RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Martin Lisowski

Alkaliadsorption an gestuften Ru(0001)-Oberflächen

Diplomarbeit

HD-KIP-00-25

KIRCHHOFF-INSTITUT FÜR PHYSIK

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit
im Studiengang Physik

vorgelegt von

Martin Lisowski
aus Oppeln

2000

Alkaliadsorption an gestuften Ru(0001)-Oberflächen

Die Diplomarbeit wurde von Martin Lisowski ausgeführt am
Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

unter der Betreuung von

Herrn Priv.-Doz. Dr. Roland Platzer

und am
Kirchhoff-Institut für Physik, Heidelberg

unter der Betreuung von

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci

Die Adsorption, Diffusion und Desorption von Lithium auf Ru($10\bar{1}9$), einer vizinalen Ru(0001)-Oberfläche, wurde untersucht. Es wurde ein Verfahren gefunden und optimiert, mit dessen Hilfe die sehr reaktive Oberfläche gereinigt werden kann. Als Analysemethode wurde Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) verwendet und Peakverhältnisse genau untersucht. Die Desorption von Sauerstoff gelingt bei einer um 100 K geringeren Temperatur als von Ru(0001).
Die Morphologie der Oberfläche wurde durch Vergleich von energieabhängigen LEED-Messungen mit Simulationsrechnungen in kinematischer Näherung bestimmt. Sowohl die saubere als auch eine Sauerstoff-belegte Oberfläche liegen in der Struktur Ru[9(0001) $\times$ 2($10\bar{1}2$)] vor. Adsorbiertes Lithium zeigt in thermischen Desorptions-Spektren (TDS) einen Peak bei 800 K der von Kodesorption von CO begleitet wird; ein Beitrag der Stufen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.
Messungen der Spin-Gitter-Relaxation mit der β-Kernspinresonanz Methode zeigen, daß Lithium bei Bedeckungen kleiner 0,1 ML an den Stufen adsorbiert und entlang der Stufen diffundiert. Die Diffusionsbarriere ist $E_d = 0{,}27 \pm 0{,}01$ eV bei einem Vorfaktor von $\tau_0 = 10^{-13}$ s. Oberhalb von 0,1 ML wird mit unserer Methode keine Diffusion beobachtet.
Messungen der Infrarot-Absorption von Lithium auf Ru(0001) zeigen keinen *first layer* Effekt. Lithium-Bedeckungen größer als $0{,}7 \pm 0{,}1$ ML auf der CO-bedeckten Ru(0001)-Oberfläche führen zu einer vollständigen Dämpfung der CO-Streckschwingung.

Alkali adsorption on vicinal Ru(0001)

Adsorption, diffusion and desorption of lithium on the vicinal surface Ru($10\bar{1}9$) were investigated by β-decay-detected nuclear magnetic resonance (β-NMR), by thermal desorption spectroscopy (TDS), by auger electron spectroscopy (AES) and by low energy electron diffraction (LEED).
Carbon impurities are detected using AES by carefully analyzing peak ratios. In contrast to Ru(0001) oxygen desorbs already at 1450 K.
The surface structure was determined by comparing energy dependent LEED measurements with calculations using kinematic diffraction theory. It is found that the clean surface as well as the oxygen covered surface have a Ru[9(0001) $\times$ 2($10\bar{1}2$)] structure.
Thermal programmed desorption spectra of Li adsorbed on Ru($10\bar{1}9$) show a peak at 800 K which is accompanied by codesorption of CO, however an influence of steps can not be ruled out.
β-NMR has been employed to measure the spin lattice relaxation rate of Li adsorbed on Ru($10\bar{1}9$). The measurements show that below a coverage of 0,1 ML Li adsorbs on step sites. A diffusion along steps is found to have the diffusion barrier of $E_d = 0{,}27 \pm 0{,}01$ eV with a prefactor of $\tau_0 = 10^{-13}$ s. With our method no diffusion of Li is observed at coverages above 0,1 ML.
The infrared absorption of Li adsorbed on Ru(0001) was investigated but no first layer effect was found. Infrared absorption of Li adsorbed on a CO precovered Ru(0001) surface show a complete damping of the CO-stretch mode at Li coverages above $0{,}7 \pm 0{,}1$ ML.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Experimentelle Grundlagen **3**

2.1 β-Kernspinresonanz-Spektroskopie 3

2.2 Das ^{8}Li-Experiment 4

2.2.1 Die ^{8}Li Quelle 4

2.2.2 Die Polarisationsstufe 5

2.2.3 Der Polarisationsnachweis 7

2.2.4 Der Probenhalter 9

2.3 Methoden zur Oberflächencharakterisierung 10

2.3.1 Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) 10

2.3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) 12

2.3.3 Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS) 14

2.3.4 Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) 16

3 Die Ru(10$\bar{1}$9)-Oberfläche **20**

3.1 Kristallographie 20

3.2 Beschreibung der Probe 21

3.3 Präparation der Oberfläche 23

3.3.1 Nachweis von Verunreinigungen 23

3.3.2 Beseitigen der Verunreinigungen 27

4 LEED Experimente **30**

4.1 Messungen 32
4.2 Simulationsrechnungen 35
4.3 Vergleich von Experiment und Rechnung 36
4.4 Symmetriekriterium 39

5 Lithium - TDS **41**
5.1 Aufbringen von Lithium 41
5.2 Die Desorption von Lithium 42

6 Relaxationsmessungen - ^{8}Li auf Ru(10$\bar{1}$9) **46**
6.1 Relaxationsmechanismen 46
6.1.1 Korringa-Relaxation 47
6.1.2 Diffusive Relaxation 47
6.2 Bedeckungsabhängigkeit der Relaxation 48
6.3 Diffusionsmodelle auf einer gestuften Oberfläche 49
6.4 Messungen 51

7 Infrarot-Reflektions-Spektroskopie auf Ru(0001) **55**
7.1 Probe und Probenhalter 55
7.2 Präparation 57
7.3 Infrarotspektren 57
7.4 Bestimmung der Lithium-Bedeckung 58
7.5 Messungen mit Lithium auf Ru(0001) 61

8 Zusammenfassung und Ausblick **65**

Abkürzungsverzeichnis **68**

Literaturverzeichnis **69**

Kapitel 1

Einleitung

Die Adsorption von Alkaliatomen auf Metalloberflächen ist sowohl in der Forschung als auch in der technologischen Anwendung von großer Bedeutung. Technologisch wird die Erniedrigung der Austrittsarbeit durch Alkaliadsorption ausgenutzt [1], z.B. für Photokathoden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die Katalyse. Hier wirkt oft ein Alkaliatom als Promotor für chemische Reaktionen. Bekannte Beispiele sind die Fischer-Tropsch-Synthese von Kohlenwasserstoffen und das Haber-Bosch Verfahren zur Ammoniaksynthese. Üblicherweise werden für die Ammoniaksynthese Eisen-Katalysatoren eingesetzt, die jedoch den Nachteil haben, nur bei sehr hohen Drücken (> 200 bar) und hohen Temperaturen ($600°$) zu funktionieren. Von Ruthenium, dem in dieser Arbeit untersuchten Metall, erwartet man, daß es die Ammoniaksynthese bei sehr viel kleineren Drücken und Temperaturen ermöglicht. Zwei sehr wichtige Aspekte der Katalyse sind zum einen die Diffusion der Reaktanden und zum anderen das Vorhandensein bzw. die Rolle von reaktionsfördernden Adsorptionsplätzen. In diesem Zusammenhang ist die Untersuchung von gestuften Metalloberflächen interessant, denn sie zeigen wesentlich bessere katalytische Eigenschaften als ungestufte. So findet der reaktionsbegrenzende Schritt bei der Ammoniaksynthese, die Spaltung des N_2-Moleküls, auf Ruthenium bevorzugt an Stufen statt [2] und wird durch adsorbierte Alkaliatome begünstigt.

In der physikalischen Forschung spielt die Alkaliadsorption ein große Rolle aufgrund der einfachen elektronischen Struktur der Alkaliatome. Insbesondere die fehlenden d-Elektronen erleichtern die theoretischen Berechnungen. Auch verhalten sich Alkaliatome aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung völlig anders als andere Adsorbate. Sie clustern nicht und können daher sehr gut isoliert betrachtet werden.

Die Arbeitsgruppe ^{8}Li am Max-Planck Institut für Kernphysik in Heidelberg untersucht das Verhalten von Lithium auf kristallinen Oberflächen, wobei die Schwerpunkte das Diffusionsver-

halten der Lithiumatome und die lokale elektronische Zustandsdichte am Ort der Lithiumkerne sind. In der Arbeitsgruppe wird hierzu neben weitverbreiteten Methoden der Oberflächenphysik eine Methode der nuklearen Festkörperphysik, die β-Kernspinresonanz-Spektroskopie (β-NMR) verwendet.

Der Inhalt dieser Arbeit ist die Oberflächenphysik auf gestuftem Ruthenium, speziell wird das Verhalten von adsorbiertem Lithium untersucht. Auf der glatten Ru(0001)-Oberfläche sind bereits Untersuchungen zur Diffusion vorgenommen worden [3, 4]. Dabei gab es Hinweise darauf, daß die – auf einer realen Oberfläche immer vorhandene – geringe Stufendichte zu einer meßbaren Änderung des Diffusionsverhaltens führt. Die Verteilung einer solchen Stufendichte ist jedoch schwierig zu bestimmen. Um die Rolle der Stufen bei der Diffusion zu klären, hat man deshalb beschlossen die Messungen auf einer Oberfläche durchzuführen, die eine bekannte, über den Kristall konstante, Stufendichte hat: Ru($10\bar{1}9$). Diese Messungen sind Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Es folgt eine kurze Übersicht dieser Arbeit:

In Kap. 2 werden zunächst die experimentellen und theoretischen Grundlagen zusammengestellt.

Kap. 3 beschäftigt sich mit der Präparation und Charakterisierung der Ru($10\bar{1}9$)-Oberfläche. Die erhöhte Reaktivität von gestuften Oberflächen zeigt hier Konsquenzen bezüglich der Analysemethoden, die sonst eingesetzt werden.

Die Stufendichte ist von großer Wichtigkeit für die Diffusion. Da die Möglichkeit besteht, daß mehrere Stufen zu einer großen verschmelzen (sog. *step bunching*), ist eine Untersuchung der Stufenstruktur vorgenommen worden (Kap. 4).

In Kap. 5 wird die thermische Desorption von Lithium von der gestuften Oberfläche untersucht. Die Ergebnisse sind Voraussetzung für die genaue Dosierung der Lithium-Mengen, welche sich nur auf diese Weise über einen Bereich von 0 bis 1 ML nachweisen lassen.

Kap. 6 stellt die Relaxations-Messungen (β-NMR) vor, welche zeigen, daß die Diffusion von Li sich auf der gestuften Oberfläche grundlegend anders verhält als auf der glatten.

Ergänzend zu den früheren Messungen wurde an der Universität Heidelberg die Infrarot-Absorption von Lithium auf Ru(0001) gemessen (Kap. 7). Die Messungen können in Zukunft auf gestufte Oberflächen ausgeweitet werden und zusätzliche Informationen über die Stufen und den Adsorptionsplatz der Lithium-Atome liefern.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Funktionsweise und der experimentelle Aufbau der verwendeten Apparaturen beschrieben. Die in späteren Kapiteln benötigten theoretischen Grundlagen werden ebenfalls hier erläutert.

2.1 β-Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die klassische NMR (nuclear magnetic resonance) ist eine etablierte Methode zur Untersuchung des Volumens von Festkörpern. Eine Anwendung auf Oberflächen scheitert jedoch an der geringen Zahl der Atome an Oberflächen: typischerweise werden mindestens 10^{18} Kerne benötigt, um ein nachweisbares Signal zu erhalten. Eine Oberfläche hat jedoch nur ca. 10^{15} Atome pro cm^2. Dieses Problem läßt sich jedoch lösen durch eine leichte Abwandlung des NMR-Prinzips unter Verwendung einer radioaktiven nuklearen Sonde. Der Gewinn in der Signalgröße wird durch zwei Verbesserungen erzielt:

- Die nukleare Sonde ^{8}Li ermöglicht über ihren β^--Zerfall einen Einzelteilchennachweis. Im Unterschied zur klassischen NMR wird die Polarisation des Sonden-Ensembles nicht durch Resonanzabsorption einer Radiofrequenz gemessen, sondern durch Nachweis der β-Elektronen, die beim Zerfall der Sondenkerne bevorzugt entgegen dem Kernspin ausgesandt werden. Die Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung ermöglicht hier über die Anisotropie des β-Zerfalls die Messung der Kernspinpolarisation eines ^{8}Li-Ensembles.

- Die Polarisation der Sondenkerne kann durch optisches Pumpen auf nahezu 1 erhöht werden. In der klassischen NMR ist die Polarisation durch die Boltzmann-Verteilung der Besetzungszahlen gegeben und liegt in der Größenordnung von 10^{-6}.

Die Methode der β-NMR besteht nun darin, zunächst die Kernspins der ^{8}Li-Atome auszurichten (zu polarisieren), diese polarisierten Atome auf die Oberfläche zu bringen, und anschließend den zeitlichen Zerfall (Relaxation) dieser Polarisation zu beobachten. Durch Wechselwirkung mit der Oberfläche zerfällt die Polarisation mit einer charakteristischen Relaxationsrate $\alpha = 1/T_1$ (Spin-Gitter-Relaxation):

$$P_z(t) = P_z(0)e^{-\alpha t}. \tag{2.1}$$

Die Messung dieser Relaxationsrate in Abhängigkeit verschiedener Parameter (Temperatur, Magnetfeld, Oberflächenpräparation) erlaubt Rückschlüsse auf die vorhandenen Wechselwirkungen, was das Ziel des Experiments ist.

2.2 Das ^{8}Li-Experiment

In den folgenden Abschnitten soll der Aufbau und die Funktion des Experiments beschrieben werden.

Das ^{8}Li-Experiment ist am Meßplatz L6 des MP-Tandem-Beschleunigers im Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg aufgebaut. Die Apparatur (Abb. 2.1) besteht im wesentlichen aus zwei Vakuum-Kammern: Die sog. Quellenkammer (Basisdruck 10^{-9} mbar) dient der Erzeugung des Isotops ^{8}Li. Die daran angeschlossene UHV-Kammer (Basisdruck $5 \cdot 10^{-11}$ mbar) beinhaltet einen Manipulator mit Probenhalter und eine Anzahl üblicher Apparaturen zur Oberflächen-Charakterisierung und -Präparation.

