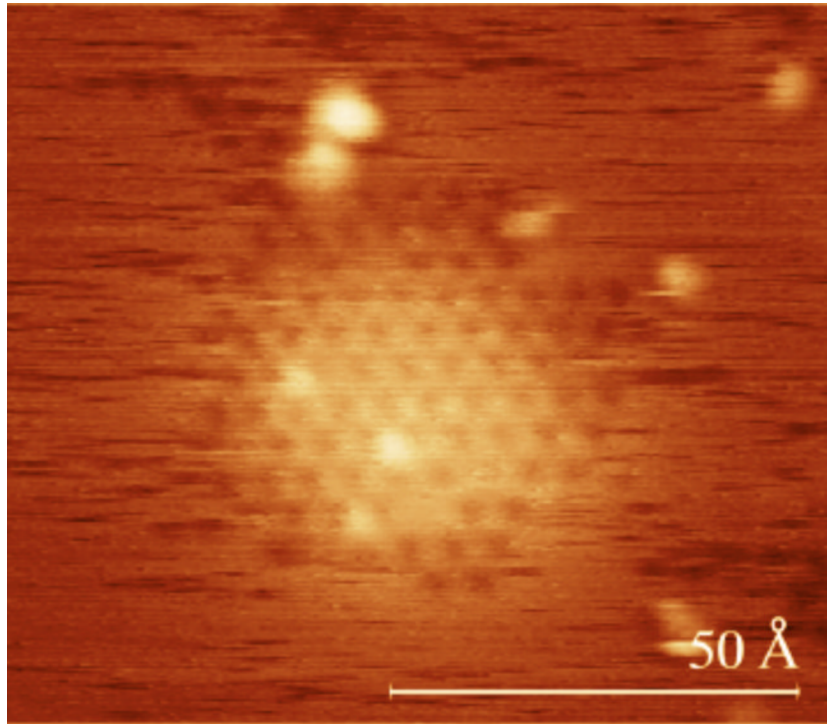


Abbildung 4.42: STM-Bild einer Argonblase bei der Sauerstoffbedeckung von $\Theta_o \approx 0.02$ ML: Der Sauerstoff adsorbiert stabil in (2×2) -Struktur auf dem gedehnten Bereich oberhalb der Blase, während auf der übrigen ebenen Terrasse Diffusion vorherrscht.

die Auswölbung der Kristalloberfläche durch eine darunterbefindliche Argonblase, kenntlich an der hellen Fläche, die auf ein Zurückfahren der STM-Spitze zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist, daß selbst bei der geringen mittleren Sauerstoffbedeckung von $\Theta_o \approx 0.02$ ML und der bei Raumtemperatur dominierenden Diffusion auf der Blase eine mindestens über Stunden stabile Insel mit (2×2) -O-Überstruktur beobachtet wird. (Bei einer Bedeckung von $\Theta_o = 0.25$ ML ordnet sich der Sauerstoff in einer (2×2) -O-Struktur an. Die genaue Geometrie findet sich in [103].) Dies ist lokal eine um mehr als 10 mal größere Sauerstoffbedeckung auf dem gedehnten Bereich als auf dem Rest der Terrasse. Auf jener herrscht Diffusion vor, und es bilden sich nur gelegentlich Inseln von 2 oder 3 Sauerstoffatomen, die schnell wieder zerfallen. Erklärung hierfür kann nur eine bevorzugte Adsorption im Bereich des "Deckels" der Blase sein, da aufgrund der hohen Mobilität des Sauerstoffs die lokal unterschiedlichen Bedeckungen im thermischen Gleichgewicht sind. Der Sauerstoff wird auf dem gedehnten Oberflächengitter stärker gebunden als auf der übrigen Terrasse.

Steigt die mittlere Sauerstoffbedeckung auf ca. 0.2 ML (Abbildung 4.43), wird immer

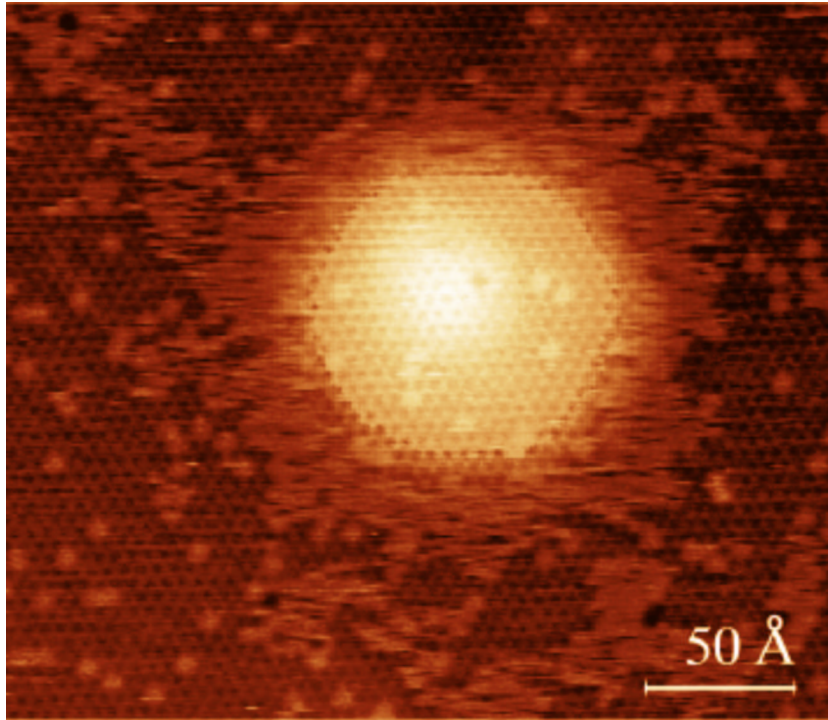


Abbildung 4.43: STM-Bild einer Argonblase bei der Sauerstoffbedeckung von $\Theta_{\text{O}} \approx 0.2 \text{ ML}$: Der komprimierte Bereich außen um die Erhebung oberhalb der Argonblase wird bei der Adsorption gemieden, dort bildet sich eine Verarmungszone aus.

noch eine ungleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs beobachtet. Die Schicht nähert sich aber allgemein der gesättigten (2×2) -O-Überstruktur bei 0.25 ML. Auf der ebenen Terrasse bilden sich große Domänen dieser (2×2) -O-Überstruktur, nur wenige Fehlstellen treten innerhalb dieser (2×2) -O-Inseln auf. Die wenigen Domänengrenzen sind unregelmäßig geformt und ändern sich laufend aufgrund der dazwischen diffundierenden Sauerstoffatome, die im Bild als Striche zu erkennen sind. Auf dem "Deckel" der Blase bleibt die Sauerstoffbedeckung unverändert in der (2×2) -O-Überstruktur. Im komprimierten Bereich der Oberfläche um die Erhebung herum findet sich nur wenig diffundierender Sauerstoff. Es bildet sich eine radiale Verarmungszone auf dem komprimierten Gitter mit einer Ausdehnung von ca. 20 \AA , gemessen vom Rand der Erhebung bis zur ebenen, unveränderten Terrasse. Die Ausdehnung variiert mit der Größe der Argonblasen. Die Ränder dieser Verarmungszone sind wegen der Sauerstoffdiffusion ständigen Veränderungen unterworfen. In der Verarmungszone ist die Sauerstoffbedeckung auf ein fünftel im Vergleich zur ebenen Terrasse reduziert. Zu betonen ist, daß diese hier beobachtete, ungleichmäßige Verteilung des Adsorbats **nicht** auf einen Un-

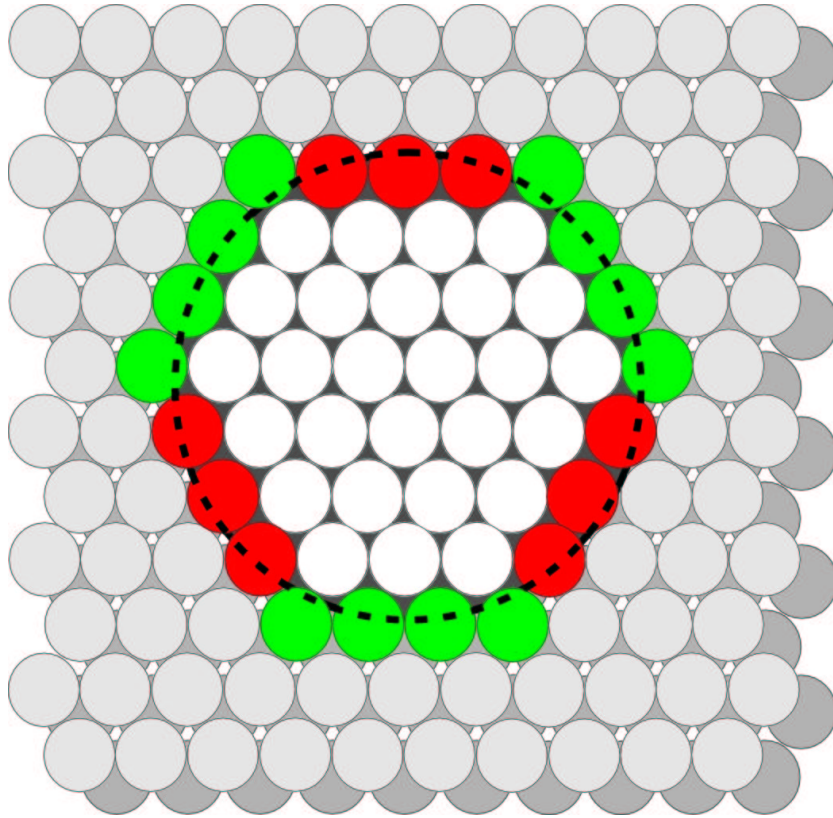


Abbildung 4.44: Skizze zur Entstehung der zwei unterschiedlichen Seitenlängen des Hexagons: In der ersten Lage über der Argonblase unterscheiden sich die Rutheniumatome am Rand der Blase durch die Zahl der Bindungspartner zur tieferen Rutheniumlage. Es stehen entweder ein (rot) oder zwei (grün) Rutheniumatome der unteren Lage zur Bindung zur Verfügung.

gleichgewichtszustand zurückzuführen ist. Diese Verteilung bleibt über mindestens Stunden erhalten. Sehr schön ist auf diesem Bild auch die fast perfekte hexagonale Form der Argonblase zu erkennen. Es treten zwei unterschiedliche Seitenlängen auf, deren Zustandekommen mit Hilfe der Skizze 4.44 erklärt werden soll. Dargestellt ist eine Argonblase über einer Lage Ruthenium. Darauf befindet sich eine weitere Lage Ruthenium. Am Rand der Argonblase unterscheiden sich die Kristallatome der oberen Lage durch die Anzahl der Bindungspartner zur darunterliegenden Rutheniumlage. Eine Sorte bindet wegen der Argonblase anstatt an drei nur an zwei Rutheniumatome der unteren Lage. Diese sind in der Skizze mit grün gefüllten Kreisen dargestellt. Die andere Sorte, in der Skizze durch rot gefüllte Kreise hervorgehoben, kann sogar nur an eines der unteren Lage binden. Das bedeutet, daß die Ränder der Blase äquivalent sind, welche einer Drehung um 120° vom Mittelpunkt der Blase aus

entsprechen. Die Begünstigung eines Types erklärt die zwei unterschiedlichen Seitenlängen des Hexagons.

Bei einer Sauerstoffbedeckung von 0.25 ML ist die gesamte Oberfläche von einer (2×2) -O-Struktur bedeckt (hier nicht dargestellt, STM-Abb. siehe [81]). Auch die Verarmungszone ist, wie die restliche Terrasse, vollständig mit dieser Sauerstoffüberstruktur gefüllt.