2.2.1 Die ^{8}Li Quelle

Die ^{8}Li-Quelle dient der Produktion eines Strahls von ^{8}Li Atomen thermischer Geschwindigkeit. ^{8}Li ist β^--instabil und hat eine Halbwertszeit von 0,84 s, daher muß es während der Messung produziert werden. Hierzu wird ein ^{7}Li^{+3}-Ionenstrahl (24 MeV, 1 μA) des Beschleunigers auf ein Deuterium-Gastarget ($p_{D_2} = 6$ bar, $T = 77$ K) fokussiert, in dem in einer Neutronen-Pickup-Reaktion das ^{8}Li produziert wird:

$$^7Li^{+3} + d \longrightarrow {}^8Li^{+3} + p \tag{2.2}$$

Die aus dem Target tretenden ^{8}Li^{+3}-Ionen haben eine Energie von etwa 10 MeV. Damit sie nicht in die Probe implantiert werden, sondern auf der Oberfläche adsorbieren, müssen sie auf thermische Geschwindigkeiten abgebremst werden und um optisches Pumpen zu ermöglichen, müssen die Ionen zudem mit einer Elektronenhülle ausgestattet werden. Dies ist die Aufgabe des sog. Thermalisierers. Es handelt sich dabei um ein Graphitröhrchen, das resistiv auf ca. 1300°C

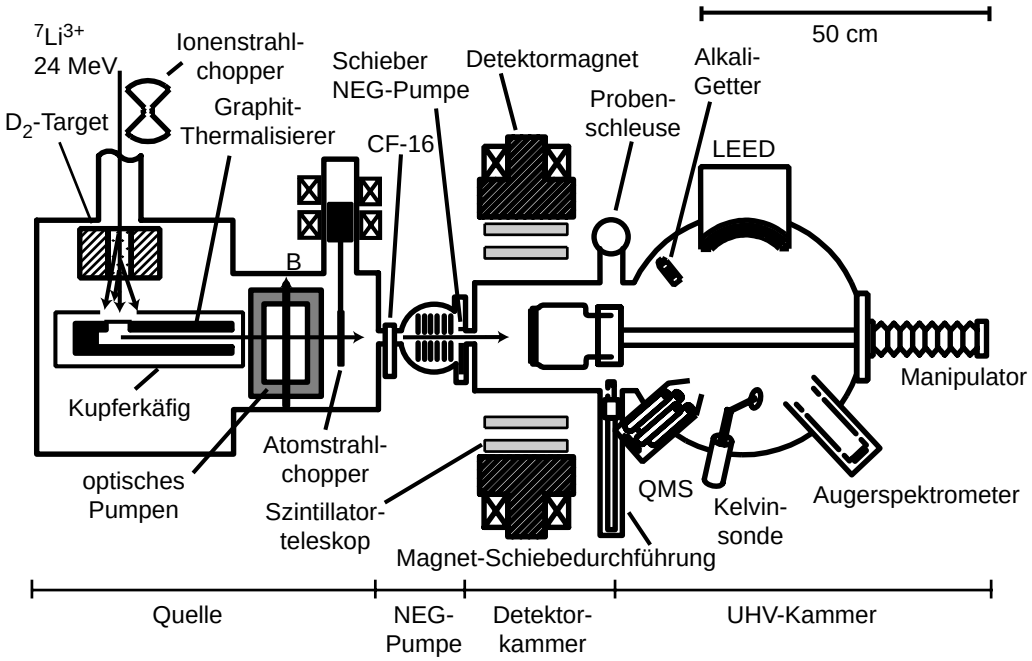

Abbildung 2.1: *Aufbau der ^{8}Li-Apparatur.*

geheizt wird ($I \geq 100$ A, $U = 10$ V). Die Austrittarbeit von Graphit (4,4 eV) ist kleiner als Ionisationsenergie von Lithium (5,4 eV), daher verläßt das Lithium den Thermalisierer als Atom. Die hohe Temperatur ist notwendig, damit die implantierten ^{8}Li-Ionen schnell an die Oberfläche des Graphit-Rohres diffundieren und desorbieren, bevor sie zerfallen. Die Geometrie des Rohres ist so gewählt, daß die desorbierten ^{8}Li-Atome vorzugsweise in Richtung Proben-Oberfläche fliegen. Weitere Details der ^{8}Li-Quelle finden sich in [4, 5, 6].

2.2.2 Die Polarisationsstufe

Die Kernspinpolarisation wird durch optisches Pumpen aufgebaut. Hierzu durchfliegen die ^{8}Li-Atome einen zirkular polarisierten Laserstrahl geeigneter Frequenz. Das Pumpen findet in einem Magnetfeld von ca. 1,5 mT statt. Durch die Hyperfeinwechselwirkung sind Elektronenspin und Kernspin ($I = 2$) gekoppelt. Das Termschema des Valenzelektrons ist in Abb. 2.2 zu sehen. Zum Pumpen wird Licht auf der D_1 Linie eingestrahlt (671 nm). Wegen der Hyperfeinaufspaltung des $^2S_{1/2}$-Grundzustandes muß das Laserlicht auf zwei um 382 MHz verschiedenen Frequenzen eingestrahlt werden; dies wird durch Modulation mit einem elektro-optischen Modulator ($LiTaO_3$) erreicht.

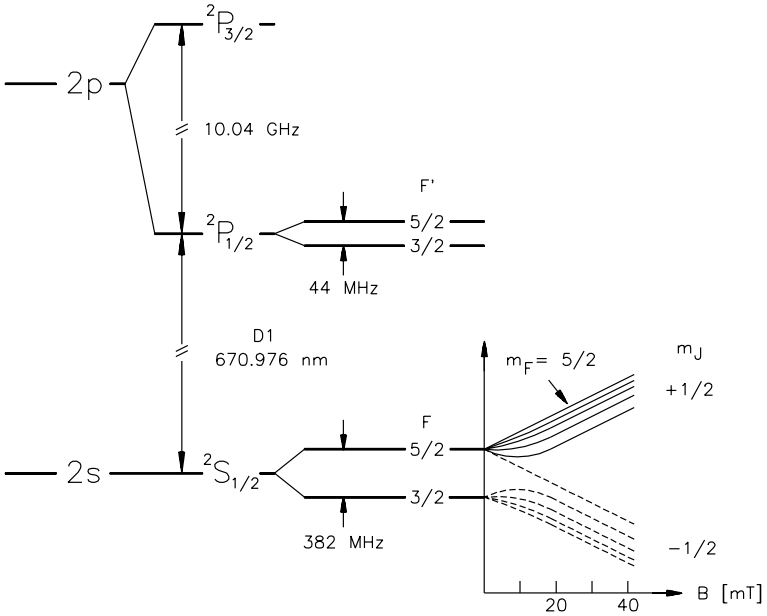

Abbildung 2.2: *Niveauschema des* ^{8}*Li-Valenzelektrons*

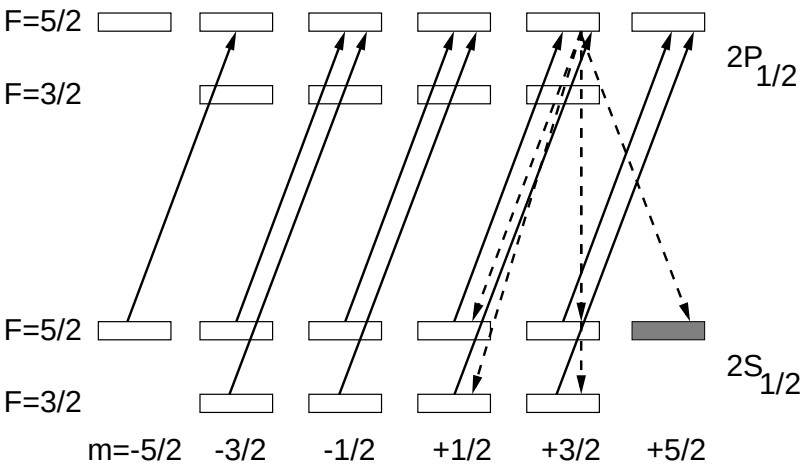

Abbildung 2.3: *Optisches Pumpen mit* σ_+*-Licht*

Die Absorption des σ^+-Pumplichtes (Abb. 2.3) hat einen Übergang mit $\Delta m_F = 1$ zur Folge; die Abregung aus den P-Niveaus erfolgt mit $\Delta m_F = 0, \pm 1$. Daher wird durch mehrere Pumpzyklen (ca. 100) der Zustand mit $m_F = +5/2$ populiert, das entspricht dem Kernspinzustand $|I = 2, m_I = +2>$. Typische erzielte Polarisationen liegen bei $P_z \approx 0{,}7$ bis 0,9 [7]. Mit einem $\lambda/4$-Plättchen kann die Polarisation des Laserlichtes und damit die Kernspinpolarisation umgekehrt werden, um apparative Asymmetrien zu eliminieren.

Das Lasersystem besteht aus einem mit einem Argon-Ionen-Laser gepumpten Dye-Laser mit einer optischen Leistung von 30 – 100 mW bei den Pumpfrequenzen. Die Frequenz-Stabilisierung geschieht durch Vergleich mit der in einem Magnetfeld geeignet verschobenen D_1 Linie von ^{7}Li, die in Laser-induzierter Floureszenz an einem separaten Atomstrahl gewonnen wird. Für weitere Informationen siehe [8].

2.2.3 Der Polarisationsnachweis

Der polarisierte ^{8}Li-Strahl trifft nun auf die Oberfläche. Diese befindet sich in einem Magneten ($B_{max} = 0.9$ T). Die magnetischen Feldlinien verlaufen senkrecht zur Strahlachse und parallel zur Oberfläche.

Die Funktion der β-NMR beruht auf der Anisotropie des β-Zerfalls [9, 10]:

$$\beta^- - \text{Zerfall:} \qquad {}^8Li \rightarrow e^-(E_\beta \leq 12.45 MeV) + \bar{\nu_e} + {}^8Be^*(3.08\ MeV) \tag{2.3}$$

Das β-Elektron wird bevorzugt in Gegenrichtung des Kernspins ausgesandt: Die Wahrscheinlichkeit $W(\Theta)$, daß das β-Elektron im Winkel Θ zum Kernspin emittiert wird, ist [11]

$$W(\Theta) \sim (1 + A\frac{v}{c}P_z\cos(\Theta)), \qquad A = -\frac{1}{3}, \quad \frac{v}{c} \approx 1 \tag{2.4}$$

Daher läßt sich aus der Zählratendifferenz zweier gegenüberliegender Detektoren[1] auf die Ausrichtung des Kernspins bzw. die Kernspin-Polarisation des ^{8}Li-Ensembles schließen, siehe Abb. 2.4. P_z ist die sog. Vektorpolarisation, die sich aus den Besetzungszahlen n_i der 5 Kernunterzustände mit magnetischer Quantenzahl i wie folgt zusammensetzt:

$$P_z = n_2 + \frac{1}{2}n_1 - \frac{1}{2}n_{-1} - n_2. \tag{2.5}$$

Die (Vektor-)Polarisation ist proportional zum sog. Asymmetrieeffekt ϵ:

$$P_z \sim \epsilon = \frac{N(0°) - N(180°)}{N(0°) + N(180°)} \tag{2.6}$$

Hierbei sind $N(0°)$ und $N(180°)$ die Anzahl der registrierten Elektronen in bzw. entgegen dem Magnetfeld. Weitere Details zum Magneten und zum Detektorsystem finden sich in [12, 13, 8]

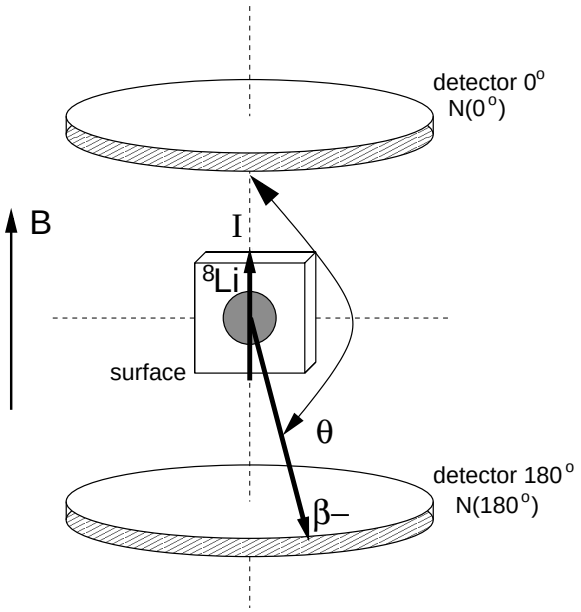

Abbildung 2.4: *Messung der Polarisation über die Anisotropie des β-Zerfalls*

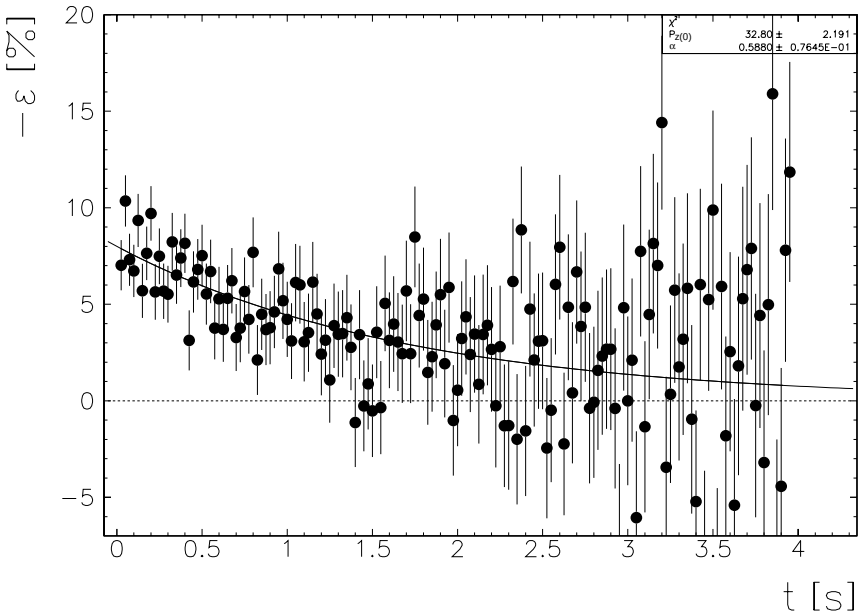

Abbildung 2.5: *Beispiel-Messung des Zerfalls der Polarisation. Es ist nur die Meßphase dargestellt. Die Relaxationsrate ist in diesem Fall* $\alpha = (0,59 \pm 0,08)s^{-1}$. *Die Polarisation zum Zeitpunkt* $t = 0$ *ist* $P_z(0) = (33 \pm 2)\%$.

Ein Meßzyklus läuft wie folgt ab: Zunächst wird für 0,5 s das ^{8}Li auf der Oberfläche akkumuliert (Aktivierungsphase). Anschließend wird die Polarisation für 4 s mit 25 ms Zeitauflösung gemessen (Meßphase), siehe Abb. 2.5. Um ausreichen Statistik für die Bestimmung der Relaxationsrate zu haben, müssen ca. 300000 β-Zerfälle registriert werden. Das entspricht ca. 1600 Meßzyklen, d.h. mindestens 3 h Meßdauer. Die Oberfläche wird dabei in regelmäßigen Abständen neu präpariert (mindestens alle 30 min).

2.2.4 Der Probenhalter

Der Aufbau des Probenhalters ist in Abb. 2.6 zu sehen. Der Ru-Kristall wird seitlich von zwei Wolfram-Bügeln eingeklemmt, die über Spahir-Plättchen elektrisch isoliert, thermischen Kontakt zu einem Kupfer-Block haben. Der Kupfer-Block ist über eine Kupferlitze mit einem Silber-Block verbunden, der von flüssigem Stickstoff durchflossen wird. Das Heizen der Probe erfolgt mit einer Elektronenstoßheizung. Das Filament sitzt hierbei ca. 0,5 mm hinter der Probe und wird auf bis zu 1000 V negatives Potential gelegt, um die emittierten Elektronen zur Probe zu beschleunigen. Die Probe selbst ist üblicherweise geerdet. Die Temperatur wird über ein an die Rückseite gepunktetes Thermoelementpaar (Ni/NiCr, Typ K) gemessen und über ein auf einem PC implementierten Proportional-Integral-Differential-Regler (PID) geregelt.