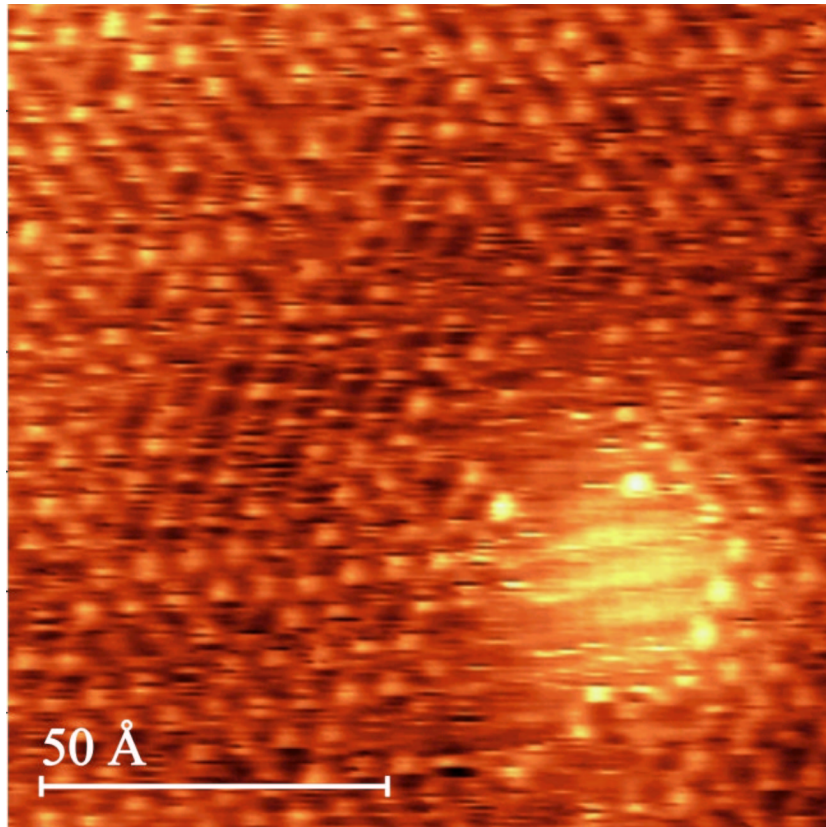


Abbildung 4.45: STM-Bild einer Argonblase bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta_o \approx 0.28$ ML: Die Adsorption des Sauerstoffs, der über die Bedeckung der gesättigten (2×2) -O-Struktur hinausgeht, beginnt auf dem gedehnten Oberflächengitter oberhalb der Blase. Hier bildet sich eine Insel mit (2×1) -O-Struktur aus.

Weiteres Dosieren von Sauerstoff liefert wiederum eine ungleichmäßige Adsorbatverteilung analog zur Bedeckung zwischen 0 ML und 0.25 ML. In Abbildung 4.45 ist die Bedeckung etwas höher als eine gesättigte (2×2) -O-Schicht, sie beträgt etwa 0.28 ML. Der zur (2×2) -O-Schicht zusätzliche Sauerstoff wurde während des Scannens einer Bildreihe dosiert. Aufgrund einer geänderten Spitzenkonfiguration, vermutlich ein Sauerstoffatom der Probe anstatt eines Metallatoms vorne an der Spitze, verläuft der Kontrast umgekehrt und der Sauerstoff

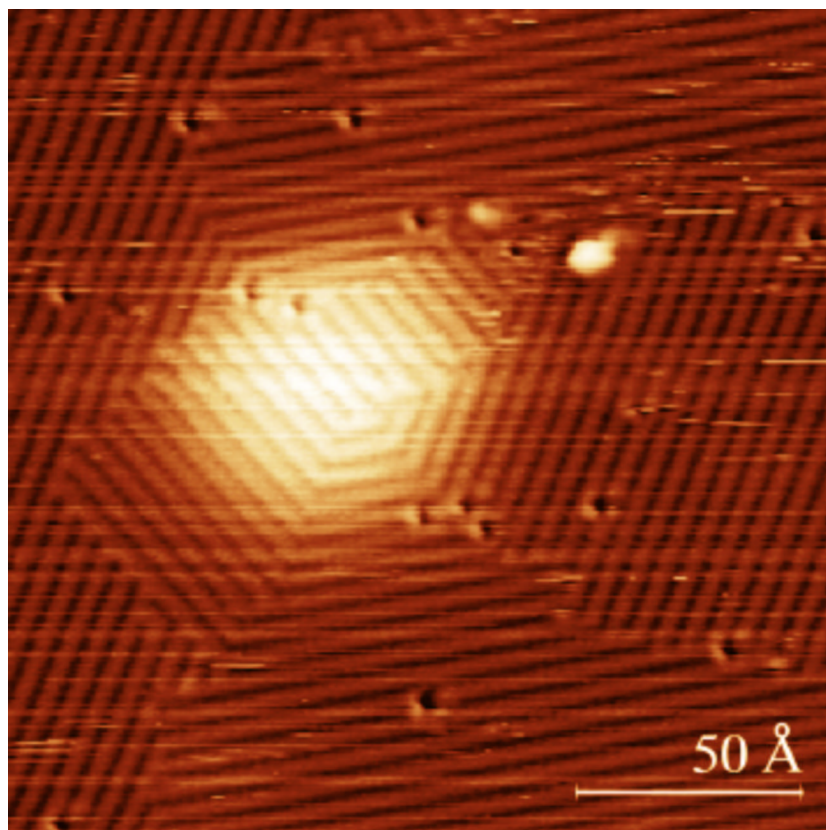


Abbildung 4.46: STM-Bild einer Argonblase bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta_{\text{O}} = 0.5 \text{ ML}$: Im komprimierten Bereich um die Erhebung formiert sich die (2×1) -O-Struktur zu einem Sechseck. So lässt sich der Druck besser kompensieren.

erscheint hier hell und erhaben gegenüber dem Ruthenium. Auf dem gedehnten Bereich des Oberflächengitters beginnt die Bildung einer lokalen, stabilen Insel mit (2×1) -O-Struktur (geometrische Struktur siehe [124], STM-Abbildung siehe Kapitel 4.1.1 und [161]). Dabei bildet der Sauerstoff dichtgepackte Reihen entlang der Kristallhauptachsen. Der Abstand dieser Reihen beträgt $a \cdot \sqrt{3} = 4.7 \text{ \AA}$ mit einer Rutheniumgitterkonstante a von 2.71 \AA . Es können Domänen auftreten, die in 3 verschiedene Richtungen jeweils um 120° zueinander gedreht und möglicherweise noch zusätzlich um $\frac{1}{2} \cdot a \cdot \sqrt{3}$ zueinander versetzt sind. Hier ist oberhalb der Blase eine einzige Domäne der (2×1) -O-Reihenstruktur vorhanden. Auf der restlichen Terrasse ist noch die (2×2) -O-Struktur zu sehen. Sie ist nicht mehr so deutlich wie bei Bedeckungen unter 0.25 ML zu erkennen, da die Anordnung von der Diffusion der zusätzlich zur (2×2) -O-Struktur vorhandenen Sauerstoffatomen gestört wird. Meist ist die Verweildauer auf dem hcp-Platz der (2×2) -Struktur kürzer als die Zeit, die zum Scannen

des gesamten Atoms benötigt wird. Der frei gewordene Platz wird aufgrund der attraktiven Wechselwirkung in dieser Schicht schnell wieder von einem weiteren, nachrückenden Sauerstoffatom besetzt. Dieser Mechanismus entspricht einer Lochdiffusion. Dadurch kommt es zu den dunklen Streifen anstelle des Sauerstoffatoms der (2×2) -O-Struktur.

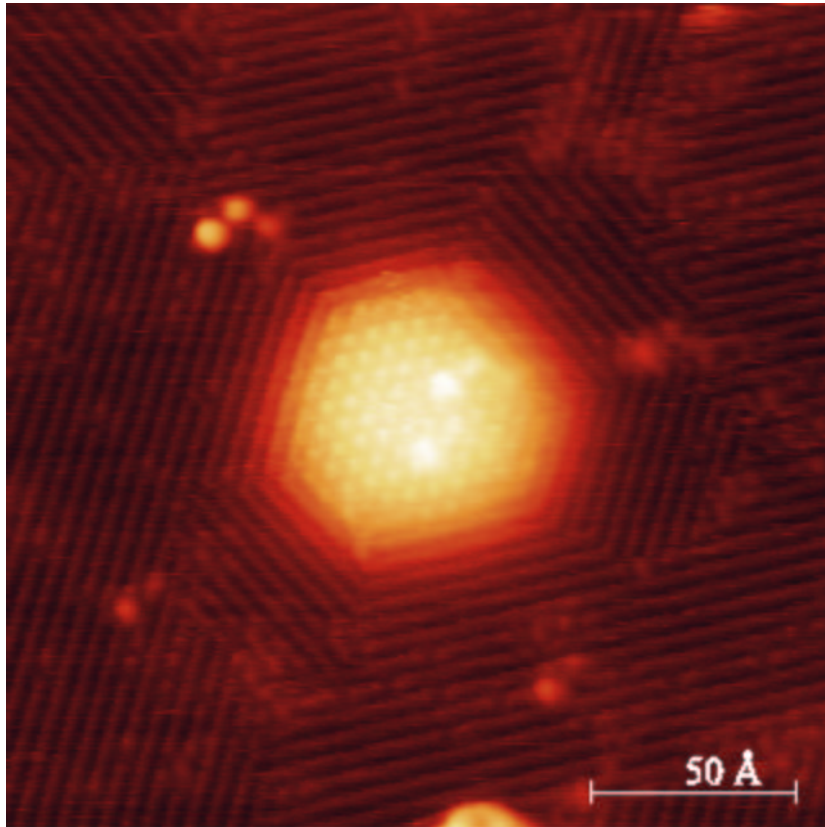


Abbildung 4.47: STM-Bild einer Argonblase bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta_{\text{O}} \approx 0.55$ ML: Oberhalb der Blasen existiert bereits ein Bereich mit lokaler (2×2) -3O-Struktur.

Bei der Sauerstoffbedeckung von 0.5 ML ist die gesamte Oberfläche mit (2×1) -O-Reihen bedeckt. Sie formieren sich im Sechseck außen um die Erhebungen um den "Deckel" der Argonblasen herum (Abbildung 4.46). Die Sauerstoffatome sind hier nicht einzeln atomar aufgelöst, sondern nur die dichtgepackten Reihen im Abstand von 4.7 \AA). Anders als die (2×2) -O-Struktur ist die (2×1) -O-Reihenstruktur nicht isotrop. Die repulsive Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen in den dichtgepackten Reihen führt zu einem anisotropen Druck innerhalb der (2×1) -Schicht. Durch die hier beobachtete Anordnung zu einem Sechseck kann die radial verlaufende Stauchung des Oberflächengitters im Bereich um die

”Blasendeckel” am besten kompensiert werden, da dies quer zu den dichtgepackten (2×1) -Reihen besser möglich ist als entlang der Reihen. Diese sechseckförmige Umrandung der Blasendeckel besitzt eine Ausdehnung von mindestens 25 \AA um den ”Deckel”. Sie wird auch dann beobachtet, wenn sich die Blase innerhalb einer einzigen großen (2×1) -Domäne befindet. Die Anzahl der Reihen dieser Umrandung variiert ständig, da sich aufgrund der auch im Gleichgewichtszustand auftretenden Diffusion einzelner Atome an den Domänengrenzen diese laufend verschieben können.

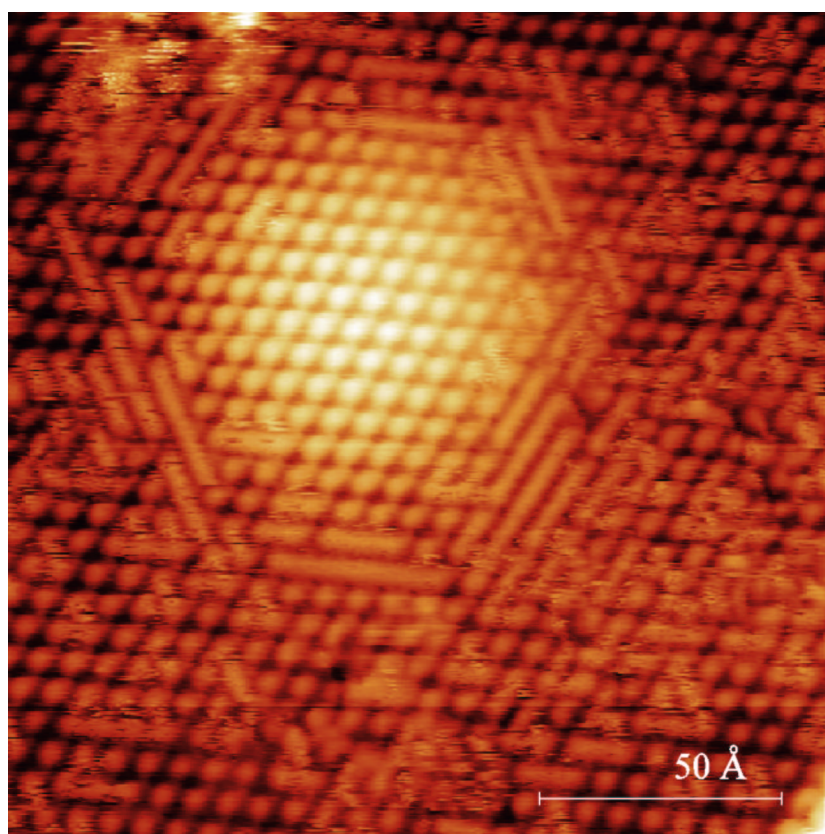


Abbildung 4.48: STM-Bild einer Argonblase bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta_{\text{O}} \approx 0.72 \text{ ML}$: Der komprimierte Bereich rund um die Erhebung oberhalb der Blase wird zuletzt besetzt. Hier befinden sich noch (2×1) -O-Reihen, während die übrige Oberfläche bereits mit der (2×2) -3O-Struktur belegt ist.

Steigert man die Sauerstoffbedeckung weiter, so füllt sich die Oberfläche wieder, beginnend im gedehnten Bereich oberhalb der Blasen. Hier entsteht lokal eine Insel mit (2×2) -3O-Struktur ([108], [162] und siehe Kapitel 4.1.1), während auf der restlichen Terrasse der Sauerstoff noch in (2×1) -Reihen angeordnet ist (Abbildung 4.47). Die einzelnen Sauerstoff-

atome der (2×2) -3O-Struktur sind nicht atomar aufgelöst zu erkennen, deutlich ist aber die in Kapitel 4.1.1 beschriebene (2×2) -Lochstruktur zu sehen (helle Punkte in einer (2×2) -Anordnung an Stelle der zu einer vollen Monolage fehlenden Atome). Im komprimierten Bereich bleibt die Sechseckformation der (2×1) -Reihen erhalten.

Bei einer Bedeckung von 0.72 ML zeigt sich in Abbildung 4.48 analog zu Abbildung 4.43 wieder eine Verarmungszone. Hier sind im komprimierten Bereich rund um den "Deckel" der Argonblase noch zum Sechseck angeordnete (2×1) -O-Reihen vorhanden, während auf der übrigen Oberfläche die (2×2) -3O-Struktur fast vollständig ist. Nur einzelne Sauerstoffstellen sind an der schnellen Diffusion zwischen den drei für sie möglichen Plätzen [109] zu erkennen.

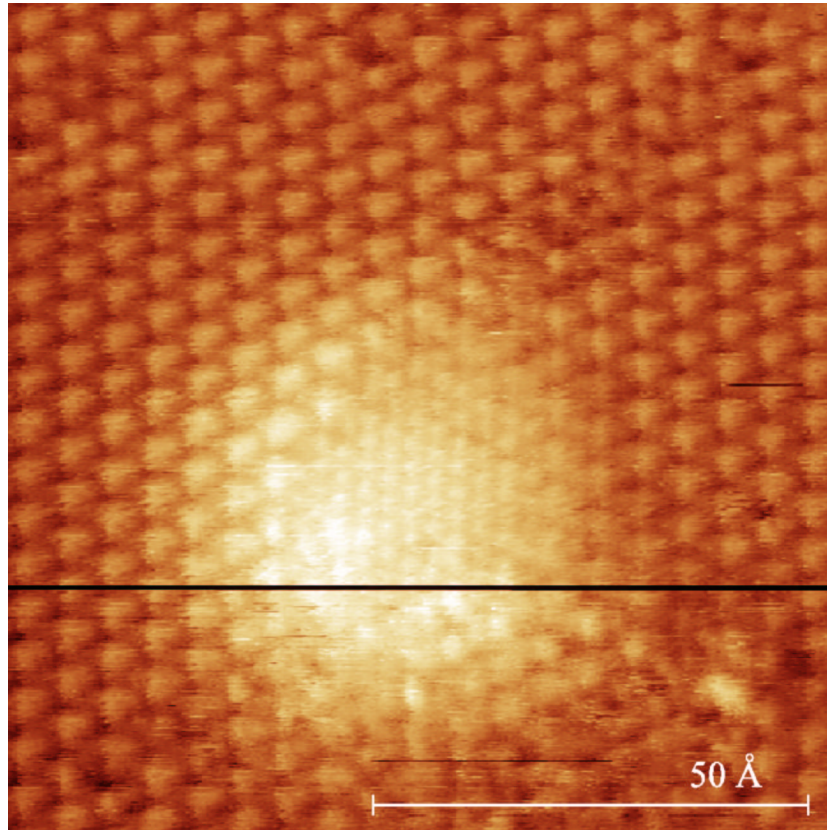


Abbildung 4.49: STM-Bild einer Argonblase bei einer Sauerstoffbedeckung von $\Theta_{\text{O}} \approx 0.78$ ML: Der gedehnte Bereich wird wieder zuerst besetzt. Hier wird lokal bereits eine (1×1) -O-Struktur beobachtet.

Weiteres Dosieren bis zu 0.75 ML Sauerstoff füllt die Oberfläche wieder vollständig mit der gesättigten (2×2) -3O-Struktur [163] aus (hier nicht dargestellt, STM-Bild der (2×2) -

Lochstruktur siehe Kapitel 4.1.1). Es lässt sich kein Unterschied in der Bedeckung der einzelnen Bereichen der Oberfläche mehr erkennen.

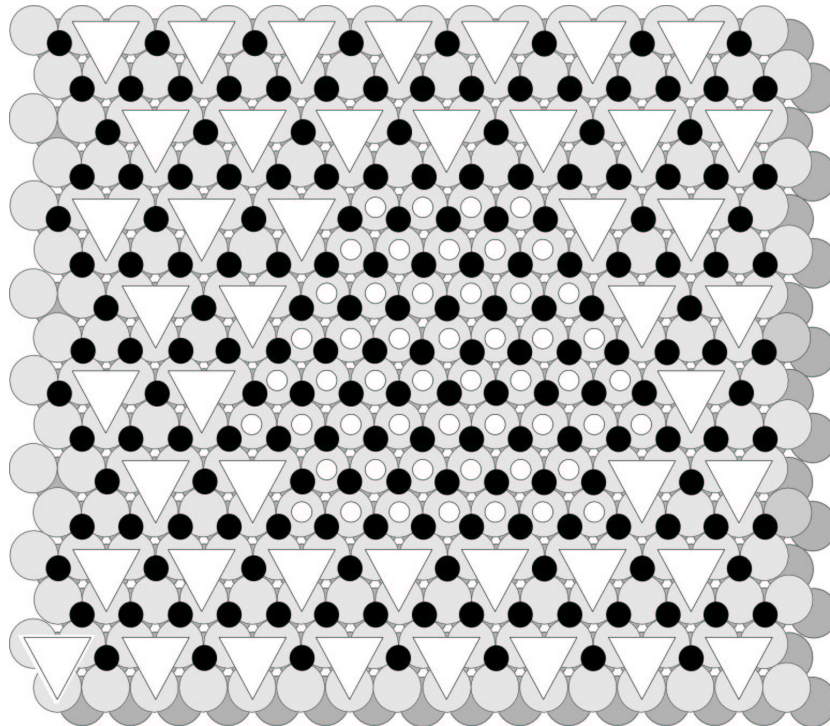


Abbildung 4.50: Erklärung der (1×1) -Positiv-Struktur bei 1 ML Sauerstoff oberhalb der Argonblase: In grau dargestellt sind 2 Rutheniumlagen, darauf sind 0.75 ML, bzw. 1 ML Sauerstoff (schwarz) adsorbiert. Weiße Dreiecke entsprechen der im STM-Bild sichtbaren (2×2) -Lochstruktur oder genauer den nach Kap. 4.1.1 durch die Rekonstruktion der Oberfläche drei höher liegenden Rutheniumatomen der (2×2) -Einheitszelle, weiße Kreise der (1×1) -Positiv-Struktur, also den Rutheniumatomen der obersten Lage.

Die Dosierung von weiterem Sauerstoff führt zu einer Bedeckung oberhalb der gesättigten (2×2) -3O-Struktur. Es bildet sich analog zu den niederen Bedeckungen lokal eine Insel mit (1×1) -O-Struktur [106] oberhalb der Blasen (siehe Abbildung 4.49). Die restliche Oberfläche ist noch mit der (2×2) -3O-Struktur bedeckt. (Die dunkle Linie, die das Bild horizontal durchzieht, ist auf eine äußere Störung der STM-Messung zurückzuführen.) Wie bereits in Abbildung 4.48 sind die einzelnen Sauerstoffatome der (2×2) -3O-Struktur nicht atomar aufgelöst, sondern als (2×2) -Lochstruktur zu erkennen. Die einzelnen, dreieckig erscheinenden Erhebungen, welche die Lochstruktur bilden, sind vermutlich den drei äquivalenten Rutheniumatomen der Einheitszelle zuzuordnen, an die jeweils zwei Sauerstoffatome gebunden

sind (siehe Abbildung 4.50). Das vierte Rutheniumatom bindet an drei Sauerstoffatome und unterscheidet sich dadurch sowohl elektronisch wie auch geometrisch von den übrigen der Einheitszelle (siehe Kapitel 4.1.1, es liegt tiefer als die restlichen drei Atome der (2×2) -Einheitszelle). Dies lässt sich aber nicht auf alle Bilder verallgemeinern, da der Kontrast in STM-Bildern zusätzlich zur Höhenverteilung in der Oberfläche komplizierter Weise von Spitzenkonfiguration, Biasspannung und Tunnelstrom abhängt. Die Struktur im (1×1) -Abstand oberhalb der Argonblasen entspricht vermutlich den Rutheniumatomen, die i. a. im Vergleich zum Sauerstoff höher und damit heller abgebildet werden. Alle Atome sind hier äquivalent.

Durch die gesamte Reihe unterschiedlicher Sauerstoffbedeckung lässt sich beobachten, daß Sauerstoff bei der Adsorption den Bereich mit gedehntem Gitter relativ zur ebenen Terrasse bevorzugt und den lateral gestauchten Bereich meidet bzw. bei steigender Bedeckung zuletzt besetzt. Dies ist ein direkter Nachweis dafür, daß lokale Oberflächenverspannungen die Bindungsstärke der Adsorption verändern. Je nach Bereich der Oberfläche wird die Adsorbatbindung lokal energetisch günstiger bzw. ungünstiger. Die beobachtete unterschiedlich starke Adsorbatbindung ist mit dem durch die Sauerstoffschicht hervorgerufenem lateralen Druck korreliert werden, wie es schon für Sauerstoff auf Silizium [151] bekannt ist. Auf dem aufgeweiteten Gitterbereich oberhalb der Blasen wird diesem Druck am wenigsten entgegengesetzt, wogegen lateral komprimierte Gitterbereiche, wie in der Randzone um die Blasen herum, dem Druck am meisten entgegenwirken und so die Stärke der Sauerstoffadsorbatbindung verringern. Der hier beobachtete Effekt ist die Umkehrung von adsorbatinduziertem Oberflächenstreß.

Bestätigung fand die Beobachtung der präferentiellen Adsorption durch Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT) von Nørskov und seinen Mitarbeitern. Sie weisen für Sauerstoff und Kohlenmonoxid auf einem Ru(001)-"slab" eine signifikante Änderung chemischer Eigenschaften aufgrund der Gitterdehnung des Metalls nach [164]. Die Chemisorptionsenergie variiert mit der Gitterkonstante des Metalls. Als Ursache wird die energetische Verschiebung der Metall-d-Bänder genannt. Die Dehnung oder Kontraktion des Oberflächengitters verändert die Umgebung der Metall-d-Elektronen, sodaß der Überlapp geringer bzw. größer wird. Dabei verschmälert bzw. verbreitert sich die d-Bandbreite. Um die Besetzung konstant zu halten, müssen sich deshalb die d-Zustände energetisch verschieben. Die Variation der Oberflächengitterkonstante beeinflusst folglich die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatzuständen und Metall-d-Zuständen. Diese DFT-Rechnungen bestätigen die Beobachtung, daß die Sauerstoffbindung mit steigender Oberflächengitterkonstante stärker wird, hier also an

Stelle der Erhebungen oberhalb der Blasen. Dieser Sachverhalt wird ebenso für Kohlenmonoxid erwartet, wenngleich der Effekt für Sauerstoff fünf mal stärker sein soll.