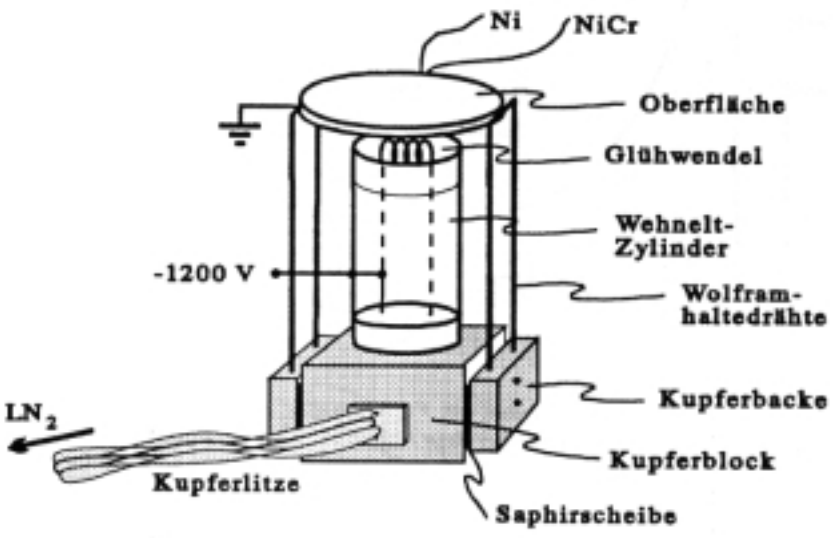

Abbildung 2.6: *Aufbau des Probenhalters [14].*

[1] Tatsächlich werden vier Detektoren verwendet, wobei jeweils zwei in Koinzidenz geschaltet sind.

2.3 Methoden zur Oberflächencharakterisierung

2.3.1 Auger-Elektronen Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen Spektroskopie dient zur Identifizierung der auf einer Oberfläche vorkommenden Elemente.

Es wird mit einer Elektronenkanone ein Strahl mit hoher (hier: 3 keV) Energie auf die Oberfläche geschossen. Diese Elektronen stoßen unter anderem auch mit kernnahen Elektronen der Probenatome und ionisieren diese. Der nun unbesetzte Zustand im Probenatom kann auf zwei Weisen durch Elektronen höherer Zustände besetzt werden:

1. Ein Elektron eines energetisch höheren Zustands fällt unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung in den unbesetzten Zustand.
2. Es findet der sog. Auger-Prozeß statt: Ein Elektron einer höheren Schale fällt in den unbesetzten Zustand, gibt aber die Energie nicht in Form von Strahlung ab, sondern überträgt sie auf ein weiteres Elektron, das sog. Auger-Elektron, welches dann das Atom verläßt.

Die Energie des Auger-Elektrons ist daher gleich dem Energieunterschied der beiden Niveaus, und somit für das Element charakteristisch. Da die Energieen der Auger-Elektronen im Bereich einiger zehn bis einigen hundert Elektronenvolt liegen und für solche Elektronen die freie Weglänge im Festkörper wenige Angström beträgt, können nur Auger-Elektronen aus oberflächennahen Atomen den Festkörper verlassen, siehe Abb. 2.7.

Die von der Probe kommenden Elektronen werden energieaufgelöst detektiert. Als Analysator wird ein sog. **C**ylindrical **M**irror **A**nalyzer (CMA, Riber OPC 105), siehe Abb. 2.8, verwendet. Die rückgestreuten Elektronen durchlaufen dabei eine Anordnung von zwei konzentrischen Metallzylindern, von denen der innere auf Probenpotential liegt und der äußere auf einem hohen negativen Potential. Solange sich die Elektronen im inneren Zylinder befinden, fliegen sie geradlinig, da es ein feldfreier Raum ist. Durch einen Spalt im inneren Zylinder gelangen sie in den Zwischenraum der beiden Zylinder und werden von dem äußeren Zylinder radial nach innen abgestoßen. Haben sie die richtige Energie, können sie durch einen zweiten Spalt am Ende des inneren Zylinders wieder austreten, wo sie auf einen Sekundärelektronenverfielfacher (SEM) treffen und in ein elektronisches Signal gewandelt werden.

Die Auger-Elektronen führen zu Peaks auf dem Untergrund der inelastisch gestreuten Elektronen. Diese Peaks sind jedoch im Vergleich zum Untergrund sehr klein, da nur wenige Auger-

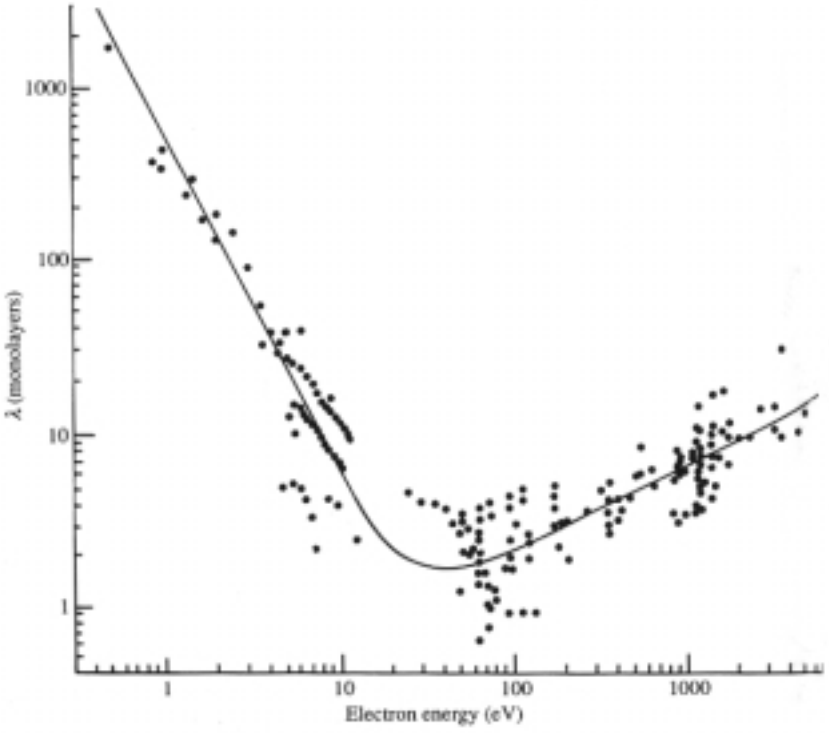

Abbildung 2.7: *Freie Weglänge von Elektronen in Metallen, nach [15]*

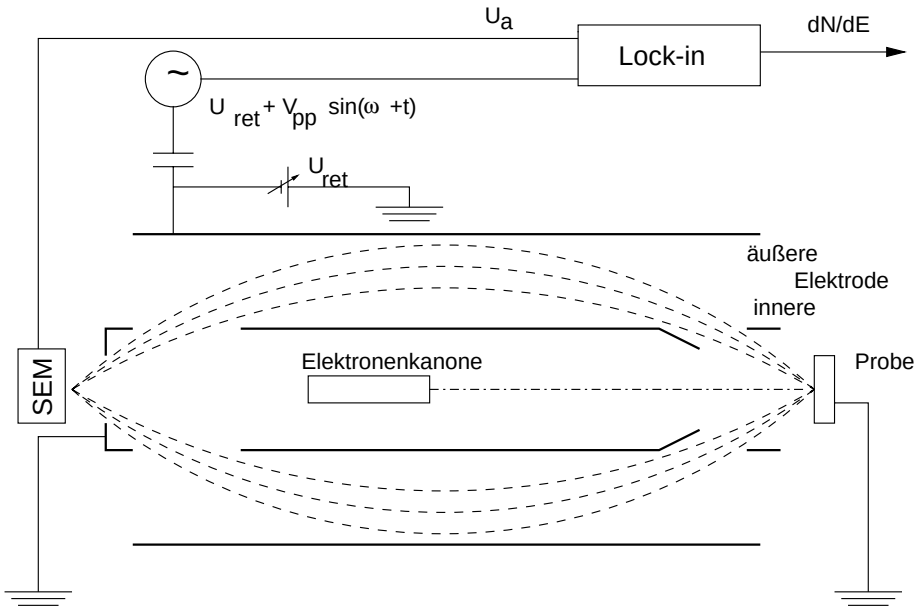

Abbildung 2.8: *Aufbau des Augerspektrometers mit CMA.*

Elektronen den Festkörper ohne Energieverlust verlassen. Daher wird das Signal mit einem Lock-In-Verstärker (EG&G Princeton Applied Research 5209) elektronisch differenziert. In den abgebildeten Spektren ist daher immer $dN(E)/dE$ gegen E aufgetragen.

Die Signalgröße hängt von der elektronischen Struktur der inneren Schalen ab. Daher ist ein direkter Vergleich der Signalhöhen verschiedener Elemente nicht möglich. Aus Spektren von Proben bekannter Zusammensetzung können aber Skalierungsfaktoren ermittelt werden, die dann die Bestimmung der Häufigkeit verschiedener Elemente an der Oberfläche ermöglichen.

2.3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die LEED Methode (Low Energy Electron Diffraction) dient zur Bestimmung der periodischen Struktur von Oberflächen. Die Oberflächensensitivität wird durch die geringe Eindringtiefe der niederenergetischen Elektronen (bis ca. 1 keV) erreicht (siehe Abb. 2.7).

LEED basiert auf der Interferenz elastisch gestreuter Elektronen. Ein monoenergetischer Strahl von Elektronen wird auf die Oberfläche geschossen. Die elastisch reflektierten Elektronen werden anschließend auf einem halbkugelförmigen Leuchtschirm nachgewiesen.

Da man es bei LEED mit elastischer Streuung zu tun hat, gilt die Impulserhaltung. Diese hat formuliert mit $\vec{k}$-Vektoren folgende Form:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{K} \tag{2.7}$$

wobei $\vec{k}_0$ für die einfallende Welle, $\vec{k}$ für die reflektierte Welle und $\vec{K}$ für den Impulsübertrag $\vec{P} = \hbar\vec{K}$ auf das Gitter stehen. Wegen der Periodizität des Gitters gilt folgende Streubedingung für konstruktive Interferenz:

$$\vec{K} = \vec{G}_{hkl} \tag{2.8}$$

wobei $\vec{G}_{hkl}$ ein Vektor des reziproken Gitters ist. Das reziproke Gitter ist die Fouriertransformierte des realen Gitters. Es gilt:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \tag{2.9}$$

$$\vec{b_i} \cdot \vec{a_j} = 2\pi\delta_{ij} \tag{2.10}$$

Hierbei sind die $\vec{a}_i$ die Basisvektoren des realen Gitters und die $\vec{b}_i$ die Basisvektoren des reziproken Gitters. An Gl. 2.10 sieht man, daß die Basisvektoren des reziproken Gitters senkrecht auf denen des realen Gitters stehen und die reziproke Länge haben.[2] Eine periodische Oberfläche kann mit nur zwei Basisvektoren beschrieben werden. Senkrecht zur Oberfläche gibt es keine

[2] Der Faktor 2π kommt von der Beziehung $k = 2\pi/\lambda$.

Periodizität; daher ist das reziproke Gitter auch kein Punktgitter, sondern ein „Stabgitter“. Die Stäbe stehen dabei senkrecht zur Oberfläche. Abb. 2.9 zeigt die sog. Ewald-Konstruktion des Streuprozesses aus Gl. 2.7.

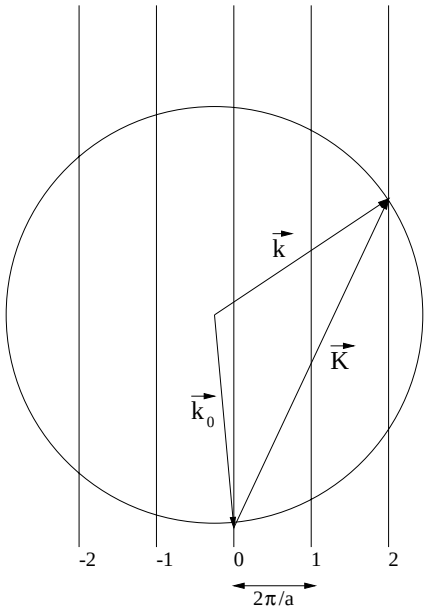

Abbildung 2.9: *Ewald-Konstruktion einer eindimensionalen „Oberfläche“. Die senkrechten Linien sind die Stäbe der reziproken Raumes mit Indizes* (h)*, ihr Abstand ist* $2\pi/a$ *(*a *= Gitterabstand). Alle k-Vektoren starten im Mittelpunkt der Ewald-Kugel und enden am Rand (Impulserhaltung). Der Radius der Ewald-Kugel ist* $\sqrt{2mE}/\hbar$*. Der Vektor der einfallenden Welle,* $\vec{k}_0$*, endet am Gitter-Stab* $(h = 0)$ *und bestimmt den Einfallswinkel des Elektronenstrahls zur Oberfläche. Der Vektor* $\vec{k}$ *legt die Beobachtungsrichtung fest. Ein Reflex ist nur für Richtungen zu sehen, bei denen* $\vec{k}$ *auf einem Stab des reziproken Raumes endet.*

LEED an gestuften Oberflächen

Es soll nun anschaulich erläutert werden, wie das LEED-Bild einer gestuften Oberfläche zustandekommt (Beispiel siehe Abb. 3.2).

Das Atomgitter einer gestuften Oberfläche kann man beschreiben als Faltung einer Terrasse mit einer im Abstand und Winkel der Stufen periodischen Funktion (siehe Abb. 2.10).

Weil das reziproke Gitter gerade die Fouriertransformierte des realen Gitters ist, kann man mittels des Faltungssatzes

$$FT(A * B) = FT(A) \cdot FT(B) \tag{2.11}$$

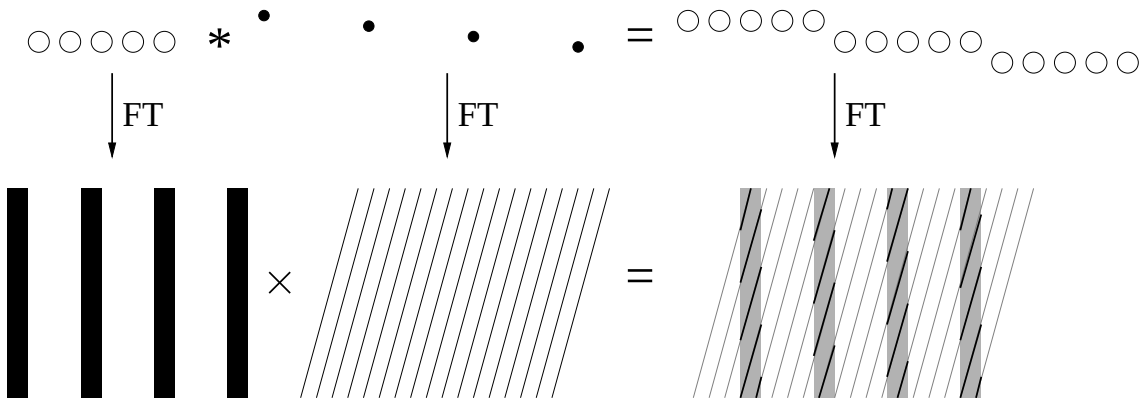

Abbildung 2.10: *Der Einfachheit halber wird hier eine eindimensionale Oberfläche betrachtet. oben: Konstruktion des realen Stufengitters. unten: Konstruktion des reziproken Gitters. Das Terrassengitter hat breite Reflexe, da die Terrassen schmal sind.*

das reziproke Gitter aus obiger Konstruktion ermitteln: Es ist das Produkt der reziproken Gitter der beiden Strukturen (Terrasse und Stufen). Die Multiplikation hat zur Folge, daß nur dort Reflexe zu sehen sind, wo beide reziproke Einzelgitter ungleich Null sind, d.h. die Reflexe des Atomgitters werden aufgespalten.

2.3.3 Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS)

Die Thermische Desorptions-Spektroskopie ermöglicht die Bestimmung der Desorptionsenergie eines Adsorbats sowie die Bestimmung der relativen Bedeckung einer Oberfläche mit einem Adsorbat.

Es wird die Temperatur der Probe mit einer bestimmten Heizrate β linear erhöht und gleichzeitig mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG125) der Partialdruck des zu untersuchenden Adsorbats aufgezeichnet. Der Ionisationsbereich des Massenspektrometers ist von einer Edelstahlhaube umschlossen, die eine ca. 5 mm große Öffnung hat. Die Probe ist ca. 1 mm vor dieser Öffnung plaziert, um möglichst wenig Desorption von der Rückseite der Probe oder vom Probenhalter zu messen.

Der Desorptionsprozeß kann durch eine Kontinuitätsgleichung beschrieben werden:

$$\frac{dN_g}{dt} = -\frac{dN_{ad}}{dt} - \frac{N_g S_p}{V} + L \tag{2.12}$$

N_g = Zahl der Teilchen in der Gasphase
N_{ad} = Zahl der adsorbierten Teilchen
S_p = Saugleistung
V = Kammervolumen
L = Leckrate

Setzt man $N_g = pV/(kT_g)$ ein, so erhält man für die Desorptionsrate

$$r = \frac{dN_{ad}}{dt} = \frac{1}{kT_g}\left(V\frac{dp}{dt} + S_p p\right) - L. \tag{2.13}$$

Der Term $V dp/dt$ und die Leckrate L sind bei großer Saugleistung gegen $S_p p$ vernachlässigbar, daher ist die Desorptionsrate proportional zum Partialdruck:

$$r = \frac{S_p}{kT_g}p. \tag{2.14}$$

Das Integral eines TD-Spektrums $p(T)$ von T_1 bis T_2 ist proportional zur Zahl der in diesem Temperaturintervall von der Oberfläche desorbierten Teilchen:

$$N_{ad}(T_1) - N_{ad}(T_2) \sim \int_{T_1}^{T_2} p(T)dT \sim \int_{T_1}^{T_2} r(T)dT. \tag{2.15}$$

Ist bei T_2 das Adsorbat vollständig desorbiert, dann ist dieses Integral proportional zu der Bedeckung der Oberfläche mit diesem Adsorbat. Die Bedeckung 1 Monolage (ML)[3] läßt sich aus einem TD-Spektrum bestimmen, daher kann mit Hilfe der Integrale von TD-Spektren die Bedeckung in ML bestimmt werden.

Ist das Substrat mit mehreren Lagen eines Adsorbats bedeckt, so werden bei steigender Temperatur zunächst die oberen Lagen mit Ausnahme der untersten desorbieren. Der dabei auftretende Peak im TD-Spektrum ist umso größer, je größer die Anfangsbedeckung ist – er sättigt nicht, wenn man Anfangsbedeckung erhöht. Daher ist er leicht identifizierbar. Die verbleibende Monolage an Adsorbat ist direkt an das Substrat gebunden und desorbiert erst bei höheren Temperaturen.

Ein Modell für die Desorption ist die Polany-Wigner-Gleichung:

$$r(\Theta) = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu\Theta^x \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \tag{2.16}$$

Θ = (Rest-)Bedeckung
ν = Vorfaktor
E = Desorptionsenergie
x = Desorptionsordnung

Die Desorptionsordnung x ist abhängig von der Desorptionskinetik:

[3] 1 ML = max. Zahl der Teilchen, die direkt an das Substrat gebunden sind.

- 0. Ordnung: Die Desorptionsrate ist unabhängig von der Restbedeckung. Das ist bei Multilagendesorption der Fall, d.h. für Bedeckungen > 1 ML.
- 1. Ordnung: Die Desorptionsrate ist proportional zur Restbedeckung. Dies ist bei Bedeckungen < 1 ML der Fall, wenn die Adsorbat-Teilchen einzeln desorbieren.
- 2. Ordnung: Die Desorptionsrate ist proportional zum Quadrat der Restbedeckung. Dies ist der Fall, wenn Adsorbat-Teilchen nicht einzeln desorbieren, sondern erst zu einem Molekül rekombinieren müssen.

Anhand der Peakform und der Abhängigkeit des Peakmaximums von der Anfangsbedeckung kann man die Desorptionsordnung des zugrunde liegenden Desorptionsprozeß ablesen. Die Zuordnung einer Desorptionsordnung wird jedoch schwierig, wenn die Desorptionsenergie E und der Vorfaktor ν von der Bedeckung Θ abhängig sind.

2.3.4 Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS)

Die Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie ermöglicht die Messung der Schwingungsspektren von adsorbierten Molekülen. Das oszillierende elektrische Feld des einfallenden Lichts regt adsorbierte Moleküle zu Schwingungen an, sofern diese ein elektrisches Dipolmoment in Feldrichtung haben. Bei der Resonanzfrequenz der Schwingung wird das Licht verstärkt absorbiert und man beobachtet einen Absorptionspeak.

Durch Wechselwirkungen des Adsorbats und des elektrischen Feldes mit den Elektronen des Substrates kommt es zu Veränderungen der Absorptionslinien und evtl. zu neuen Resonanzen.

Experimenteller Aufbau

Die Apparatur wird von der Arbeitsgruppe Pucci an der Universität Heidelberg betrieben. Sie besteht aus einem kommerziellen Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (Bruker IFS66v/S) und einer UHV-Kammer (Basisdruck $1 \cdot 10^{-10}$ mbar). Der IR-Strahl wird im Spektrometer von einer breitbandigen IR-Quelle (Globar) erzeugt. Der Strahlengang im Spektrometer wird im nächsten Abschnitt erläutert. Außerhalb des Spektrometers geht der Strahl durch einen Polarisator und ein Diamant-Fenster in die UHV-Kammer (Abb. 2.11). Dort trifft er auf die um die vertikale Achse drehbare Probe und wird von ihr auf die Spiegel S14, S15 und S16 reflektiert, die um die Probe herum drehbar sind. Der Spiegel S17 lenkt dann den Strahl durch ein zweites Diamantfenster aus der UHV-Kammer heraus in eine Detektor-Kammer. Dort wird der Strahl von Spiegel S18 auf den Detektor fokussiert.

Der verwendete MCT-Detektor (Mercury Cadmium Tellurid, Burker D316) hat eine hohe Detektivität im Bereich 600 – 7000 cm^{-1}. Es handelt sich um einen Halbleiter, der so dotiert ist, daß innerhalb der Bandlücke Elektronenzustände entstehen. Bei Bestrahlung mit IR-Licht werden die Elektronen in das Leitungsband gehoben und erhöhen so Leitfähigkeit des Halbleiters, was elektronisch ausgewertet werden kann. Da bei Raumtemperatur der Prozeß auch schon durch thermische Anregung geschehen kann, muß der Detektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Etwa zwei Stunden nach dem Einkühlen ist der Zustand des Detektors stabil und es können für ca. 4 h Messungen durchgeführt werden. Der Detektor erwärmt sich während der Meßzeit langsam und seine Empfindlichkeit nimmt daher ab. Diese Detektor-Drift ist annähernd linear und Wellenzahl-unabhängig und kann daher durch Aufnehmen mehrer Spektren hintereinander bestimmt werden. Eine genauere Beschreibung der Apparatur findet sich in [16].

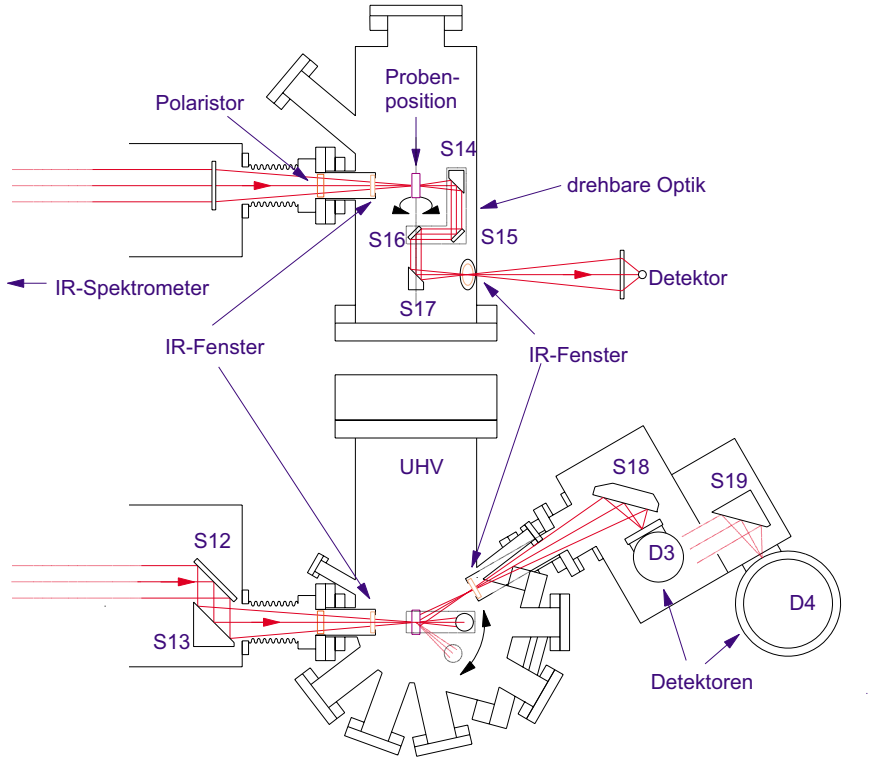

Abbildung 2.11: *Strahlengang durch die Apparatur [16].*

Fourier-Transform-Spektroskopie

Das Hauptelement eines Fourier-Transform-Spektrometers ist das Interferometer. Im hier verwendeten Spektrometer Bruker IFS66v/S kommt ein Michelson-Interferometer zum Einsatz (siehe Abb. 2.12). Eine von der Strahlungsquelle Q emittierte elektromagnetische Welle kann be-

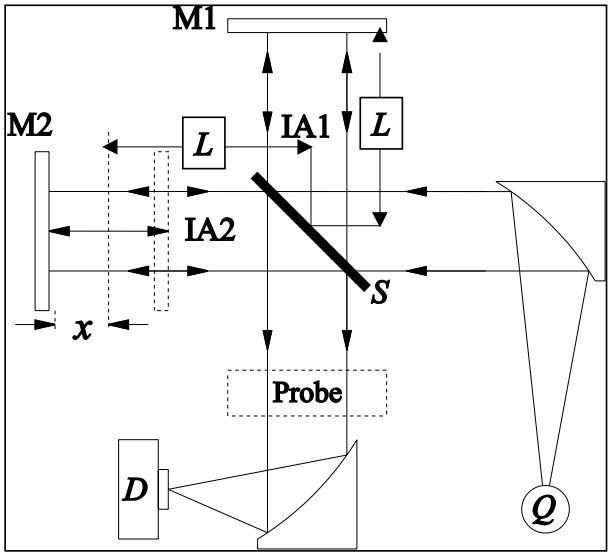

Abbildung 2.12: *Schematischer Aufbau des Interferometers [16].*

schrieben werden durch

$$E(\omega, t, z) = E_0 e^{i\omega(t-z/c)} \tag{2.17}$$

wobei ω die Kreisfrequenz, t die Zeit, z die Position entlang des Strahls und E_0 die komplexe Amplitude ist. Am Strahlteiler S wird die Welle in einen zum festen Spiegel M1 und einen zum beweglichen Spiegel M2 laufenden Strahl aufgespalten. Die zurückreflektierten Stahlen interferieren wieder am Strahlteiler und werden in Richtung Probe gelenkt[4]. Die beiden Strahlen haben bei der Auslenkung x des Spiegels M2 einen Gangunterschied von $\gamma = 2x$ also einen Phasenunterschied von $\omega\gamma/c$. Die el. Feldstärke an der Probe ist daher

$$E_P(\omega, t, \gamma) = \frac{E_0}{2}\left(1 + e^{i\omega\gamma/c}\right) e^{i\omega(t-z)/c}. \tag{2.18}$$

Der Detektor mißt das zeitliche Mittel

$$P(\omega, \gamma) = \frac{1}{2}p(1 + \cos(\omega\gamma/c)), \tag{2.19}$$

wobei p das zeitliche Mittel der von der Quelle emittierten Intensität ist. Für ein Emissionsspektrum $p(\omega)$ der Quelle ist die gemessene Intensität

$$P(\gamma) = \frac{1}{2}\int_0^\infty p(\omega)(1 + \cos(\omega\gamma/c))d\omega = \frac{1}{2}P(0) + \int_0^\infty p(\omega)\cos(\omega\gamma/c)d\omega. \tag{2.20}$$

Der Anteil $P(0)$ enthält keine Information und kann daher subtrahiert werden. Man sieht nun, daß das Interferogramm $P(\gamma)$ die Fourier-Transformierte von $p(\omega)$, d.h. vom Spektrum, ist. Um nun das Spektrum zu rekonstruieren, wendet man auf $P(\gamma)$ rechnerisch die Rücktransformation

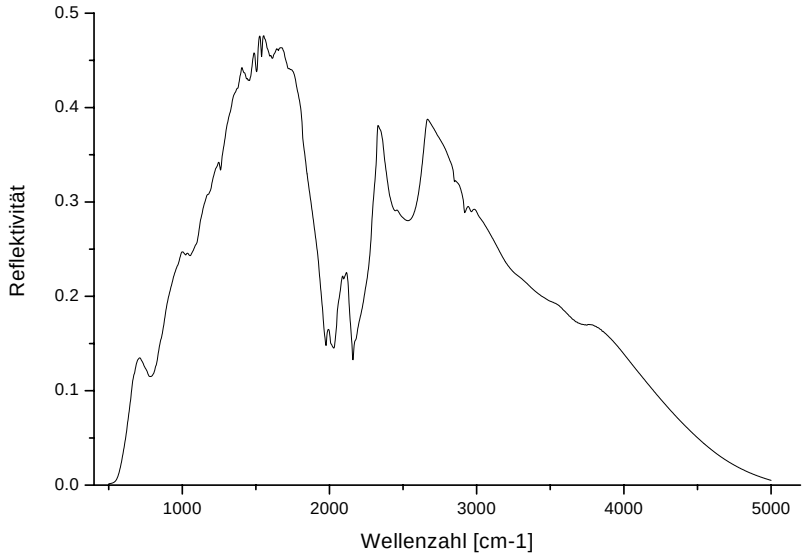

Abbildung 2.13: *Einkanalspektrum (Reflektivität) des Ru(0001)-Kristalls.*

an. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, nimmt man mehrere Interferogramme auf, und addiert diese.

Die so erhaltenen Spektren sind sog. Einkanalspektren. Sie enthalten neben der Absorption durch die Oberfläche auch die Emissionseigenschaften der Quelle, die Absorptionseigenschaften der im Strahlengang befindlichen optischen Komponenten (Strahlteiler, Spiegel, Polarisator, Fenster) und die Detektorempfindlichkeit (Abb. 2.13 zeigt ein Einkanalspektrum). Um die nicht interessierenden Informationen auszublenden, ist es üblich, die Einkanalspektren einer Messung durch ein Referenz-Einkanalspektrum zu dividieren. Das Referenz-Spektrum kann ein Spektrum ohne Probe im Strahlengang sein („Vakuum - Spektrum“), oder ein Spektrum einer bekannten Präparation der Oberfläche.

[4]Der in Richtung Quelle gelenkte Beitrag geht verloren.

Kapitel 3

Die Ru(10$\bar{1}$9)-Oberfläche

In diesem Kapitel soll dokumentiert werden, wie der gestufte Ruthenium-Kristall präpariert und charakterisiert wurde. Zunächst wird auf kristallographische Eigenschaften von Ruthenium und der Ru(0001)-Oberfläche eingegangen. Anschließend wird die gestufte Oberfläche vorgestellt. Da es sich um eine wenig untersuchte Oberfläche handelt, mussten geeignete Methoden der Präparation und Charakterisierung entwickelt werden. Diese werden im zweiten Teil des Kapitels beschrieben.