STM-Untersuchungen mit Kohlenmonoxid am lokal veränderten Oberflächengitter

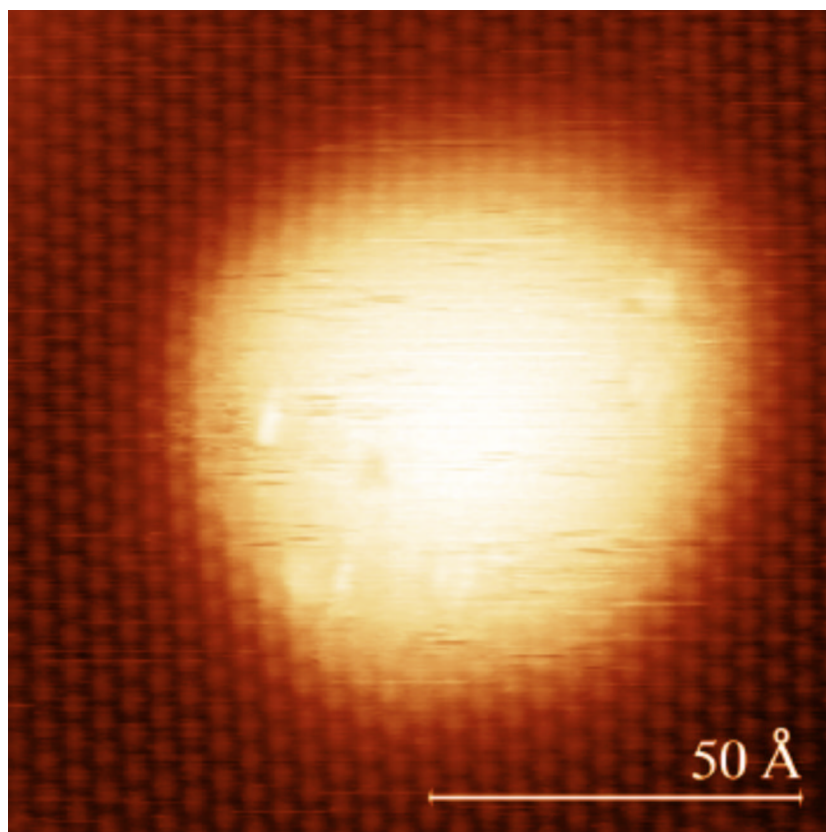


Abbildung 4.51: Präferentielle Adsorption bei Kohlenmonoxid: Die ebene Terrasse ist mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Struktur bedeckt. Oberhalb der Blase liegt eine andere Bedeckung vor, entweder dichter oder dünner als 0.33 ML CO.

Das Experiment zeigte ebenfalls eine ungleichmäßige Verteilung der CO-Bedeckung über die Probenoberfläche. In Abbildung 4.51 ist die Oberfläche mit ca. 0.33 ML CO belegt. Auf der ebenen Terrasse wird die bekannte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Struktur [165] beobachtet. Der gedehnte Gitterbereich oberhalb der Argonblasen weist keine Struktur auf, die Korrugation ist gering. Der Bereich scheint nicht mit CO bedeckt zu sein, lediglich vereinzelte Striche, die diffundierenden Atomen ähneln, werden darauf beobachtet.

Was die STM-Messungen von CO auf Ruthenium erschwert, ist seine hohe Mobilität

bei Raumtemperatur. Die berechnete Diffusionsbarriere [164] beträgt nur ca. 0.15 eV, die des Sauerstoffs liegt mit ca. 0.70 eV erheblich höher. Dies hat zur Folge, daß nur bei der Bedeckung von $\Theta_{\text{CO}} = 0.33$ ML, welche der gesättigten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur entspricht, CO-Strukturen mittels STM atomar aufgelöst werden. Bedeckungen darüber oder darunter sind von schneller Diffusion geprägt, ohne daß die einzelnen CO-Moleküle sichtbar werden.

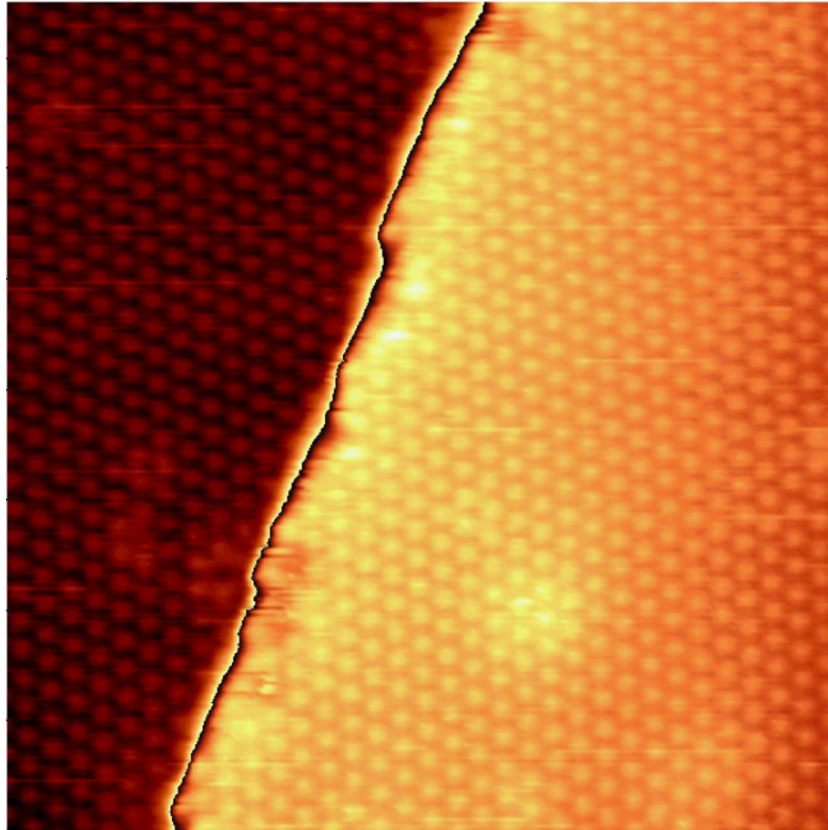


Abbildung 4.52: Bei ca. 0.33 ML CO wird an der Stufenoberkante keine geordnete Überstruktur beobachtet, die lokale Bedeckung ist höher oder niedriger als die der übrigen Terrasse, die mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bedeckt ist. (Bildgröße $150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$. Um auf beiden Terrassen einen guten Kontrast zu erzeugen, wurde die Farbskala verändert. Der helle Streifen entlang der Stufe ist ein Artefakt dieser Änderung und trägt keine geometrische Information.

In Abbildung 4.51 ist zunächst unklar, ob oberhalb der Blase die CO-Bedeckung dichter oder dünner als 0.33 ML ist. Unbestritten ist jedoch bei Kohlenmonoxid eine präferentielle Adsorption durch lokal geänderte Oberflächengitterkonstanten. Das Vorzeichen ist allerdings unklar und läßt sich allein aus dem STM-Bild 4.51 auch nicht festlegen. Dazu werden noch

weitere Informationen aus Bildern mit anderen CO-Bedeckungen benötigt.

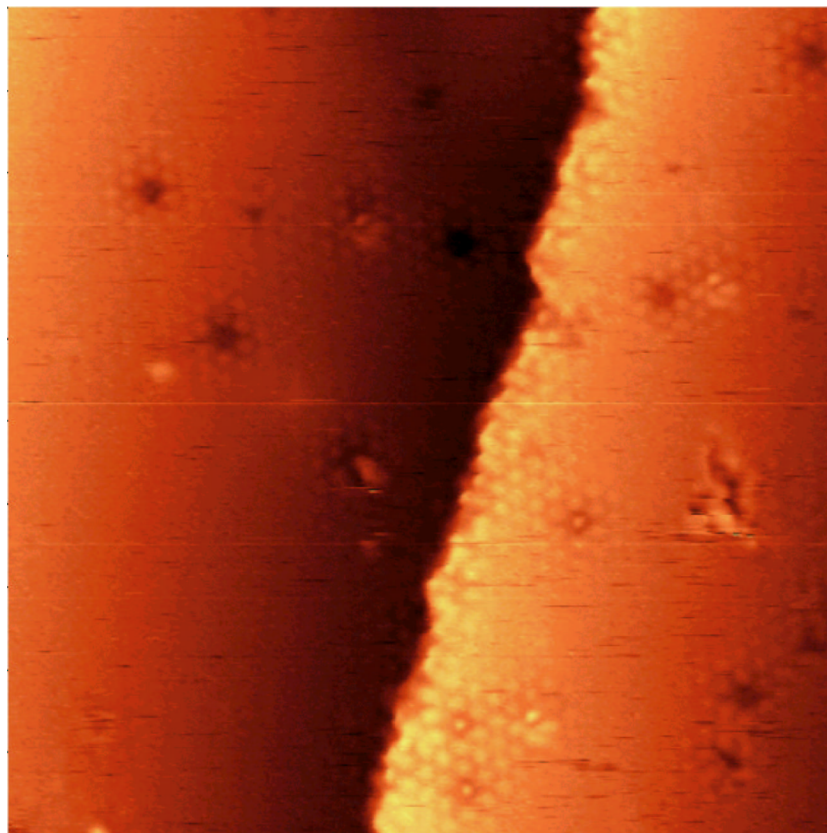


Abbildung 4.53: An der Stufenoberkante und um die Verunreinigungen der Oberfläche bleibt die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur erhalten, während auf der restlichen Terrasse bei der diffusionsgeprägten, dichten CO-Schicht keine Korrugation mehr beobachtet wird (Bildgröße $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$).

Beobachtet wird ebenso bei einer Bedeckung von ca. 0.33 ML CO, daß an der Stufenoberkante keine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur zu erkennen ist, also die Bedeckung auch hier dichter oder dünner sein muß (Abbildung 4.52). Bei weiterer CO-Dosierung auf diese Schicht zeigt sich an der Stufenoberkante und um vereinzelte Verunreinigungen auf der Oberfläche noch die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, während die restliche Terrasse bereits mit einer dichteren Schicht bedeckt ist, die keine geordnete Überstruktur mehr aufweist (Abbildung 4.53). Dies ist der Beweis, daß es sich um eine niedrigere Bedeckung an der Stufenoberkante handeln muß.

Da bei den reinen CO-Bedeckungen kaum Bilder mit Argonblasen vorhanden waren, muß für die weitere Argumentation auf eine Koadsorbatschicht ausgewichen werden. Auf

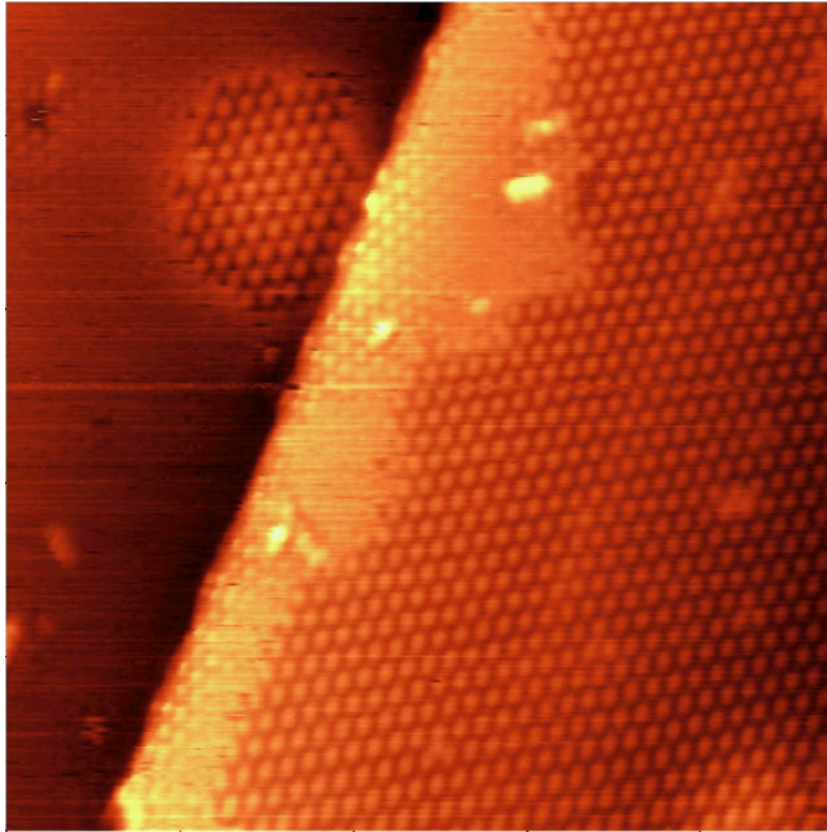


Abbildung 4.54: Präferentielle CO-Adsorption: Die Vermeidung der komprimierten Bereiche der Oberfläche wird an dem ausgedehnten Bereich mit $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Struktur nahe der Argonblase auf der oberen Terrasse deutlich (Bildgröße $238 \text{ \AA} \times 238 \text{ \AA}$).

eine Bedeckung von ca. 0.06 ML Sauerstoff wurde soviel Kohlenmonoxid adsorbiert, daß sich neben den Inseln der (2×2) -(O+CO)-Koadsorbatsstruktur eine dichte Schicht oberhalb der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Überstruktur ausbildet. Abbildung 4.54 zeigt einen $238 \text{ \AA} \times 238 \text{ \AA}$ großen Probenausschnitt mit Inseln dieser Koadsorbatsstruktur inmitten der dichten CO-Schicht. Diagonal im Bild verläuft eine Stufe. Es mag zunächst verwundern, daß die Sauerstoffbedeckung mit ca. 0.06 ML angegeben wird, da die Koadsorbatsinsel auf der oberen Terrasse die Hälfte des Bildes einnimmt. Dies erklärt sich jedoch dadurch, daß nach der Dosierung zuerst kleine Inseln entstehen, die nach einigen Stunden zu wenigen großen Inseln pro Terrasse zusammenwachsen und somit die Grenzfläche zur reinen CO-Schicht verringern. Auf der Stufenoberkante wird eine geringere CO-Bedeckung beobachtet, in einem schmalen Bereich nahe der Stufe tritt die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-CO-Struktur auf. Auf der Erhebung oberhalb der Argonblase befindet sich eine kleine Koadsorbatsinsel. Auf der oberen Terrasse zeigt sich im

Kompressionsbereich um die Erhebung eine ausgedehnte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Abbildung 4.55 ist ein Ausschnitt um die lokale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur im Kompressionsbereich der Erhebung auf der unteren Terrasse deutlich darzustellen. Diese Beobachtungen sind nur damit zu erklären, daß Kohlenmonoxid ebenfalls wie Sauerstoff die komprimierten Oberflächengitterbereiche meidet.