3.1 Kristallographie

Ruthenium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp), siehe Abb. 3.1. Die Gitterabstände sind $a = b = 2{,}7058$ Å, $c = 4{,}2811$ Å. Zur Beschreibung von Richtungen und Ebenen im hcp-Gitter werden oft vier Miller-Indizes *hkil* verwendet, wobei der dritte Index redundant ist $i = -(h + k)$ und oft weggelassen wird. Schneidet man den Kristall senkrecht zur [0001]-Richtung, so erhält man eine (0001)-Oberfläche. Die Atome der zweiten Lage sitzen unterhalb der Mitte von je drei Atomen. Die Atome der dritten Lage sitzen wieder vertikal unter den Atomen der ersten Lage (hcp-Platz), d.h. die Stapelfolge ist ABAB. Die hcp-Struktur hat eine 2-atomige Basis; die Atompositionen sind (0,0,0) und $2/3\ \vec{a_1} + 1/3\ \vec{a_2} + 1/2\ \vec{c}$. Der Abstand der (0001)-Schicht zur darunterliegenden ist daher $c/2 = 2{,}1406$ Å.

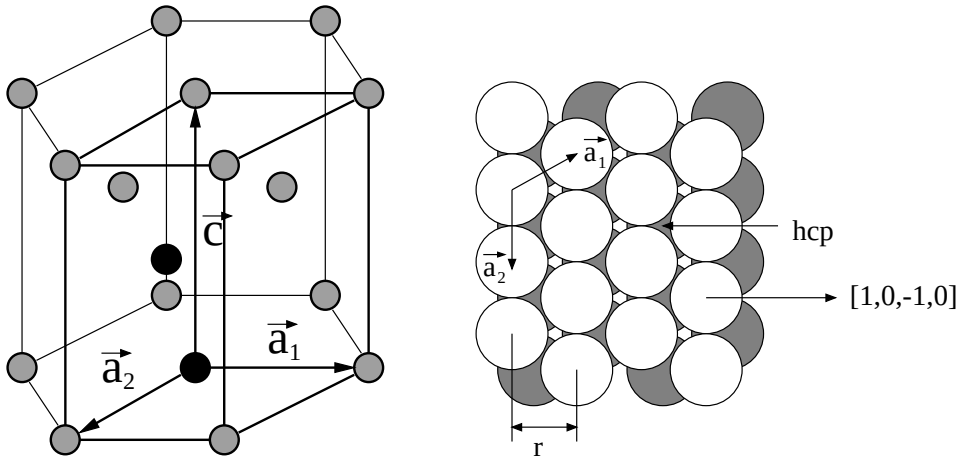

Abbildung 3.1: *links: hcp Elementarzelle. Die primitive Zelle ist dick gezeichnet; sie enthält zwei Atome (markiert). rechts: Draufsicht auf die (0001)-Oberfläche.*

3.2 Beschreibung der Probe

Der verwendete Kristall hat die Form einer runden Scheibe mit Durchmesser 12 mm und Dicke 2,5 mm und wurde von der Firma ESCETE B.V., Niederlande, hergestellt. Eine seitlich umlaufende Nut wurde genutzt, um den Kristall zwischen zwei Wolfram-Drähten eingeklemmt am Probenhalter zu befestigen. Ein Ni/NiCr-Thermoelement wurde an der Rückseite am Rand festgepunktet.

Der Kristall wurde in einem Winkel von 11,46° zur (0001)-Ebene geschnitten; daraus resultiert eine mittlere Terrassenbreite von 5 Atomreihen. Die Stufenkante liegt parallel zur (1000)-Richtung bzw. senkrecht zur $(10\bar{1}0)$-Richtung (siehe Abb. 4.1 Seite 31). In Miller-Notation ist die Bezeichnung der Oberfläche daher Ru$(10\bar{1}9)$.

Die Terrassenbreite L kann anhand von LEED-Aufnahmen überprüft werden: Nach Abschnitt 2.3.2 ist der Abstand der LEED-Reflexe umgekehrt proportional zum Gitterabstand a und die Aufspaltung der LEED-Reflexe umgekehrt proportional zur Terrassenbreite L. Durch Vermessen dieser Abstände kann deshalb das Verhältnis von Terrassenbreite zu Abstand der Atomreihen $r = a\sqrt{3}/2$, d.h. die Zahl der Atomreihen pro Terrasse ermittelt werden.

Da die Reflexe durch die Stufen in $(10\bar{1}0)$-Richtung verbreitert sind, mißt man den Abstand der Gitterreflexe zweckmäßigerweise senkrecht dazu, siehe Abb. 3.2, und multipliziert mit dem Faktor $\sqrt{3}/2$. Die gemessenen und die gesuchten Größen hängen wie folgt zusammen:

$$A = 2 \cdot \sqrt{3}/2 \cdot 1/a \qquad B = 1/L. \tag{3.1}$$

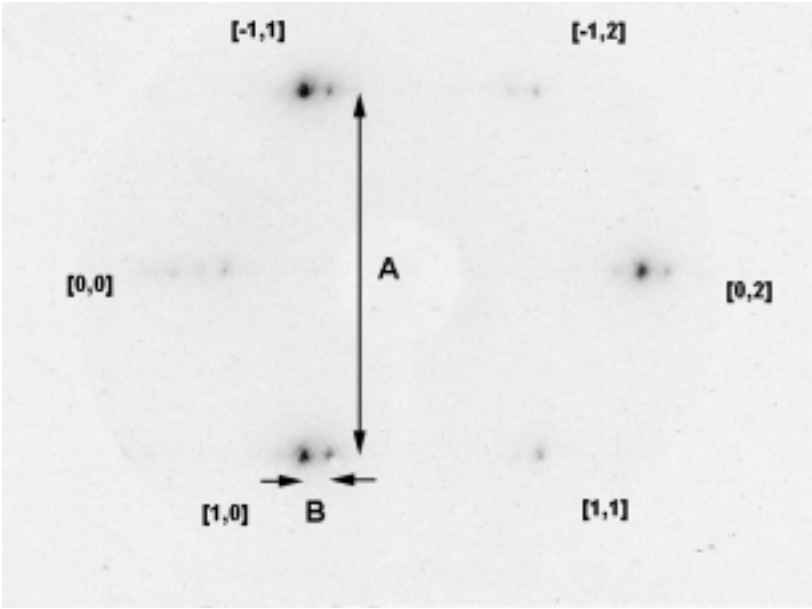

Abbildung 3.2: *LEED-Aufnahme der* Ru($10\bar{1}9$)*-Oberfläche bei 104 eV. Die makroskopische Oberfläche der Probe steht senkrecht zum Elektronen-Strahl, daher ist der [0,0]-Reflex nicht im Zentrum. Die Stufenkanten verlaufen in Richtung der Strecke A, deshalb sind die Reflexe senkrecht dazu verbreitert und wegen der Priodizität der Stufen aufgespalten. Die Terrassenbreite wurde durch Vermessen der Strecken A und B bestimmt. Der Reflex [0,1] im Zentrum ist durch die Elektronen-Kanone verdeckt.*

Daher ist

$$\frac{L}{r} = \frac{L}{a\sqrt{3}/2} = \frac{A}{B} \cdot \frac{2}{3}. \tag{3.2}$$

Eine Auswertung der Abstände an mehreren LEED-Aufnahmen ergibt ein Verhältnis $L/r = 9{,}5 \pm 0{,}5$.

Wie in Kapitel 4 gezeigt werden soll, steht dieses Ergebnis allerdings nicht im Widerspruch zu einer Terrassenbreite von 5 Atomreihen, denn mit LEED wird Periode einer regelmäßigen Struktur bestimmt. Bei hcp-Kristallen gibt es jedoch zwei unterschiedliche Typen von Einfachstufen[1], die abwechselnd auftreten (siehe Abb. 4.1 Seite 31). Daher ist die Periode eines einfach gestuften Ru-Kristalls zwei Terrassen breit und L/r hat den Wert 9.

3.3 Präparation der Oberfläche

Dieser Abschnitt besteht aus zwei Teilen: Im ersten Teil wird beschrieben, welche Verunreingungen vorkommen und wie man sie nachweist; im zweiten Teil wird beschrieben, wie die einzelnen Verunreinigungen entfernt werden.

3.3.1 Nachweis von Verunreinigungen

Auf der Ru(0001)-Oberfläche hat es sich als Standardmethode etabliert, Kohlenstoff- und Sauerstoff - Verunreinigungen mit Hilfe der thermischen Desorptions-Spektroskopie von Kohlenmonoxid (CO-TDS) nachzuweisen: die Spektren zeigen in diesen Fällen charakteristische Veränderungen, siehe Abb. 3.3. Das Desorptions-Spektrum sieht jedoch auf der gestuften Oberfläche anders aus (Abb. 3.4). Dies ist verständlich, denn während der Desorption von der Ru(0001)-Oberfläche findet bei 430 K ein struktureller Phasenübergang der CO-Adsorbatschicht statt, der sich als Einbruch der Desorption äußert [17]. Die entsprechenden Strukturen können sich offensichtlich auf einer gestuften Oberfläche nicht ausbilden und das Desorptions-Spektrum hat eine andere Form. Zur gestuften Ruthenium-Oberfläche gibt es weitaus weniger Untersuchungen, daher ist auch kein „Sekundärstandard“ für die Charakterisierung der Oberfläche mit CO-TDS etabliert. Zudem war bei den hier gemessenen CO-TDS das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht, um eventuelle charakteristische Veränderungen zu erkennen. Daher erfolgte der Nachweis von Verunreinigungen mit der Augerelektronen-Spektroskopie.

In Abb. 3.5 sind die Augerspektren einer sauberen, einer Sauerstoff-belegten und einer Kohlenstoff - belegten Ruthenium-Oberfläche dargestellt. Der Nachweis von Sauerstoff gelingt mit

[1] Mit Einfachstufen sind Stufen gemeint, die eine Atomlage hoch sind.

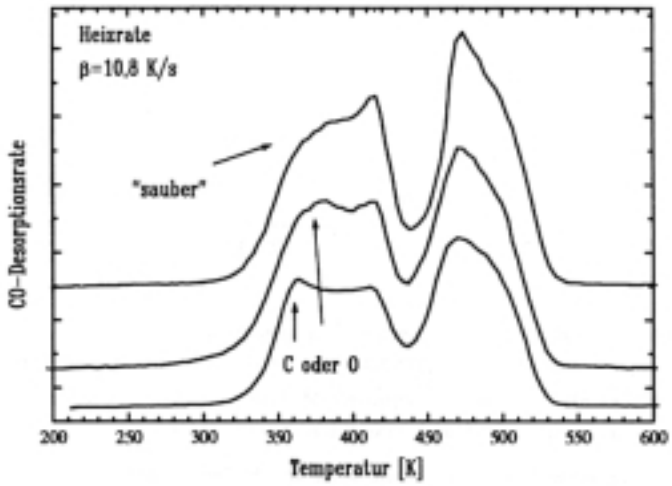

Abbildung 3.3: *Thermische Desorption von Kohlenmonoxid von Ru(0001). Oben von einer sauberen Oberfläche, in der Mitte und unten von einer verunreinigten Oberfläche. Die Änderungen in der Anstiegsflanke deuten auf Sauerstoff- oder Kohlenstoffverunreinigungen hin. Vor jedem Spektrum wurde die Oberfläche mit 60 L CO exponiert. Aus [14]*

einer Nachweisgrenze von $\approx$ 0,07 ML über den KLL-Übergang bei 503 eV. Kohlenstoff läßt sich auf Ruthenium nicht so leicht nachweisen, da der ($M_5N_5N_5$)-Übergang von Ruthenium bei 273 eV und der (KLL)-Übergang von Kohlenstoff bei 272 eV aufgrund ihrer natürlichen Linienbreite nicht auflösbar sind. Da der Ruthenium-Peak eine etwas größere Amplitude besitzt als der Kohlenstoff-Peak, kann er auch nicht vernachlässigt werden. Man kann sich jedoch zunutze machen, daß der Kohlenstoff-Peak stark oben/unten-asymmetrisch ist. Ein Maß für die Kohlenstoffmenge auf der Oberfläche ist daher die Asymmetrie des Ruthenium-Peaks bei 273 eV; diese kann durch das Verhältnis $\frac{Ru(273)\downarrow}{Ru(273)\uparrow}$ quantifiziert werden, siehe Abb. 3.5. Zusätzlich kann man noch das Verhältnis $\frac{Ru(273)}{Ru(231)}$ der Ruthenium-Peaks bei 273 eV und 231 eV als Kriterium für Kohlenstoff-Kontamination heranziehen, denn der 231 eV Peak ist nicht von einem Kohlenstoff-Peak überlagert. Typische Werte, die während dieser Arbeit für eine saubere Oberfläche gefunden wurden, sind in Tabelle 3.1 gelistet. Schwefel (LMM-Übergang bei 153 eV) war bei früher verwendeten Kristallen ein Problem (Diffusion aus dem Kristallinneren an die Oberfläche bei hohen Temperaturen). Auf diesem Kristall wurde jedoch kein Schwefel gefunden.

Die Diskrepanz zu den Literturdaten im Verhältnis $\frac{Ru(273)}{Ru(231)}$ rührt daher, daß die gemessene Peak-Höhe stark von dessen Linienbreite und der Auflösung des Spektrometers (ca. 10 eV) abhängt. Ist nun die Linienbreite des Peaks bei 273 eV kleiner als die des Peaks bei 231 eV, so wird das Spektrometer die Peakhöhe bei 273 eV stärker vermindern als bei 231 eV. Das Verhältnis unten/oben eines einzelnen Peaks sollte von diesem Effekt nicht verändert werden; in der Tat

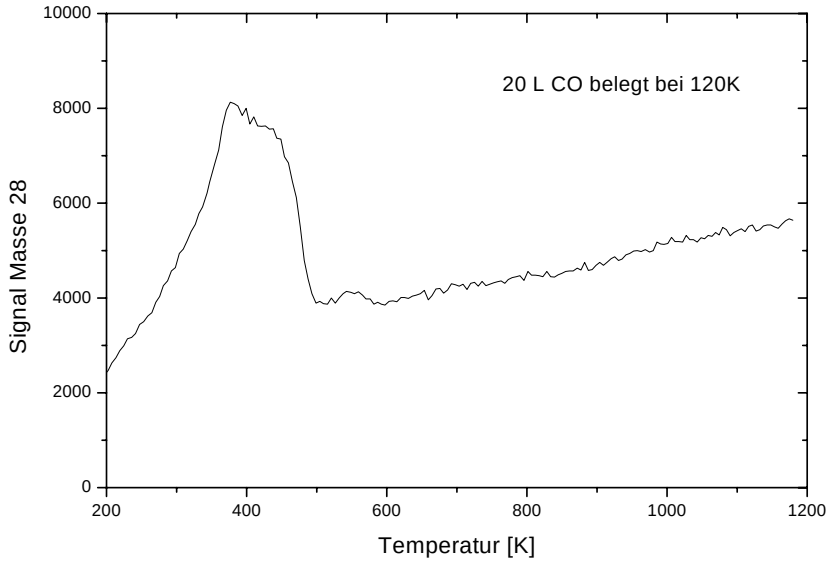

Abbildung 3.4: *Thermische Desorption von Kohlenmonoxid von* Ru(10$\bar{1}$9)*(sauber präpariert). Vor der Messung wurde die Oberfläche mit 20 L CO exponiert. Die typische Doppelpeak-Struktur von CO/Ru(0001) ist hier nicht zu sehen. Die Heizrate betrug 10 K/s.*

stimmen für $\frac{Ru(273)\downarrow}{Ru(273)\uparrow}$ die Ergebnisse mit den Literaturwerten überein.

Des weiteren ist die Peakform und -höhe empfindlich von der Position der Probe relativ zum Spektrometer abhängig. Um die Vergleichbarkeit von Messungen der selben Apparatur zu gewährleisten, muß man darauf achten, daß der Abstand und der Winkel der Probe zum Spektrometer bei jeder Messung gleich sind. Der Abstand läßt sich bei unserer Apparatur leicht an einer Mikrometerschraube reproduzierbar einstellen. Der Winkel zur Spektrometerachse ist allerdings nur visuell an der Unterkante des Spektrometers ausrichtbar (d.h. auf ca. 1° genau).

gefundene Werte für saubere Oberfläche:	
$\frac{Ru(273)\downarrow}{Ru(273)\uparrow} = 1{,}37$	$\frac{Ru(273)}{Ru(231)} = 1{,}90$
Für eine mit 20 L CO belegte Oberfläche:	
$\frac{Ru(273)\downarrow}{Ru(273)\uparrow} = 1{,}66$	$\frac{Ru(273)}{Ru(231)} = 2{,}35$
Literaturwerte [18] für saubere Oberfläche:	
$\frac{Ru(273)\downarrow}{Ru(273)\uparrow} = 1{,}37$	$\frac{Ru(273)}{Ru(231)} = 2{,}35$

Tabelle 3.1: *AES Peakverhältnisse: Oben die kleinsten gefundenen Verhältnisse für eine möglichst sauber präparierte Oberfläche; in der Mitte für eine mit 20 L CO belegte Oberfläche; unten Literaturwerte für eine saubere Oberfläche. Die Bezeichnungen sind in Abb. 3.5 erläutert.*

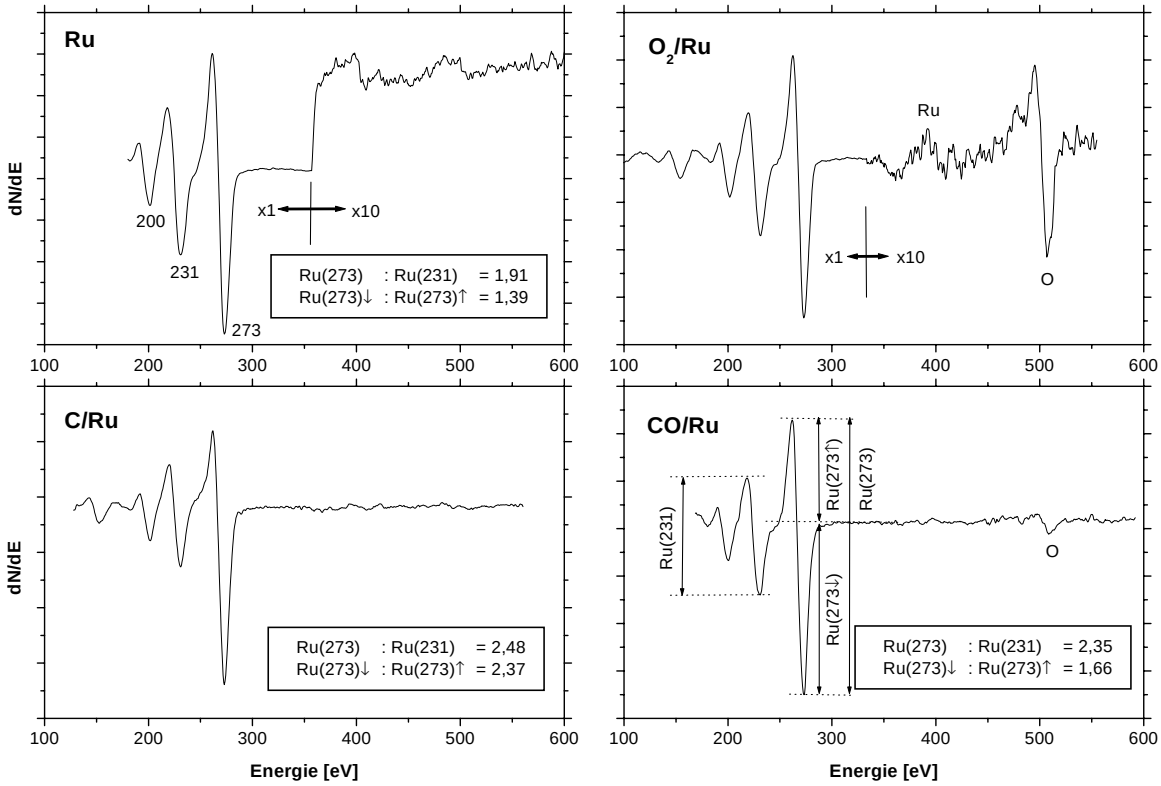

Abbildung 3.5: *Auger-Spektren der sauberen, der mit 50 L Sauerstoff belegten, der Kohlenstoff-belegten und der mit 20 L CO exponierten* Ru($10\bar{1}9$)*-Oberfläche. Die jeweils gefundenen Peak-Verhältnisse sind angegeben. Die Bedeutung der Bezeichnungen Ru*(273) ↓*, Ru*(273) ↑*, etc. ist im Spektrum CO/Ru eingezeichnet.*

AES		**Lock-In Verstärker**		**Modulation**	
U_{CMA}	2,7 kV	Phase	57,8°	f_{Mod}	7,15 kHz
U_e	3 kV	Filter	BP, Track	U_{Mod}	8 V_{pp}
I_e	15 μV	Time Constant	1 s		
		Offset	−55,0		

Tabelle 3.2: *Parameter für die Augerelektronen-Spektroskopie.*

Sputtern	
U_B	1 kV
Gas	Argon
p_{Ar}	10^{-5} mbar
I_{Ar+}	1 μV
Anstellwinkel	45°

Tabelle 3.3: *Parameter für das Sputtern an der ^{8}Li-Apparatur.*

3.3.2 Beseitigen der Verunreinigungen

Bei starker Verunreinigung (z.B. nach Belüften der UHV-Kammer) ist es ratsam, den Kristall zunächst zu Sputtern, d.h. mit hochenergetischen Edelgas-Ionen zu beschießen, so daß die oberen Kristallschichten abgetragen werden. Typische Parameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Wenn man davon ausgeht, daß jedes Argon-Ion ein Atom von der Oberfläche entfernt, erreicht man mit diesen Parametern einen Abtrag von 1 ML/5 min. Typische Sputter-Zeiten waren 15 bis 30 min.

Nach dem Sputtern muß die zerklüftete Oberfläche wieder atomar glatt präpariert werden. Dies geschieht durch Heizen auf 1200 K bzw. 1400 K für 2 bis 5 min. Nach diesem sog. „Ausheilen“ kann man die Glattheit der Oberfläche durch LEED-Messungen verifizieren (siehe Abb. 3.6): Je schärfer die LEED-Reflexe, desto besser ist die Periodizität des Kristallgitters, d.h. desto geringer ist die Zahl der Defekte.

Die weitere Reinigung ist abhängig von der Art der Verunreinigung.

Nach einer Messung mit Lithium ist Heizen auf 1200 K erforderlich, um das Lithium zu desorbieren (siehe auch Kap. 5).

Adsorbiertes CO (z.B. aus dem Restgas) läßt sich durch Heizen der Probe auf 600 K desorbieren. Manchmal bleiben noch Reste von Kohlenstoff oder Sauerstoff auf der Probe zurück (vermutlich dissoziiertes CO [19]), die sich nicht so einfach entfernen lassen.

Die maximale Temperatur, auf die der Kristall geheizt werden kann, ist beschränkt zum einen durch die Schmelztemperatur von Ruthenium (ca. 2600 K) und zum anderen durch die Schmelztemperatur der Thermoelemente (NiCr/Ni, Typ K), ca. 1550 K. Ein Ablösen der Thermoelemente vom Kristall wurde allerdings auch schon bei Temperaturen knapp oberhalb von 1450 K beobachtet, so daß diese Temperatur die praktische Obergrenze darstellt.

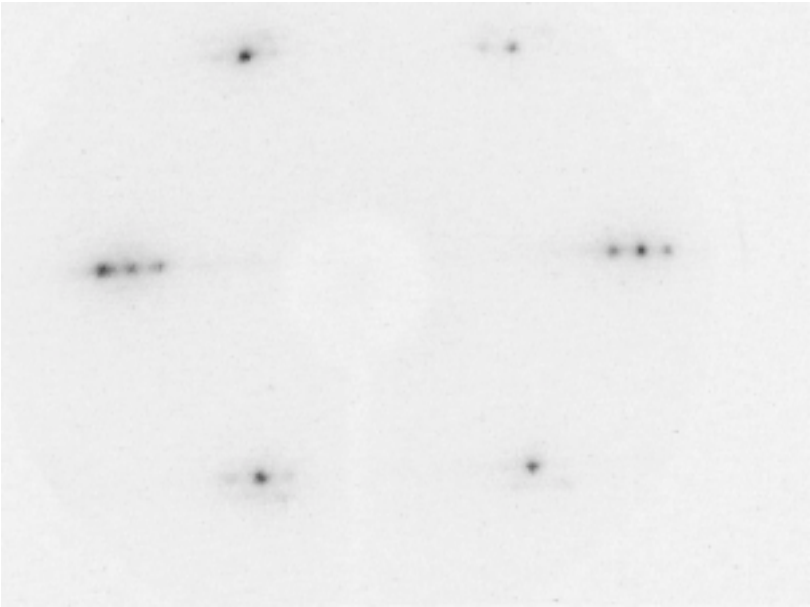

Abbildung 3.6: *LEED-Aufnahme der* Ru($10\bar{1}9$)*-Oberfläche nach Sputtern und 5 min Ausheilen bei 1200 K und 2 min bei 1400 K; Elektronenenergie = 120 eV.*

Die Beseitigung von Sauerstoff wird erreicht durch Heizen auf 1450 K für eine Dauer von ca. 10 Sekunden. Im Gegensatz zur Ru(0001)-Oberfläche [14] waren jedoch meistens nur ein oder zwei Heizzyklen erforderlich, um den Sauerstoff unterhalb der Nachweisgrenze der AES zu desorbieren. Eventuell begünstigen hier die Stufen eine Rekombination der Sauerstoffatome und verringern so die Desorptionstemperatur. In Abb. 3.7 ist ein Desorptionsspektrum von Sauerstoff (molekular) zu sehen. Wie man sieht, ist bei 1450 K nahezu der gesamte Desorptionspeak erfaßt. Ein Vergleich mit [20] zeigt, daß auf Ru(0001) für kleine Sauerstoff-Belegungen ($\approx$ 0,15 ML) die Desorptionstemperatur bei 1500 K liegt. Eine solche Menge sollte aber mit AES deutlich sichtbar sein. Offensichtlich liegt die Desorptionstemperatur für kleine Sauerstoff-Belegungen auf gestuftem Ru tiefer.

Atomarer Kohlenstoff läßt sich von der Oberfläche nicht durch einfaches Heizen desorbieren, da die Desorptionstemperatur oberhalb des uns zugänglichen Bereiches liegt. Es wird daher der Kohlenstoff zu CO oxidiert und dieser dann desorbiert. Dazu wird der Kristall in 10^{-7} mbar Sauerstoffatmosphäre für mehrere Minuten bei 1200 K geglüht. Anschließend wird der verbleibende Sauerstoff mit einem Flash (schnelles, kurzes Hochheizen) auf 1450 K desorbiert. Dieser Vorgang muß evtl. mehrmals wiederholt werden. Alternativ kann bei stark verschmutzter Oberfläche gesputtert werden.

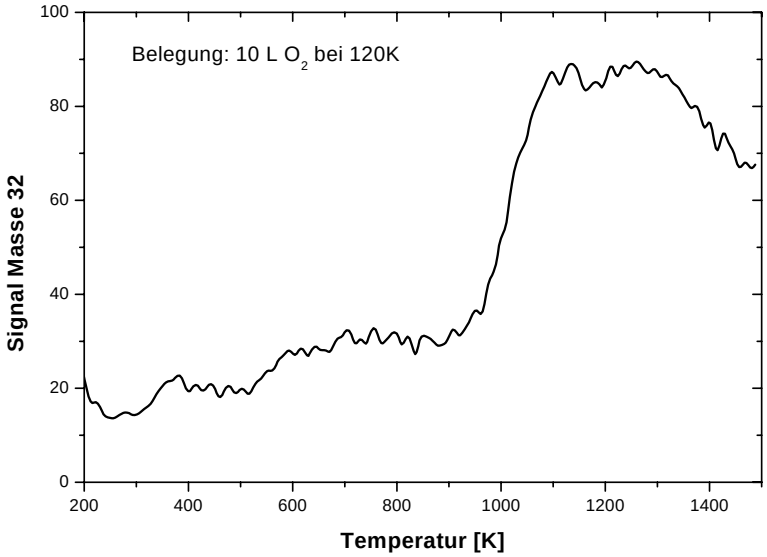

Abbildung 3.7: *TDS einer mit 10 L Sauerstoff exponierten Oberfläche.*

Kapitel 4

LEED Experimente

Die in diesem Kapitel vorgestellten LEED-Experimente dienen dazu, die Morphologie der gestuften Ruthenium-Oberfläche unter UHV-Bedingungen und für die in Kap. 3 beschriebene Präparation in Erfahrung zu bringen. Das Ergebnis wird wichtig sein für die Interpretation der übrigen Messungen, insbesondere der Diffusions-Messungen in Kap. 6.

Auf einer hcp-Oberfläche gibt es aufgrund der ABAB-Stapelfolge zwei unterschiedliche Typen von monoatomaren Stufen[1], die abwechselnd auftreten (siehe Abb. 4.1, oben). Die durch Stufen bedingte periodische Struktur der Oberfläche ist daher zwei Terrassen breit. Auf LEED-Bildern wird deshalb die stufenbedingte Aufspaltung der Reflexe eine doppelte Terrassenbreite suggerieren. Es können sich aber unter bestimmten Bedingungen auch zweiatomige Stufen[2] ausbilden ([21], siehe Abb. 4.1 unten), die mit *tatsächlich* doppelt breiten Terrassen einhergehen. Mit Hilfe von LEED Aufnahmen bei nur einer Energie kann nicht zwischen den beiden Möglichkeiten – einfach oder doppelt gestuft – entschieden werden, sondern lediglich die Periodizität, in unserem Fall des Ru$(10\bar{1}9)$ neun Gitterplätze, bestimmt werden.

Die Periode einer einfach gestuften Ru$(10\bar{1}9)$-Oberfläche ist 9 Atomreihen, wie in Abb. 4.1 zu sehen ist. Eine doppelt gestuften Oberfläche, die im gleichen Winkel zur (0001)-Ebene steht, hat daher auch 9 Atomreihen pro Terrasse. Es gibt zwei Typen von Doppelstufen, die allerdings nicht gleichzeitig auftreten. Bei dem einen Typ liegen die vierfach koordinierten Adsorptionsplätze an der unteren Stufenkante (Abb. 4.1, unten links), beim anderen Typ sind sie an der oberen Stufenkante (Abb. 4.1, unten rechts).

Zur Untersuchung der Morphologie der Ru-Oberfläche wurden deshalb LEED Messungen im Energieintervall 50 bis 300 eV gemacht und mit Simulationsrechnungen verglichen.

[1] Im folgenden auch mit „Einfachstufen“ bezeichnet.

[2] Stufen, die zwei Atomlagen hoch sind. Im folgenden auch mit „Doppelstufen“ bezeichnet.