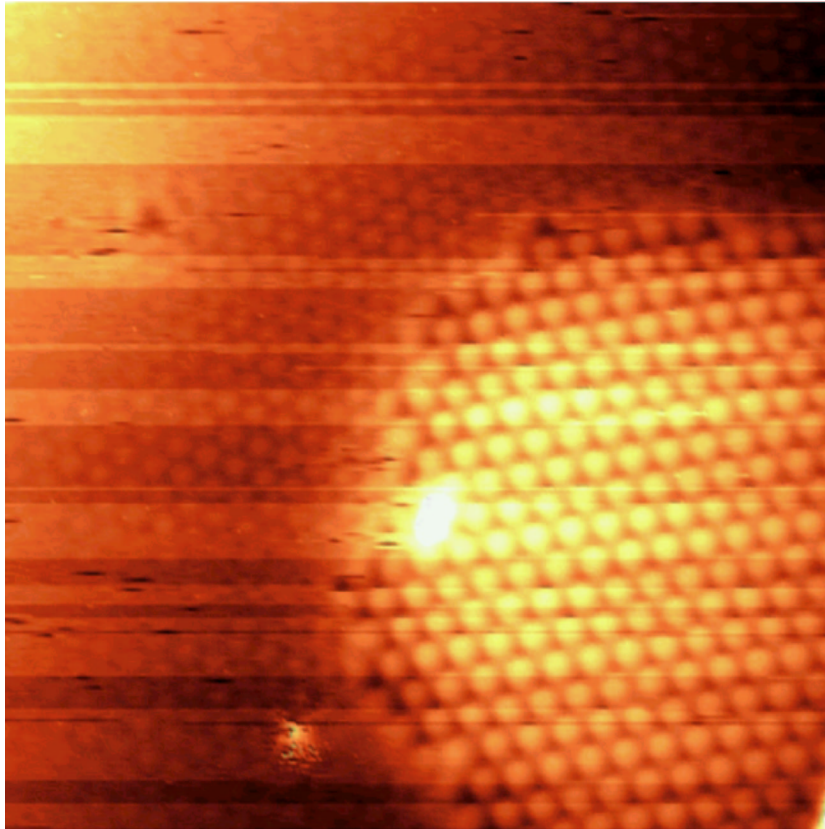


Abbildung 4.55: Weiterer Bildausschnitt der Schicht aus Abbildung 4.54 zur Verdeutlichung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur im Kompressionsbereich der Erhebung bei einer Gesamt-CO-Bedeckung von deutlich mehr als 0.33 ML (Bildgröße $141 \text{ \AA} \times 141 \text{ \AA}$).

Ein weiteres STM-Bild ermöglicht die Untersuchung des gedehnten Bereichs oberhalb der Argonblase bei gleicher Adsorbatbedeckung wie die vorigen zwei Bilder. Abbildung 4.56a) zeigt einen $141 \text{ \AA} \times 141 \text{ \AA}$ großen Ausschnitt der Probenoberfläche, den die Erhebung oberhalb der Blase fast vollständig ausfüllt. Zwei Stufen verlaufen diagonal durch das Bild, wobei sich eine zum Teil über der Erhebung der Argonblase befindet, wie auch in den Schnitten b) und c) zu sehen. Der gedehnte Gitterbereich auf der unteren Terrasse ist mit der (2×2) -(O+CO)-Koadsorbatstruktur bedeckt, deren Korrugation im Schnitt b) gut zu erkennen ist.

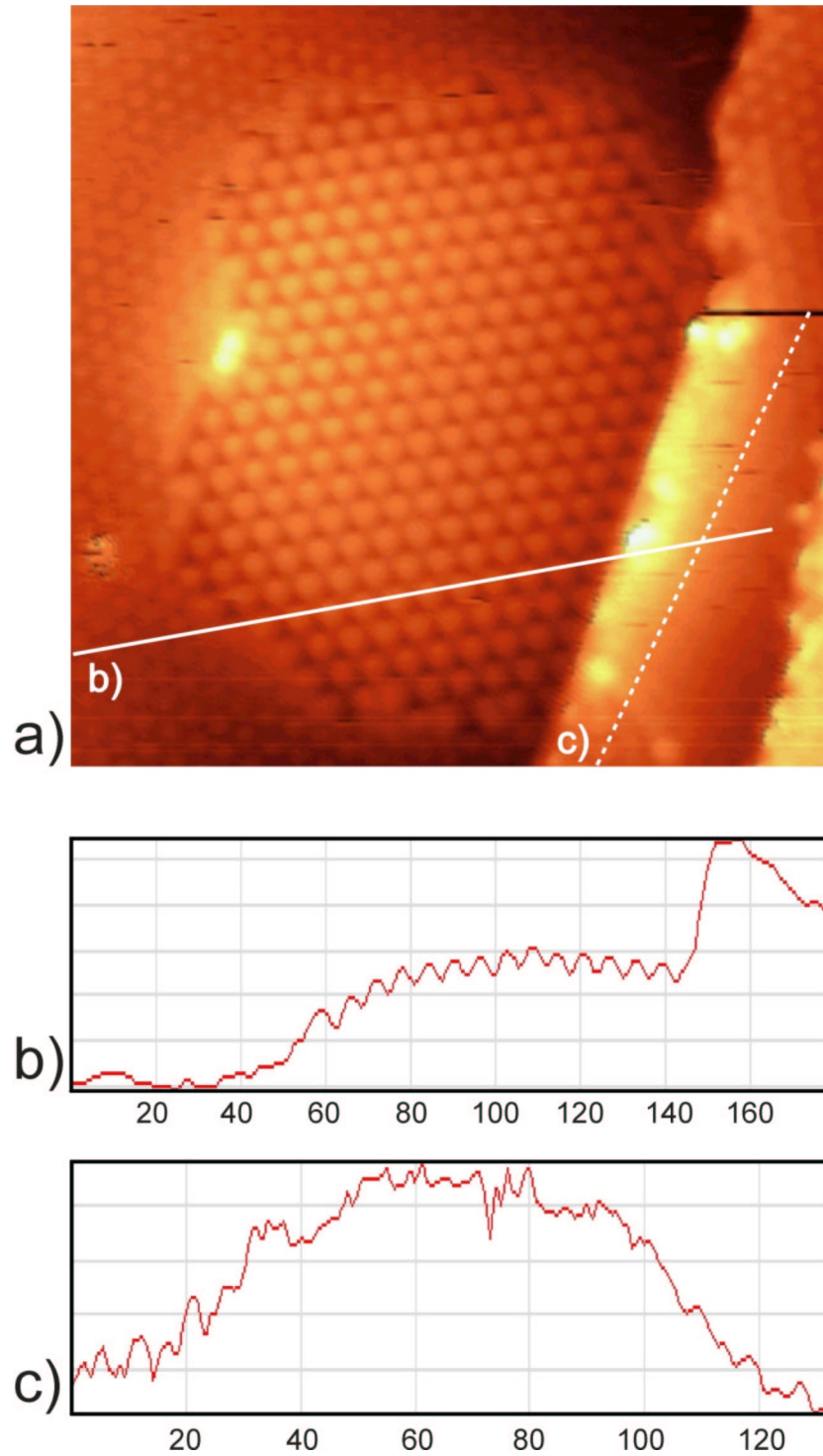


Abbildung 4.56: $141 \text{ \AA} \times 141 \text{ \AA}$ großer Probenausschnitt mit ca. 0.06 ML Sauerstoff und dichter CO-Bedeckung. Schnitt b) zeigt die Erhebung der Blase sowohl auf der unteren wie auch auf mittleren Terrasse. Die Korrugation der (2×2) -(O+CO)-Koadsorbatsstruktur oberhalb der Argonblase auf der unteren Terrasse ist gut zu erkennen. Die mittlere Terrasse ist CO-bedeckt. Schnitt c) verdeutlicht die Ausmaße der Erhebung in der mittleren Terrasse.

Eine Terrasse höher ist die Oberfläche allein mit CO bedeckt. Auf dem gedehnten Oberflächengitter der mittleren Terrasse wird keine Korrugation beobachtet, der Kompressionsbereich dieser Terrasse ist mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bedeckt.

Schlußfolgerung Die hohe Mobilität der Sauerstoffatome und der CO-Moleküle bei Raumtemperatur garantiert eine Gleichgewichtsverteilung der Adatome auf der Rutheniumoberfläche. Die unterschiedlich dichte Bedeckung einzelner Bereiche läßt direkt Rückschlüsse auf die unterschiedlich starke Bindung der Adatome an die Oberfläche zu. Die Bindungsstärke ist abhängig von der lokalen Oberflächengitterkonstante. Bei atomarer Auflösung des STM läßt sich diese präferentielle Adsorption direkt beobachten. Sowohl Sauerstoff wie auch Kohlenmonoxid zeigen eine stärkere Bindung an das gedehnte Rutheniumgitter und eine Schwächung der Bindung bei Kompression des Gitters. Diese experimentellen Beobachtungen werden durch Ergebnisse von DFT-Rechnungen zur Sauerstoff- und Kohlenmonoxidadsorption unterstützt.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die Technik der Beugung langsamer Elektronen, LEED, steht im Zentrum dieser Arbeit. Sie wurde zur Bestimmung der genauen Adsorptionsgeometrie verschiedener Adsorbat- und Ko-adsorbatschichten verwendet. Die adsorptionsbedingten Relaxationen und Rekonstruktionen der oberflächennahen Substratschichten sowie die geometrischen Parameter der Adsorbate wurden mittels einer TENSOR-LEED-Analyse bestimmt. Ergänzt wurden die so gewonnenen Ergebnisse wenn möglich durch die Methode der Rastertunnelmikroskopie, STM, welche durch die lokale Beobachtung der Oberfläche neue Erkenntnisse ermöglichte.

Den Anfang der Untersuchungen der dichten Adsorbatschichten bildeten STM-Messungen bei ca. 0.6 ML Sauerstoffbedeckung. Sie zeigten lokale Bereiche einer dichteren Struktur als der (2×1) -O-Struktur, die (2×2) -3O-Struktur. Diese war bereits durch theoretische Berechnungen vorhergesagt worden, und ihre dynamischen Eigenschaften waren mittels HREELS untersucht worden. Höhere Sauerstoffdosierungen ergaben in den STM-Untersuchungen eine großflächige Überstruktur, die als (2×2) -Lochstruktur die unbesetzten hcp-Plätze des Substrats abbildete. Die STM-Messungen konzentrierten sich auf die lokalen Eigenheiten der Struktur, wie z.B. die bei etwas geringeren Bedeckungen als 0.75 ML auftretenden lokalisierten Fehlstellen dieser (2×2) -3O-Struktur. Diese diffundieren schnell von einem der drei möglichen hcp-Plätze der Einheitszelle zum nächsten. Die Diffusion dieser lokalisierten Fehlstellen zwischen den Einheitszellen geschieht um drei Größenordnungen langsamer. Die LEED-IV-Analyse bestätigte die aus den STM-Untersuchungen gewonnene Modellvorstellung der Schicht und bestimmte deren genaue Geometrie. Der Sauerstoff besetzt die hcp-Plätze der Rutheniumoberfläche. Seine Bindungslänge beträgt (1.99 ± 0.06) Å. Es wird eine leichte Rekonstruktion der obersten zwei Substratlagen beobachtet. Diese läßt

sich sowohl lokal wie auch global mit der Auswirkung des elektronegativen Adsorbats Sauerstoff auf die Bindungen im Substrat erklären. Der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage beträgt 2.16 Å. Die (2×2)-3O-Struktur füllt die Lücke in der Reihe von (2×2)-O-, (2×1)-O- und (1×1)-O-Struktur. Ein Vergleich der Geometrieparameter zeigt die Abhängigkeiten verschiedener Strukturparameter von der Bedeckung. Es wird eine systematische Zunahme des vertikalen Sauerstoff-Ruthenium-Abstands mit steigender Sauerstoffbedeckung beobachtet; dennoch bleibt die Sauerstoffbindungslänge aufgrund der Rekonstruktion der Oberfläche konstant. Der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage vergrößert sich ebenfalls mit steigender Sauerstoffbedeckung. Desweiteren wurde die Koadsorption von Gasen in der (2×2)-3O untersucht. Die Adsorption von CO ist nicht möglich, aber die verbliebenen hcp-Plätze der Oberfläche lassen sich mit Stickoxid auffüllen. Durch die dreifach koordinierte Position in der Schicht tritt es als elektronegatives v_1 -NO auf. Dies führt im Vergleich zur Ausgangsschicht zu einer erheblichen Dehnung des Lagenabstands zwischen erster und zweiter Rutheniumlage. Dieser Abstand beträgt nun 2.22 Å. Die Bindungslänge des Sauerstoffs ist unverändert bei (1.99 ± 0.04) Å, die des Stickoxids liegt bei (2.04 ± 0.04) Å. Die innere Bindungslänge des NO-Moleküls beträgt 1.20 Å. Die hier errechneten Geometrieparameter der beiden Koadsorbate passen sowohl gut zu denen der verschiedenen Sauerstoffadsorbatschichten als auch zu denen der (O+NO)-Koadsorbatschichten. Auch die "Badger's Rule" genannte Korrelation zwischen der NO-Streckschwingungsfrequenz und der inneren Bindungslänge des NO-Moleküls wird in dieser Koadsorbatschicht erfüllt. Die in der Ausgangsschicht vorhandenen leichten Rekonstruktionen werden durch die Adsorption des NO bis auf ein geringfügiges "buckling" aufgehoben.

Den zweiten Schwerpunkt der Arbeit stellte die Koadsorption von Wasserstoff auf die (2×2)-O-Struktur dar. Es wurden zwei Überstrukturen untersucht, die (2×2)-(3H+O)- und die (2×2)-(H+O)-Struktur. Die Adsorption von Wasserstoff beinhaltet für LEED das Problem eines äußerst geringen Streuquerschnitts des Wasserstoffs im Vergleich zu anderen Atomen oder Molekülen. Damit ist der direkte Streubeitrag des Wasserstoffs zu den IV-Kurven klein. Es sind primär die indirekten, durch die Wasserstoffadsorption hervorgerufenen Relationen und Rekonstruktionen der Oberfläche, welche die Unterschiede in den IV-Kurven vor und nach der Wasserstoffadsorption erzeugen. In den beiden hier untersuchten Strukturen ließen sich bereits in der Grobrasterung der verschiedenen Modelle anhand des Pendry-R-Faktors die richtigen auswählen. Trotz des geringen Streubeitrags des Wasserstoffs wurden dessen Adsorptionsplätze in beiden Strukturen eindeutig bestimmt. Die beiden nach dem

Pendry-R-Faktor optimierten "best fit"-Strukturen hingen nur von den geometrischen Parametern ab. Nichtgeometrische Parameter wie die Schwingungsamplitude des Wasserstoffs oder die Debyetemperatur veränderten den R_p nicht signifikant. In der ersten Struktur, der (2×2) - $(3H+O)$ -Struktur, besetzt sowohl der Sauerstoff wie auch der Wasserstoff hcp-Plätze der Oberfläche. Letzteres steht im Gegensatz zu den sonst vom Wasserstoff bevorzugten fcc-Plätzen auf der reinen Rutheniumoberfläche. Durch die Adsorption rekonstruiert die Oberfläche. Es zeigt sich vor allem in der zweiten Substratlage ein ausgeprägtes "buckling". Die Adsorption von Wasserstoff auf die (2×2) -O-Schicht vergrößert den Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage von 2.09 Å (bei der (2×2) -O-Schicht) auf den Festkörperwert von 2.14 Å. Als Wasserstoffbindungslänge erhält man (1.89 ± 0.30) Å, als Sauerstoffbindungslänge (2.00 ± 0.03) Å. Die zweite Koadsorbatschicht, die (2×2) - $(H+O)$ -Struktur, entsteht aus der (2×2) - $(3H+O)$ -Struktur durch partielle Desorption des Wasserstoffs. Mit nur noch einem Wasserstoffatom pro (2×2) -Einheitszelle wird hier der fcc-Platz besetzt, wie es bei reinen Wasserstoffschichten auf der Rutheniumoberfläche der Fall ist. Auch diese Schicht weist ein ausgeprägtes "buckling" der oberen zwei Substratlagen auf. Der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage liegt mit 2.10 Å annähernd bei dem der (2×2) -O-Schicht. Die Bindungslänge des Wasserstoffs beträgt $(1.83 +0.13/-0.07)$ Å, die Sauerstoffbindungslänge (2.00 ± 0.03) Å. Die Veränderung der Wasserstoffbindungslänge bei den beiden Koadsorbatschichten entspricht der bei ungeordneten Wasserstoffschichten gefundenen Abhängigkeit der Bindungslänge von der Wasserstoffbedeckung. Das "buckling" zeigt in beiden Schichten lokal die Auswirkung der Bindung des elektronegativen Adsorbats Sauerstoff, wobei die zunehmende Bedeckung der Oberfläche die Fähigkeit zur Relaxation vor allem der zweiten Substratlage verringert.

Diese vier untersuchten Adsorbatstrukturen zeigen, daß auch dichtgepackte Kristalloberflächen auf lokale adsorptionsbedingte Änderungen der Elektronendichte flexibel reagieren können. Im Rückblick auf die Strukturanalyse der (2×2) -3O-Schicht muß ein kritischer Aspekt der Strukturbestimmung, wenn sie allein anhand des Pendry-R-Faktors durchgeführt wird, angesprochen werden: Es zeigte sich, daß auch unphysikalische Geometriemodelle gute und sehr gute Pendry-R-Faktoren ergeben können. Deshalb sollten, um das richtige Modell auszuwählen, im Zweifelsfalle zusätzliche Informationen, wie sie z.B. STM-Daten darstellen, verwendet werden.

Der dritte Teil der Arbeit handelt von den Wechselwirkungen zwischen Oberflächenspannungen und der Adsorption von Gasen, die mittels STM-Untersuchungen an Ru(001) un-

tersucht wurden. Dazu wurde eine lokale Dehnung oder Kompression des Oberflächengitters erzeugt und die Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten untersucht. Als Testgase wurde Sauerstoff und Kohlenmonoxid verwendet, da diese bei Raumtemperatur genügend mobil sind, um eine Gleichgewichtsverteilung der Adatome auf der Oberfläche zu garantieren. Das lokal gestauchte bzw. gedehnte Oberflächengitter wurde durch das Einbringen von Argonblasen mehrere Atomlagen tief unter der Oberfläche erzeugt. Oberhalb der Argonblasen wird das Gitter gedehnt, im radialen Randbereich ist es lateral gestaucht. Die Beobachtung bei verschiedenen Sauerstoffbedeckungen zwischen 0.02 ML und 0.78 ML zeigten die Präferenz des Sauerstoffs in jeder der vier bekannten Überstrukturen, die gedehnten Bereiche zuerst und die gestauchten Bereiche erst dann zu besetzen, wenn keine anderen Adsorptionsmöglichkeiten dieser Überstruktur mehr vorhanden waren. Die Adsorption von Kohlenmonoxid verhält sich analog zum Sauerstoff. Auch hier werden die komprimierten Oberflächenbereiche gemieden, die gedehnten Bereiche zuerst besetzt. Diese Beobachtungen präferentieller Adsorption durch die atomar aufgelösten STM-Bilder sind ein direkter Nachweis dafür, daß die lokale Oberflächenverspannung die Bindungsstärke der Adsorption verändert. Je nach Bereich der Oberfläche wird die Adsorbatbindung lokal energetisch günstiger oder ungünstiger. Die unterschiedlich dichte Bedeckung einzelner Bereiche läßt direkte Rückschlüsse auf die dort vorhandene unterschiedlich starke Bindung der Adsorbatatome bzw. -moleküle zu. Der hier beobachtete Effekt ist die Umkehrung von adsorbatinduziertem Oberflächenstreß.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der "Layer-Doubling"-Methode.	17
2.2	Schema der "Renormalized-Forward-Scattering"-Methode.	18
2.3	Eindimensionaler Tunneleffekt: rechteckiger Potentialwall.	24
2.4	Eindimensionaler Tunneleffekt: Transmissionskoeffizient $T(\varepsilon)$	25
2.5	Eindimensionaler Tunneleffekt: Wellenfunktion des tunnelnden Elektrons. . .	26
2.6	Energiediagramm des Tunneleffekts zwischen zwei Metallen.	27
2.7	Modellgeometrie der Spitze.	28
3.1	Schematischer Aufbau der Meßebene der LEED-Kammer.	35
3.2	Vorgehensweise bei der LEED-IV-Analyse.	41
3.3	Schema der Parameter für die erste Rasterung.	42
3.4	Modifizierung der IV-Kurven für nichtlineare Effekte.	44
3.5	Schematischer Aufbau der Prparations- und Meßapparaturen der STM-Kammer.	46
3.6	Schnitt durch die STM-Kammer.	47
3.7	Schema der STM-Messung im "constant current"-Modus.	48
4.1	Farbskala der STM-Bilder.	54
4.2	STM-Bild der (2×2) -O-Struktur bei $\Theta_{\text{O}} = 0.245$ ML.	56
4.3	STM-Bild der (2×2) -O-Struktur mit Unterscheidung der inäquivalenten Rutheniumatome.	57
4.4	STM-Bild der (2×2) -O-Struktur. Abbildung des Sauerstoffs zeigt die Bindung.	58
4.5	STM-Bild der (2×1) -O-Struktur in atomarer Auflösung.	59
4.6	STM-Bild der lokalen (2×2) -3O-Struktur bei $\Theta_{\text{O}} = 0.6$ ML.	60
4.7	Schematisches Modell (2×2) -3O-Struktur	61
4.8	STM-Bild der lokalen (2×2) -3O-Struktur als Lochstruktur.	62

4.9	STM-Bild der lokalen (2×2)-3O-Struktur bei $\Theta_o = 0.6$ ML.	63
4.10	STM-Bild der (2×2)-Lochstruktur bei $\Theta_o = 0.75$ ML.	64
4.11	STM-Bild der (2×2)-Lochstruktur bei $\Theta_o \approx 0.72$ ML.	65
4.12	Fehlstellendiffusion in der (2×2)-Lochstruktur bei $\Theta_o \approx 0.72$ ML.	66
4.13	Modell einer Fehlstelle in der (2×2)-3O-Struktur.	67
4.14	Strukturmodelle für 0.75 ML Sauerstoff auf Ruthenium.	70
4.15	Experimentelle und berechnete LEED-IV-Kurven der (2×2)-3O-Struktur. . .	76
4.16	Geometrie der (2×2)-3O-Struktur in Aufsicht und Schnitt.	77
4.17	Vertrauenskurven der Sauerstoff- und der Rutheniumkoordinaten	79
4.18	Schematisches Modell (2×2)-(3O+NO)-Struktur	86
4.19	Strukturmodelle für die Koadsorption von 0.75 ML Sauerstoff und 0.25 ML Stickoxid auf Ruthenium.	89
4.20	Experimentelle und berechnete LEED-IV-Kurven der (2×2)-(3O+NO)- Struktur.	92
4.21	Geometrie der (2×2)-(3O+NO)-Struktur in Aufsicht und Schnitt.	94
4.22	Vertrauenskurven der Adsorbat- und der Substratkoordinaten der (2×2)- (3O+NO)-Struktur.	96
4.23	Vergleich des Lagenabstands \bar{d}_{12} bei verschiedenen Sauerstoffbedeckungen. .	99
4.24	Strukturmodelle zu Tabelle 4.11.	101
4.25	Übereinstimmung der (3O+NO)-(2×2)-Geometrie mit "Badger's rule". . . .	104
4.26	Modell der (2×2)-O-Schicht auf Ru(001).	107
4.27	Modellvorstellung der (2×2)-(3H+O)-Schicht auf Ru(001).	110
4.28	Mögliche Strukturmodelle der (2×2)-(3H+O)-Überstruktur.	111
4.29	Experimentelle und berechnete LEED-IV-Kurven der (2×2)-(3H+O)- Struktur im Vergleich.	114
4.30	Adsorptionsgeometrie der (2×2)-(3H+O)-Struktur auf Ru(001).	115
4.31	Vertrauenskurven der Wasserstoff- Sauerstoff- und Rutheniumkoordinaten in der (2×2)-(3H+O)-Struktur.	118
4.32	Vergleich dreier IV-Kurven der (2×2)-(3H+O)-Struktur mit den zugehörigen der (2×2)-O-Struktur.	125
4.33	Modellvorstellung der partiellen Desorption des Wasserstoffs von der (2×2)- (3H+O)-Schicht zur (2×2)-(H+O)-Schicht auf Ru(001).	128
4.34	Mögliche Strukturmodelle der (2×2)-(H+O)-Schicht.	129