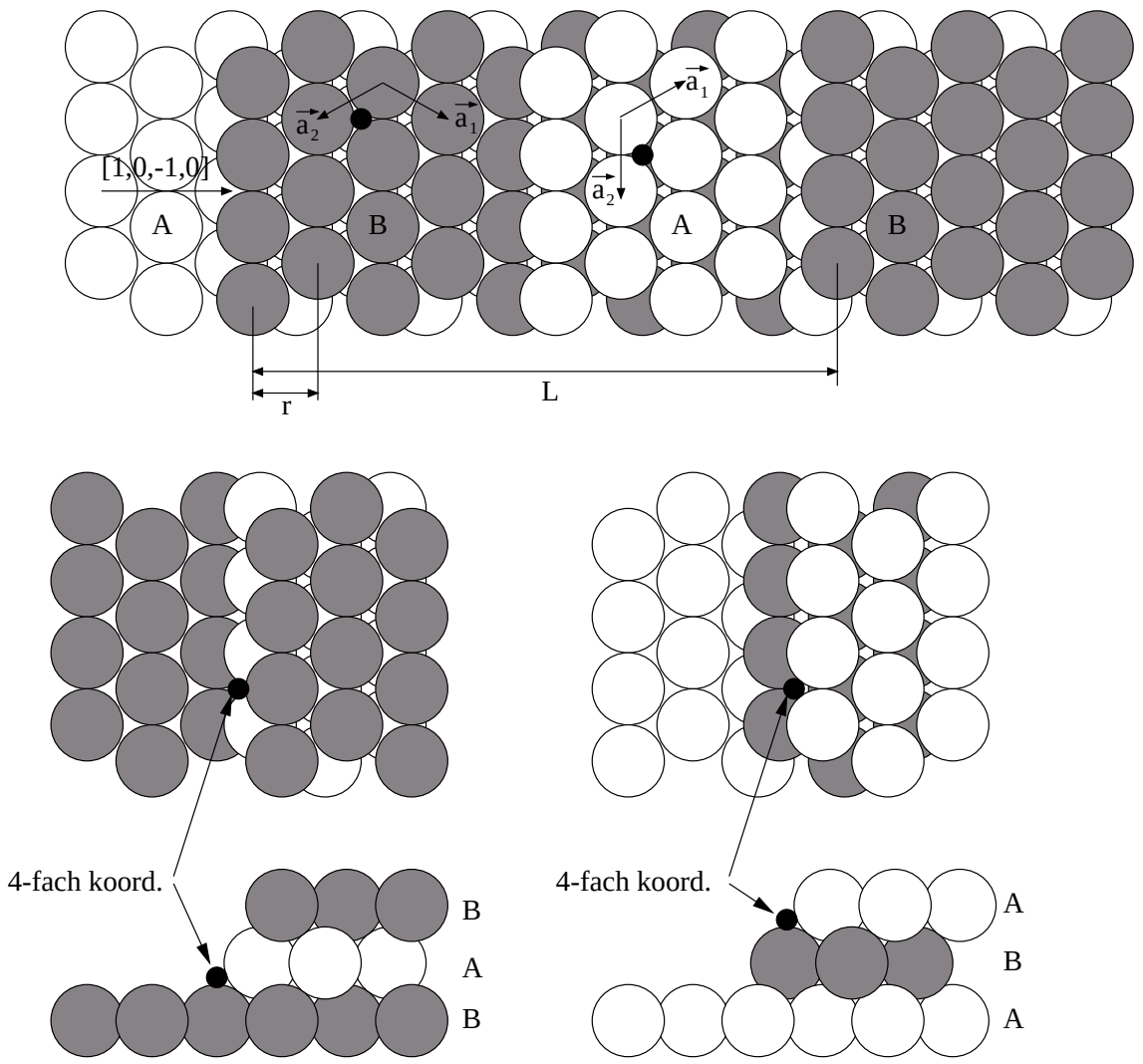

Abbildung 4.1: *Mögliche Morphologieen der* Ru(10$\bar{1}$9)*-Oberfläche. Einfachstufen (oben): Es treten abwechselnd zwei verschiedene Stufentypen auf: Der eine Typ besitzt nur dreifach koordinierte Adsorptionsplätze, der andere besitzt nur vierfach koordinierte Adsorptionsplätze. Beide Terrassentypen A und B treten gleich häufig auf. Doppelstufen (unten links): die 4-fach koordinierten Plätze sind an der unteren Stufenkante, der Terrassentyp B dominiert. Doppelstufen (unten rechts): die 4-fach koordinierten Plätze sind an der oberen Stufenkante, der Terrassentyp A dominiert. Die Periode L ist in allen drei Fällen 9 Atomreihen groß:* $L = 9r$.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die LEED-Messungen für zwei verschiedene Oberflächenpräparationen vorgestellt. Anschließend werden die Simulationsrechnungen erläutert und für die in Frage kommenden Morphologieen betrachtet. Aus einem Vergleich von Messung und Simulation wird anschließend die vorliegende Morphologie indentifiziert. In Abschnitt 4.4 wird ein zusätzliches Entscheidungskriterium für Einfach- bzw. Doppelstufen beschrieben.

4.1 Messungen

Es wurden LEED Aufnahmen der sauberen Ruthenium-Oberfläche für Energieen von 50 eV bis 300 eV im Abstand von 1 eV durchgeführt. Die Temperatur der Oberfläche war dabei kleiner als 120 K. Im genannten Energieintervall hat sich ein Emissionsstrom der Elektronenkanone von 0,4 mA als optimal für die Bildschärfe herausgestellt. Die Schirm-Spannung betrug 5 kV. Die Oberfläche der Probe stand während der Messung senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl. Die Aufnahme eines LEED-Bildes dauerte etwa 2 Sekunden, so daß eine Meßreihe in ca. 10 min erstellt werden konnte.

Die LEED-Bilder wurden mit einer CCD-Videokamera aufgenommen, deren Bilder über eine handelsübliche TV-Grafikkarte (*Image World Conference TV*) digitalisiert in einen PC eingelesen wurden. Eine Steuersoftware *EE2000* der Firma H.P. Braun war für die die Digitalisierung und das Durchfahren der Energierampe verantwortlich [5].

Die energieabhängige Entwicklung der LEED-Reflexe auf der sauberen Oberfläche ist in Abb. 4.3 zu sehen. Diese Abbildung wurde nachträglich aus den LEED-Aufnahmen erzeugt, indem aus jedem Bild, d.h. für jede Energie, die mittlere Zeile extrahiert wurde.[3] Der Vorgang ist in Abb. 4.2 verdeutlicht.

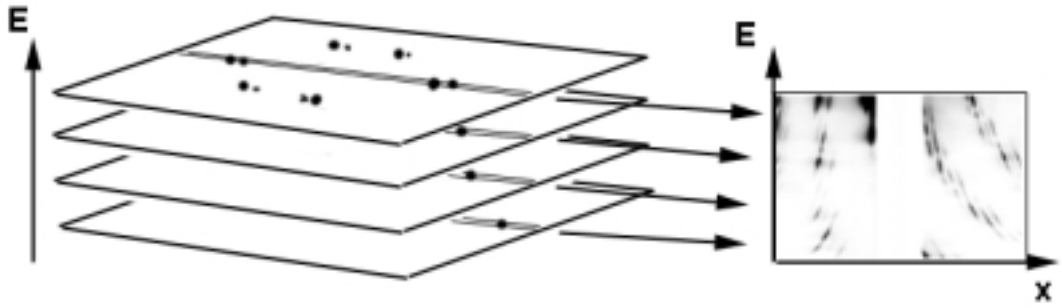

Abbildung 4.2: *Erzeugung der LEED-IV Bilder aus einer Serie von LEED-Aufnahmen.*

[3] Ein 15 Pixel breiter Streifen wurde zu einer Zeile aufsummiert, um die Reflexe voll zu erfassen.

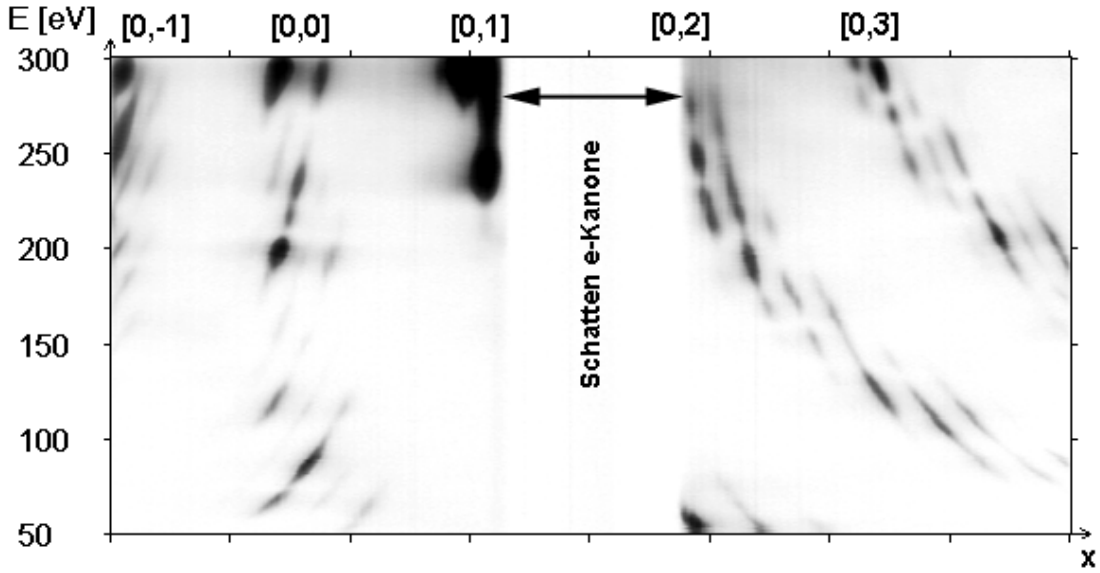

Abbildung 4.3: *Schnitt durch LEED-Serie. Messung auf sauberer Oberfläche. Der [0,0]-Reflex ändert seine Position nicht, da für ihn die Bedingung Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel gilt.*

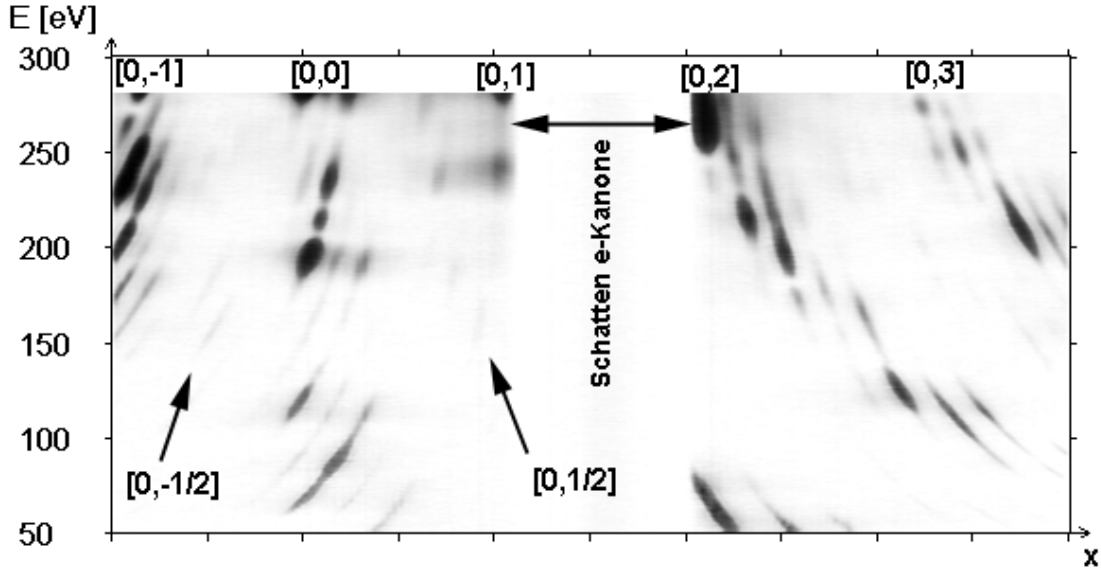

Abbildung 4.4: *Schnitt durch LEED-Serie. Oberfläche mit 20 L Sauerstoff belegt. Die* $[0, 1/2]$ *und* $[0, -1/2]$*-Reflexe der* $p(2 \times 2)$*-Überstruktur von Sauerstoff sind in Pfeilrichtung schwach sichtbar. Die Meßreihe wurde bei 280 eV abgebrochen.*

Held et. al. [21] beschreibt, wie man auf einer Ru[13(0001) $\times$ 1(10$\bar{1}$2)] Oberfläche durch Heizen auf 900 K bei Sauerstoff-Belegung von $\Theta \geq 0.5$ Doppelstufen, d.h. eine Ru[26(0001) $\times$ 2(10$\bar{1}$2)] Oberfläche, erzeugt. Es wurde versucht, diese Präparation auf unserem Kristall durchzuführen. Dazu wurde die Oberfläche mit 20 L Sauerstoff belegt und 100 s lang auf ca. 1000 K geheizt.[4] Die anschließende LEED-Messung ist in Abb. 4.4 zu sehen.

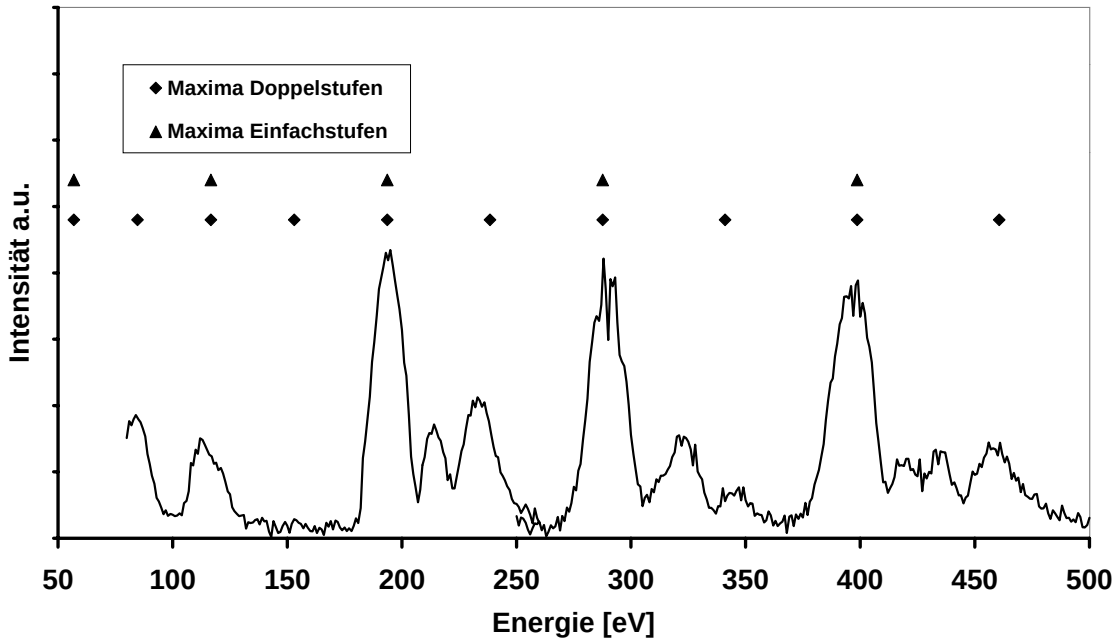

Abbildung 4.5: *IV Kurve des [0,0]-Reflexes einer sauberen Oberfläche und Position der Beugungsmaxima nach Gl. 4.1 für* $\alpha = 11,4°$, $V_0 = -20$ *eV und* $d = 2,14$ *Å(Einfachstufen) bzw.* $d = 4.28$ *Å(Doppelstufen). Das Bild ist zeigt zwei Meßreihen (80 – 260 eV und 250 – 500 eV). Der Intensitätswert wurde mittels Integration über ein rechteckiges Gebiet um den [0,0]-Reflex gewonnen, wobei der Untergrund subtrahiert wurde. Es wurde darauf geachtet, daß alle Unterreflexe der Stufenaufspaltung erfaßt worden sind.*

In Abb. 4.5 ist die Intensität des [0,0]-Reflexes gegen die Energie aufgetragen. Für einen Kristall mit der Stufenhöhe d erwartet man nach [22] Intensitätsmaxima bei Energieen

$$E_n + V_0 = \frac{h}{2m} \cdot \frac{n^2}{4d^2 \cos^2 \alpha}, \qquad n = 1, 2, 3... \tag{4.1}$$

Diese Bedingung erhält man, wenn man die Interferenz zweier Elektronenstrahlen betrachtet,

[4]Eine niedrigere Temperatur konnte leider nicht sicher eingestellt werden, da zu diesem Zeitpunkt die Thermoelemente von der Probe losgelöst waren und die Temperatur daher mit einem Pyrometer bestimmt werden mußte. Da es sich um ein Gerät für sichtbares Licht handelt, können Temperaturen kleiner 700 °C nicht bestimmt werden. Über ein Themoelement am Kupferblock (siehe Abb. 2.6) konnte jedoch für tiefe Temperaturen die Probentemperatur aus Erfahrungswerten abgeschätzt werden.

die mit Einfallswinkel α auf benachbarte Terrassen treffen und daher einen Wegunterschied von $2d\cos(\alpha)$ haben. V_0 ist hierbei das sog. innere Potential.