4.35 Vergleich der experimentellen und berechneten LEED-IV-Kurven der (2×2)-(H+O)-Struktur auf Ru(001).	132
4.36 Adsorptionsgeometrie der (2×2)-(H+O)-Struktur auf Ru(001).	134
4.37 Vertrauenskurven der Wasserstoff-, Sauerstoff- und Rutheniumkoordinaten der (H+O)-(2×2)-Struktur.	137
4.38 Vergleich dreier IV-Kurven der (2×2)-(H+O)-Struktur mit der (2×2)-(3H+O)- und der (2×2)-O-Struktur.	144
4.39 Schema der lokalen Gitterverzerrungen oberhalb einer Argonblase	147
4.40 STM-Bild der Rutheniumoberfläche mit "subsurface"-Argonblasen: Aufsicht und Schnitt	148
4.41 STM-Bild der Rutheniumoberfläche mit zwei "subsurface"-Argonblasen übereinander: Aufsicht und Schnitt	150
4.42 STM-Bild einer Argonblase bei $\Theta_{\text{O}} \approx 0.02$ ML: Stabile (2×2)-O-Insel oberhalb der Blase.	151
4.43 STM-Bild einer Argonblase bei $\Theta_{\text{O}} \approx 0.2$ ML: Verarmungszone im komprimierten Bereich.	152
4.44 Entstehung der zwei unterschiedlichen Seitenlängen des Hexagons.	153
4.45 STM-Bild einer Argonblase bei $\Theta_{\text{O}} \approx 0.28$ ML: stabile Insel aus (2×1)-O-Reihen oberhalb der Blase.	154
4.46 STM-Bild einer Argonblase bei $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML: Sechseckformation der (2×1)-O-Reihen.	155
4.47 STM-Bild einer Argonblase bei $\Theta_{\text{O}} \approx 0.55$ ML: stabile Insel mit (2×2)-3O-Struktur oberhalb der Blase.	156
4.48 STM-Bild einer Argonblase bei $\Theta_{\text{O}} \approx 0.72$ ML: relative Verarmungszone im komprimierten Bereich.	157
4.49 STM-Bild einer Argonblase bei $\Theta_{\text{O}} \approx 0.78$ ML: stabile Insel mit (1×1)-O-Struktur oberhalb der Blase.	158
4.50 Erklärung der (1×1)-Positiv-Struktur bei 1 ML Sauerstoff oberhalb der Argonblase.	159
4.51 STM-Bild einer Argonblase: Lokal dichtere oder dünnere CO-Schicht oberhalb der Blase durch präferentielle Adsorption.	161
4.52 STM-Bild einer Stufe bei ca. 0.33 ML CO: Lokal dichtere oder dünnere CO-Schicht an der Stufenoberkante.	162

4.53 STM-Bild einer Stufe bei einer CO-Bedeckung > 0.33 ML: Lokal niedrigere CO-Bedeckung an der Stufenoberkante.	163
4.54 STM-Bild einer Argonblase an einer Stufe: Lokal geringere CO-Bedeckung auf den komprimierten Bereichen.	164
4.55 Weiterer Bildausschnitt der Schicht von 4.54.	165
4.56 STM-Bild einer Argonblase bei dichter CO-Bedeckung mit 0.06 ML koadsorbiertem Sauerstoff in Aufsicht und Schnitt: Bevorzugung des gedehnten Bereichs durch CO.	166

Tabellenverzeichnis

4.1	Ergebnisse der Grobrasterung der verschiedenen Modellgeometrien der (2×2)-3O-Struktur.	73
4.2	Laterale Verschiebungen und "buckling" der (2×2)-3O-Struktur.	78
4.3	Positionsunsicherheiten des Adsorbat- und Substratkoordinaten der (2×2)-3O-Struktur.	80
4.4	Die wichtigsten Geometrieparameter des Sauerstoffs in der (2×2)-3O-Struktur.	81
4.5	Vergleich der wichtigsten Parameter der vier bekannten Sauerstoffüberstrukturen	82
4.6	Vergleich der sauerstoffinduzierten Änderungen der Lagenabstände der vier bekannten Sauerstoffüberstrukturen	83
4.7	Ergebnisse der Grobrasterung der verschiedenen Modellgeometrien der (2×2)-(3O+NO)-Struktur.	91
4.8	Substratlagenabstände und "buckling" der (2×2)-(3O+NO)-Struktur.	95
4.9	Unsicherheiten der Adsorbat- und Substratpositionen der (2×2)-(3O+NO)-Struktur.	95
4.10	Die wichtigsten Geometrieparameter der Adsorbate der (2×2)-(3O+NO)-Struktur.	98
4.11	Vergleich der vertikalen Adsorbatabstände der (NO+O)-Koadsorbatschichten.	100
4.12	Vergleich der Bindungslängen der (NO+O)-Koadsorbatschichten.	102
4.13	Vergleich der NO-Molekülbindungslänge der (NO+O)-Koadsorbatschichten. .	103
4.14	Ergebnisse der ersten Rasterung der verschiedenen Modelle zur (3H+O)-(2×2)-Struktur.	112
4.15	Laterale Verschiebungen und "buckling" in der (2×2)-(3H+O)-Struktur. . .	116
4.16	Lagenabstände der (2×2)-(3H+O)-Struktur.	116
4.17	Unsicherheiten der Atompositionen in der (2×2)-(3H+O)-Struktur.	117

4.18 Die wichtigsten Geometrieparameter der Adatome mit ihren Unsicherheiten in der (3H+O)-(2×2)-Struktur.	119
4.19 Ergebnisse der Grobrasterung der verschiedenen Modelle zur (2×2)-(H+O)- Struktur.	130
4.20 Laterale Verschiebungen und "buckling" der (2×2)-(H+O)-Struktur.	133
4.21 Zusammenfassung der Rutheniumlagenabstände in der (2×2)-(H+O)- Struktur und ihre relative Änderung.	136
4.22 Unsicherheiten der Atompositionen in der (2×2)-(H+O)-Struktur.	138
4.23 Die wichtigsten Geometrieparameter der Adatome in der (2×2)-(H+O)- Struktur.	138
4.24 Vergleich der Geometrieparameter der Adsorbat- und Koadsorbatsschichten mit Wasserstoff und Sauerstoff.	141

Literaturverzeichnis

- [1] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart, 1994).
- [2] D.P. Woodruff und T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- [3] Hrsg.: R.L. Park und M.G. Lagally, *Solid State Physics: Surfaces* (Academic Press, New York, 1985).
- [4] M.C. Desjonquères und D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* (Springer Verlag, Berlin, 1993).
- [5] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids* (Springer Verlag, Berlin, 1993).
- [6] M.A. Van Hove, W. Weinberg und C. Chang, *Low-Energy Electron Diffraction* (Springer Series in Surface Science 6, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1986).
- [7] J. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, London and New York, 1974).
- [8] M.A. Van Hove und S.Y. Tong, *Surface Cristallographie by LEED* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979).
- [9] C. Davisson und L.H. Germer, *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).
- [10] E.A. Wood, *J. Appl. Phys.* **35**, 1306 (1964).
- [11] R.L. Park und H.H. Madden, *Surf. Sci.* **11**, 188 (1968).
- [12] J. Korringa, *Physica* **13**, 392 (1947).

- [13] W. Kohn und N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- [14] K.Kambe, *Z. Naturforsch.* **22**, 322, 422 (1967).
- [15] K.Kambe, *Z. Naturforsch.* **23a**, 1280 (1968).
- [16] S.Y. Tong, *Prog. Surf. Sci.* **7**, 1 (1975).
- [17] J.L. Beeby, *J. Phys. C* **1**, 82 (1968).
- [18] N. Stoner, M.A. Van Hove und S.Y. Tong, in *Characterization of Metal and Polymer Surfaces* (Academic Press, New York, 1977).
- [19] C.B. Duke und C.W. Trucker, Jr., *Surf. Sci.* **15**, 231 (1972).
- [20] E.G. Mc Rae, *J. Chem. Phys.* **45**, 3258 (1966).
- [21] D.W. Jepsen, P.M. Marcus und F. Jona, *Phys. Rev. B* **5**, 3933 (1972).
- [22] S. Andersson und J.B. Pendry, *J. Phys. C* **13**, 3547 (1980).
- [23] J.C. Slater, *Quantum Theorie of Atomic Structure* (Mc Craw-Hill, New York, 1960).
- [24] R.S. Zimmer und B.W. Holland, *J. Phys. C* **8**, 2395 (1975).
- [25] D.L. Adams, *J. Phys. C* **14**, 789 (1981).
- [26] S.Y. Tong und M.A. Van Hove, *Phys. Rev. B* **16**, 1459 (1977).
- [27] D.S. Boudreaux und V. Heine, *Surf. Sci.* **8**, 426 (1967).
- [28] D.W. Jepsen, *Phys. Rev. B* **22**, 5701 (1980).
- [29] G. Ertl, und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH, Weinheim, 1985).
- [30] M.P. Seah und W.A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1** (1979).
- [31] B.W. Holland, *Surf. Sci.* **28**, 258 (1971).
- [32] C.B. Duke und G.E. Laramore, *Phys. Rev. B* **3**, 4765 (1970).
- [33] C.B. Duke und G.E. Laramore, *Phys. Rev. B* **3**, 4783 (1970).

-
- [34] P.J. Rous, J. Phys. B **6**, 8103 (1994).
- [35] P.J. Rous, Prog. in Surf. Sci. **39**, 3 (1992).
- [36] P.J. Rous und J.B. Pendry, Surf. Sci. **219**, 373 (1989).
- [37] P.J. Rous und J.B. Pendry, Surf. Sci. **219**, 355 (1989).
- [38] W. Oed und P.J. Rous und J.B. Pendry, Surf. Sci. **273**, 261 (1992).
- [39] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Rev. Lett. **40**, 178, (1982).
- [40] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Physica B **109/110**, 2075, (1982).
- [41] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57, (1982).
- [42] G. Binnig, H. Rohrer, Helv. Phys. Acta **55**, 726, (1982).
- [43] G. Binnig, H. Rohrer, Physica B **127**, 37, (1984).
- [44] R. Sonnenfeld, P.K. Hansma, Science **232**, 211, (1986).
- [45] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930, (1986).
- [46] E.H. Synge, Phil. Mag. **6**, 356, (1928)
- [47] D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Appl. Phys. Rev. Lett. **44**, 651, (1984).
- [48] Sang-Il Park und C.F. Quate, Appl. Phys. Lett. **48**, 112 (1986).
- [49] V.M. Hallmark, S. Chiang, J.F. Raboldt, J.D. Swalen und R. Wilson, Phys. Rev. Lett. **59**, 2879 (1987).
- [50] C.J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopie* (Oxford University Press 1993).
- [51] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [52] J. Tersoff, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [53] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **57**, 440 (1986).
- [54] J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 1052 (1989).

- [55] J. Tersoff, Phys. Rev. B **41**, 1235 (1990).
- [56] J.R. Oppenheimer, Phys. Rev. **13**, 66 (1968).
- [57] F. Schwabl, *Quantenmechanik* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1988).
- [58] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [59] M. Kleber, private communication
- [60] N.D. Lang, Phys. Rev. B **37** 10395 (1988).
- [61] J.H. Coombs und J.B. Pethica, IBM J. Res. Develop. **30**, 455 (1986).
- [62] J.M. Soler, A.M. Baro, N. Garcia und H.Rohrer, Phys. Rev. Lett. **57**, 444 (1986).
- [63] H.J. Mamin, E. Ganz D.W. Abraham, R.E. Thompson und J.C. Clarke, Phys. Rev. B **34**, 9015 (1986).
- [64] G. Held, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1989.
- [65] M. Sokolowski, Dissertation, Technische Universität München, 1992.
- [66] B. Narloch, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1993.
- [67] G. Michalk, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1981.
- [68] H.A. Engelhardt, P. Feulner, H. Pfnür und D. Menzel, J. Phys. (Paris) **E 10**, 1133 (1977).
- [69] G. Held, S. Uremovic, C. Stellwag und D. Menzel, Rev. Sci. Instrum. **67**, 378 (1996).
- [70] J. Pendry, J. Phys. C **13**,937 (1980).
- [71] P. Rous, Surf. Sci. **296**,358 (1993).
- [72] D. Saldin, J. Pendry, M.A. Van Hove und G. Somorjai, Phys. Rev. B **31**, 1216 (1985).
- [73] H.O.M. Gierer, H. Bludau, G. Ertl und S. Tong, Surf.Sci. **314**, 243 (1994).
- [74] P. Watson, M.A. Van Hove und K. Hermann, J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph **5**, AIP (1994).

-
- [75] B. Johnson, B. Haymore und J. Dilworth, *Miscellaneous nitrogen-containing ligands, in "Comprehensive Coordination Chemistry: The synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds"* (Pergamon Press, London and New York, 1987), Vol. 2, p. 99.
- [76] B. Narloch, Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- [77] A. Schiffer, Dissertation, Technische Universität München, 1998.
- [78] G. Held, Dissertation, Technische Universität München, 1994.
- [79] A.W. Kay, F.J. Garcia de Abajo, S.-H. Yang, E. Arenholz, B.S. Mun, N. Mannella, Z. Hussain, M.A. Van Hove und C.S. Fadley, im Druck.
- [80] Valvo Handbuch, *Elektronenstrahl-Wandlerröhren* (Valvo, Hamburg, 1969).
- [81] M. Gsell, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1996.
- [82] N. Willnecker, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1995.
- [83] K. Besocke, *Surf. Sci.* **181**, 145 (1987).
- [84] B.L. Blackfield und M.H. Jericho, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 182 (1990).
- [85] Ch. Renner, Ph. Nedderman, A.D. Kent und O. Fischer, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 965 (1990).
- [86] W.J. Kaiser und R.C. Jaclevic, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 537 (1988).
- [87] C.W. Synder und A.L. de Lozanne, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 541 (1988).
- [88] R. Sonnenfeld, J. Schneir, B. Drake, P.K. Hansma und D.E. Aspens, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1742 (1987).
- [89] Ch. Gerber, G. Binnig, H. Fuchs, O. Marti und H. Rohrer, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 221 (1986).
- [90] J.W. Lyding, S. Skala, J.S. Hubacek, R. Brokenbrough und G. Gammie, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1897 (1987).
- [91] P.K. Hansma und J. Tersoff, *J. Appl. Phys.* **61**, R1 (1987).

- [92] T. Tiedge und A. Brown, *J. Appl. Phys.*, **68**, 649 (1990).
- [93] Y. Kuk und P.J. Silverman, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 165 (1989).
- [94] L. Ruan, F. Besenbacher, I. Stensgaard und E. Laegsgaard, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 4079 (1993).
- [95] A. Bryant, D.P.E. Smith und C.F. Quate, *Appl. Phys., Rev. Lett.* **48**, 832 (1986).
- [96] B.N.J. Persson und J.E. Demuth, *Solid State Commun.* **57**, 769 (1986).
- [97] G. Binnig, N. Garcia und H. Rohrer, *Phys. Rev. B* **32**, 1336 (1985).
- [98] R.S. Becker, J.A. Golovchenko, D.R. Hamann und B.S. Swartzentruber, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2032 (1985).
- [99] G. Binnig und H. Rohrer, *Surf. Sci.* **126**, 236 (1983).
- [100] R. Wiesendanger, L. Eng, H.R. Hidber, P. Oelhafen, L. Rosenthaler, U. Staufer und H.J. Günterodt, *Surf. Sci.* **189/190**, 24 (1997).
- [101] P. Feulner und D. Menzel, *Surf. Sci.* **154**, 465 (1985).
- [102] N. Lang, *Commun. Condens. Matter Phys.* **14**, 253 (1993).
- [103] M. Lindroos, H. Pfnür, G. Held und D. Menzel, *Surf. Sci.* **222**, 451 (1989).
- [104] H. Pfnür, G. Held, M. Lindroos und D. Menzel, *Surf. Sci.* **220**, 43 (1989).
- [105] I.J. Malik, J. Hrbek, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 10**, 2565 (1992).
- [106] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3371 (1996).
- [107] C. Stampfl, M. Scheffler, *Isr. J. Chem.* **38**, 409 (1998).
- [108] K.L. Kostov, M. Gsell, P. Jakob, T. Moritz, W. Widdra und D. Menzel, *Surf. Sci. Lett.* **394**, L138 (1997).
- [109] P. Jakob, M. Gsell und D. Menzel, *Phys. Rev. B* **59**, 13285 (1999).
- [110] K.L. Kostov, H. Rauscher und D. Menzel, *Surf. Sci.* **278**, 62 (1992).

-
- [111] Barbieri/ Van Hove SATLEED package, A. Barbieri und M.A. Van Hove, private Mitteilungen.
- [112] Phaseshift package, A. Barbieri und M.A. Van Hove, private Mitteilungen.
- [113] D. Menzel, Surf. Rev. Lett. **6**, 835 (1999).
- [114] D. Menzel, Surf. Rev. Lett. **4**, 1283 (1997).
- [115] M. Stichler, Dissertation, Technische Universität München, 1998.
- [116] M. Stichler und D. Menzel, Surf. Sci., **419**, 272 (1999).
- [117] E. Umbach, S.Kulkarni, P. Feulner und D. Menzel, Surf. Sci. **88**, 65 (1979).
- [118] P. Feulner, S.Kulkarni, E. Umbach und D. Menzel, Surf. Sci. **90**, 489 (1980).
- [119] K.L. Kostov, D. Menzel und W. Widdra, Phys. Rev. B **61**, 16911 (2000).
- [120] R. Badger, J. Chem. Phys. **2**, 128 (1934).
- [121] R. Badger, Phys. Rev. **48**, 284 (1935).
- [122] P Jakob, M. Stichler und D.Menzel, Surf. Sci. **370**, L 185 (1997).
- [123] P Jakob, private Mitteilungen
- [124] M. Lindroos, H. Pfnür, P. Feuler und D. Menzel, Surf. Sci. **180**, 237 (1987).
- [125] M. Sokolowski, T. Koch und D. Menzel, Surf. Sci. **243**, 261 (1991).
- [126] G. Held, H. Pfnür und D. Menzel, Surf. Sci. **271**, 21 (1992).
- [127] M. Lindroos, H. Pfnür und D. Menzel, Surf. Sci. **192**, 421 (1987).
- [128] P.J. Feibelman und D.R. Hamann, Surf. Sci. **179**, 153 (1987).
- [129] J. Schulz, E. Taglauer, P. Feulner und D. Menzel, Nucl. Instr. and Meth., **B 64**, 588 (1992).
- [130] M.Y. Chou und J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. **59**, 1737 (1987).
- [131] M.Y. Chou und J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. B **39**, 5623 (1989).

- [132] J. Hrbek, *J. Phys. Chem.* **90**, 6217 (1986).
- [133] J. Hrbek, *J. Catal.* **100** 523 (1986).
- [134] P. Hofmann und D. Menzel, *Surf. Sci.* **152/153**, 382 (1985).
- [135] M.A. Barteau, J.Q. Broughton und D. Menzel, *Surf. Sci.* **122**, 443 (1983).
- [136] J.P. Muscat, *Surf. Sci.* **110**, 389 (1981).
- [137] J.P. Muscat, *Surf. Sci.* **118**, 321 (1982).
- [138] J.P. Muscat, *Phys. Rev. B* **39**, 8136 (1986).
- [139] A. Schiffer, P. Jakob und D. Menzel, *Surf. Sci.* **465**, 198 (2000).
- [140] J.M.White und S. Akhter, *CRC Rev.* **14**, 131 (1988).
- [141] W. Braun, G. Held, H.-P. Steinrück, C. Stellwag und D. Menzel, *Surf. Sci.* **475**, 18 (2001).
- [142] G. Held, W. Braun, H.-P. Steinrück, S. Yamagishi, S.J. Jenkins und D.A. King, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 216102 (2001).
- [143] K. Christmann, R.J. Behm, G. Ertl und T. Matsushima, *J. Chem. Phys.* **83**, 1959 (1985).
- [144] W. Moritz, R. Imbihl, G. Ertl und T. Matsushima, *J. Chem. Phys.* **84**, 1959 (1985).
- [145] M.H. Koch, P. Jakob und D.Menzel, *Surf. Sci.* **367**, 293 (1996).
- [146] M.H. Koch, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1993.
- [147] S.-K. Shi, J.A. Schreifels und J.M. White, *Surf. Sci.* **105**, 1 (1992).
- [148] A. Schiffer, Dissertation, Technische Universität München, 1998.
- [149] J.G. Chen, S. Lehwald, G. Kisters, E. Preuss und H. Ibach, *J. Elektron Spectrosc. Rel. Phen.* **54**, 405 (1990).
- [150] J.E. Müller, M. Wuttig und H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1583 (1986).
- [151] D. Sander, Dissertation, Forschungszentrum Jülich.

-
- [152] A.J. Schell-Sorokin und R.M.Tromp, Phys. Rev. Lett. **64**, 1039 (1990).
- [153] R.E. Martinez, W.A. Augustyniak und J.A. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. **64**, 1035 (1990).
- [154] D. Sander und H. Ibach, Phys. Rev. B **43**, 4263 (1991).
- [155] E. Kampshoff, E. Hahn und K. Kern, Phys. Rev. Lett. **73**, 704 (1994).
- [156] M. Gsell, P. Jakob und D. Menzel, Science **280**, 717 (1998).
- [157] R.S. Barnes und D.J. Mazey, Proc. Roy. Soc. A **275**, 47 (1963).
- [158] R. Behrisch, J. Bottiger, W. Eckstein, J. Roth und B.M.U. Scherzer, J. Nucl. Mater. **56**, 365 (1975).
- [159] R.S. Nelson, J. Nucl. Mater. **88**, 322 (1980).
- [160] M. Schmid, W. Hebenstreit und P. Varga, S. Crampin, Phys. Rev. Lett. **76**, 2298 (1996).
- [161] M. Gsell, M. Stichler, P.Jakob und D. Menzel, Israel J. Chem. **38**, 339 (1998).
- [162] Y.D. Kim, S. Wendt, S. Schwegmann, H. Over und G. Ertl, Surf. Sci. **418**, 267 (1998).
- [163] M. Gsell, unveröffentliche Ergebnisse.
- [164] M. Mavrikakis, B. Hammer und J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **81**, 2819 (1998).
- [165] G. Michalk, W. Moritz, H. Pfnür und D. Menzel, Surf. Sci. **129**, 92 (1983).

Danksagung

Ich möchte mich bei allen herzlich bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen voran bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. D. Menzel für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl. Er sorgte für die nötigen Rahmenbedingungen, die diese Arbeit erst ermöglichten. Seine Anregungen und motivierenden Diskussionen trugen sehr zum Verständnis der untersuchten Strukturen bei.

Herrn Dr. M. Stichler danke ich für die Einführung in das für mich neue Arbeitsgebiet LEED. Er stand mit seiner Erfahrung am Experiment immer für Fragen wie auch zu meßtechnischen Problemen zur Verfügung.

Für die Betreuung des rastertunnelmikroskopischen Teils der Arbeit möchte ich mich bei Herrn Dr. habil. P. Jakob bedanken. Einige Anregungen für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen stammen noch aus meiner von ihm betreuten Diplomarbeit. Die Diskussionen unterstützten mich bei der Auswertung der Meßdaten.

Dem Gast des Lehrstuhls Herrn Prof. Dr. K. Kostov danke ich für die vielfältigen Diskussionen und Anregungen zu einem Teil der Arbeit. Dankbar bin ich auch Herrn Dr. H. Schlichting für die Hilfe bei der Konzeption und Ausführung der neuartigen Ablenkung des Elektronenstrahls zur probenschonenden Messung. Zusammen mit den Herren M. Glanz und P. Averkamp sorgte er außerdem für prompte Hilfe bei Problemen mit den Meßrechnern. Herr K. Eberle gab mir technische Hilfe und die Herren H. Eggstein und K. Kölbl die feinmechanische Unterstützung der Umbauten am Experiment. Vielen Dank auch allen Mitarbeitern von E 20 für die angenehme Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl und die anregenden Diskussionen.

Besonders danken möchte ich auch meiner Familie. Einerseits meiner Mutter, die mir das Studium finanziell erst ermöglichte. Vor allem aber den "Leidtragenden" der Endphase des Zusammenschreibens dieser Arbeit, meinem Mann Uli, der unermüdlich Korrektur gelesen hat, meinem Sohn Tizian, der nicht immer die ihm zustehende Zeit und Aufmerksamkeit bekam und der werdenden Tochter, die nicht die nötige Rücksicht und Schonung meinerseits bekam.