Setzt man für d die Werte $2,14$ Å (Einfachstufen) bzw. $4,28$ Å (Doppelstufen) ein, so erhält man die in Abb. 4.5 eingezeichneten Serien E_n. Für Einfachstufen sind an den erwarteten Stellen große Maxima zu beobachten. Jedoch sind auch kleinere Maxima bei Energieen für Doppelstufen. Um nun zu klären, ob diese kleineren Maxima signifikant für Doppelstufen sind, ist es erforderlich die Messungen mit einer Simulationsrechnung, die mehr als nur den [0,0]-Reflex berücksichtigt, zu vergleichen.

4.2 Simulationsrechnungen

Ziel der Simulationsrechnungen ist es, zu entscheiden welche der in Abb. 4.1 gezeigten Stufentypen vorliegen. Wegen des großen elastischen Streuquerschnitts für die Streuung von Elektronen an Atomrümpfen spielt bei LEED die Mehrfachstreuung eine wichtige Rolle und wird üblicherweise bei Strukturuntersuchungen berücksichtigt. Da hier jedoch zwischen recht stark verschiedenen Strukturen unterschieden werden soll, wurden die Simulationsrechnungen in kinematischer Näherung durchgeführt.

In den Simulationsrechnungen wird der einfallende Elektronenstrahl als ebene Welle angenommen. Diese wird von jedem Atom der simulierten Struktur als Kugelwelle elastisch gestreut. Die Amplituden aller gestreuten Wellen werden dann für eine gegebene Ausfallsrichtung kohärent addiert. Das Quadrat dieser Summe ist dann die Intensität I:

$$I(\alpha, \psi_1, \psi_2, E) = \left(\sum_{\text{Atome } i} \cos(\Delta\varphi_i) \right)^2 \tag{4.2}$$

Phasendifferenz:

$$\Delta\varphi_i(\alpha, \psi_1, \psi_2, E) = (\vec{e_e} \cdot \vec{x_i} - \vec{e_a} \cdot \vec{x_i}) \cdot k_0(E) \tag{4.3}$$

Einheitsvektor in Richtung einfallender Strahl: $\vec{e_e}$
Einheitsvektor in Richtung ausgehender Strahl: $\vec{e_a}$
Einfallswinkel des Elektronenstrahls: α
Ausfallswinkel des Elektronenstrahls: ψ_1, ψ_2
Ortsvektor des Atoms i: $\vec{x_i}$

$$\vec{e_e} = \begin{pmatrix} \sin\alpha \\ \cos\alpha \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \vec{e_a} = \begin{pmatrix} \sin\psi_1 \\ -\cos\psi_1 \cdot \cos\psi_2 \\ \cos\psi_1 \cdot \sin\psi_2 \end{pmatrix} \tag{4.4}$$

Die Berechnung der Phasendifferenz in dieser Form, setzt voraus, daß am Koordinatenursprung ein Atom sitzt. Die simulierte Struktur muß daher entsprechend positioniert werden.

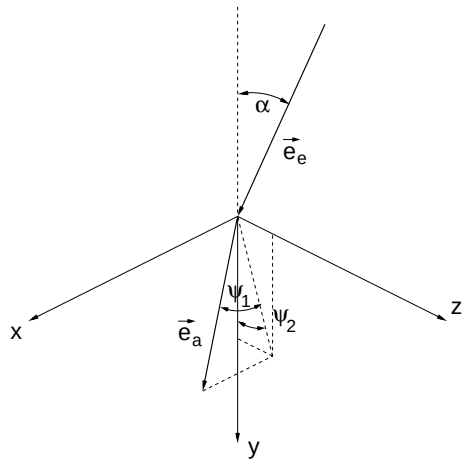

Abbildung 4.6: *Definition der Vektoren und Winkel. Die (0001)-Ebene liegt in der xz-Ebene; die y-Achse zeigt ins Kristallinnere.*

Die beiden wichtigsten simulierten Strukturen sind in Abb. 4.7 abgebildet. Die Zahl der Atome ist in allen drei Fällen 280. Die Größe der Strukturen ist ca. 47 $\times$19 $\times$2 Å^3. Der Beitrag der zweiten Atomlage wurde mit einem Faktor 0.5 gewichtet, um die geringe Eindringtiefe der Elektronen in diesem Energiebereich zu berücksichtigen. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind in Abb. 4.8, 4.9 und 4.10 zu sehen.

4.3 Vergleich von Experiment und Rechnung

Vergleicht man zunächst die Ergebnisse der beiden Simulationsrechnungen in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 miteinander, so fällt auf, daß für den [0,0]-Reflex bei den Einfachstufen nur halb soviele Maxima zu sehen sind wie für Doppelstufen. Hier spielt offensichtlich die verdoppelte Periode der Einfachstufen keine Rolle. Für die Reflexe [0,1] und [0,2] sieht man bei den Einfachstufen zwar Zwischenmaxima (für [0,1] bei 70 eV, 130 eV, 200 eV), doch sind diese in der Intensität viel kleiner als bei den Doppelstufen. Im [0,3]-Reflex fehlen sie wieder ganz.

Betrachtet man nun die Meßergebnisse in Abb. 4.3, so sieht man insbesondere für die Reflexe [0,2] und [0,3] deutliche Zwischenmaxima. Im [0,0]-Reflex sind diese Maxima sehr klein (wie auch schon in Abb. 4.5 zu sehen), aber doch vorhanden. Insgesamt spricht der Vergleich deutlich für eine doppelt gestufte Morphologie der sauberen Ruthenium-Oberfläche: Ru[$9(0001) \times 2(10\bar{1}2)$]. Es kann jedoch nicht entschieden werden, ob bei den Doppelstufen der 4-fach koordinierte Platz

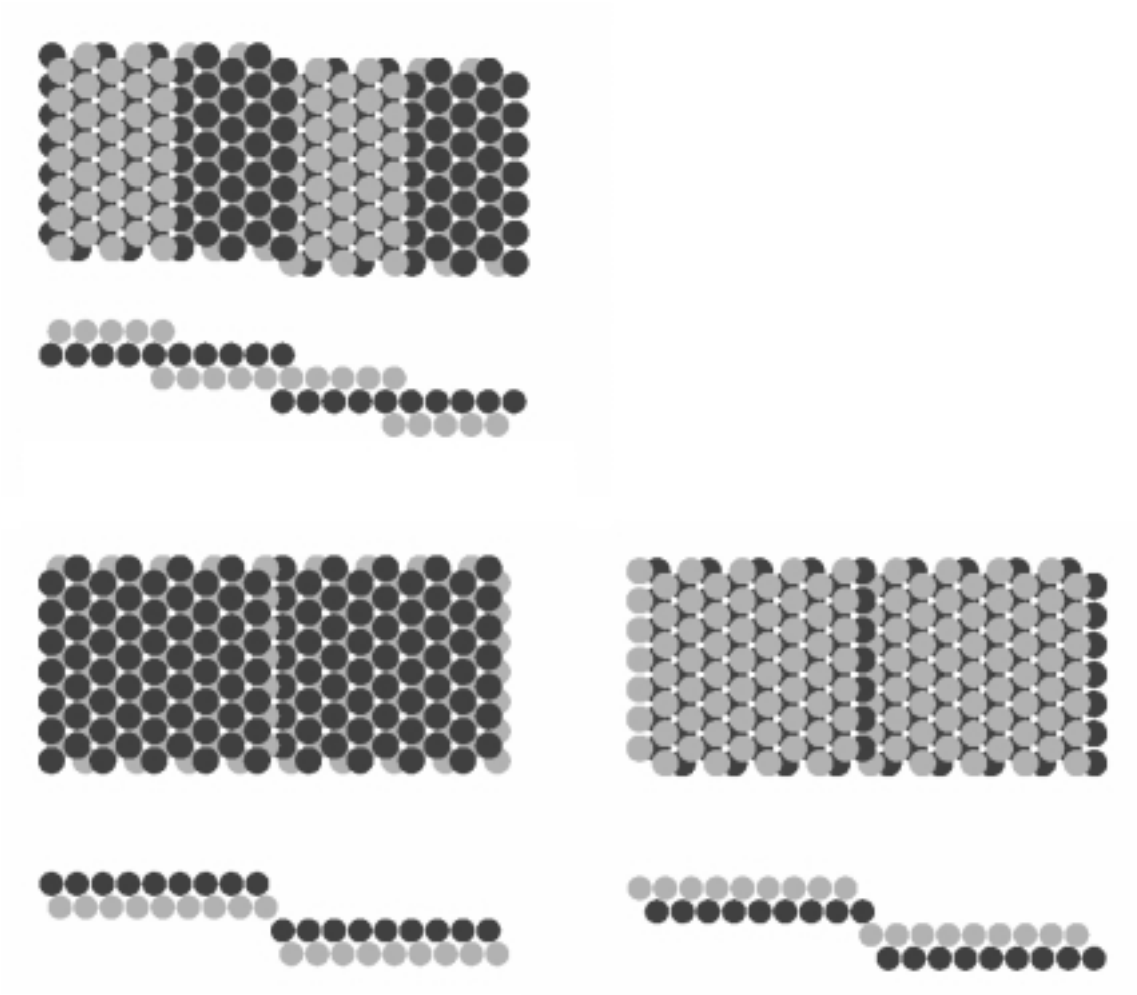

Abbildung 4.7: *Simulierte Strukturen jeweils in Draufsicht und Seitenansicht: oben links Einfachstufen, unten Doppelstufen: links mit vierfach koordiniertem Platz an der unteren Stufenkante, rechts mit vierfach koordiniertem Platz an der oberen Stufenkante. Die Schattierung verdeutlicht die Zugehörigkeit zu den Terrassen.*

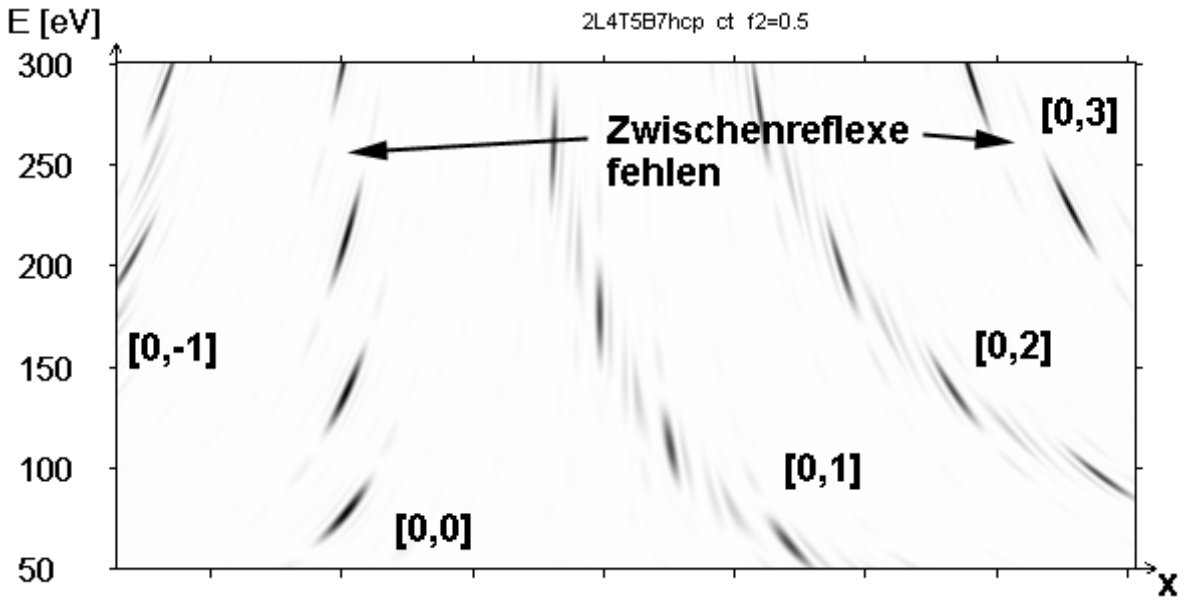

Abbildung 4.8: *Simulationsrechnung Einfachstufen. 5 Atomreihen breite Terrassen* (0001), *getrennt durch Stufen in* $(10\bar{1}2)$*-Richtung:* $\mathrm{Ru}[5(0001) \times 1(10\bar{1}2)]$

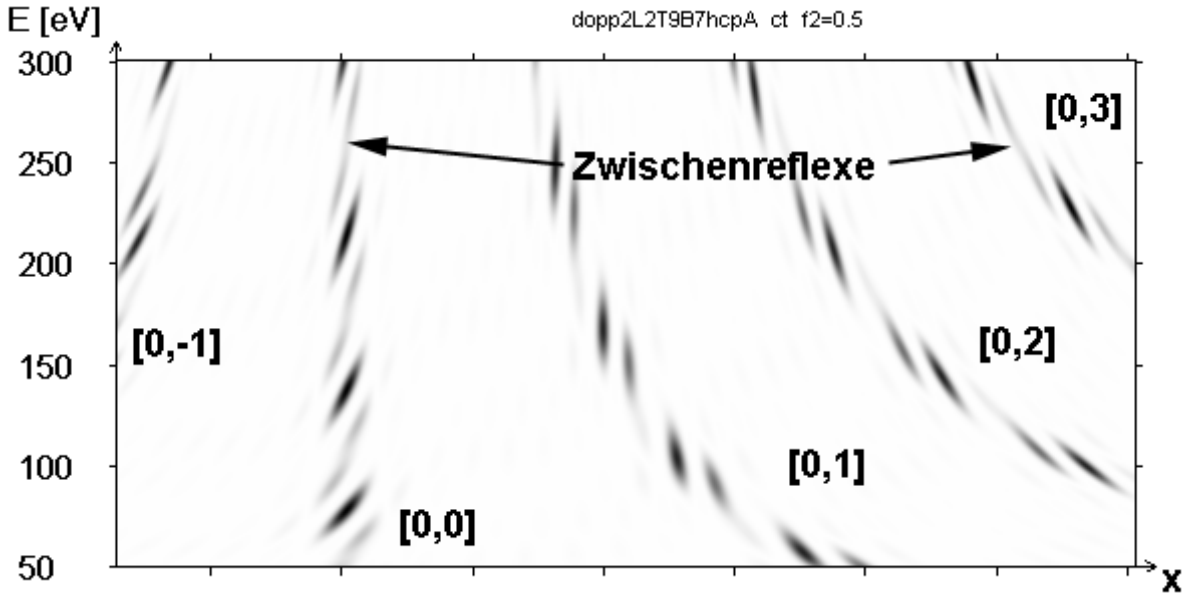

Abbildung 4.9: *Simulationsrechnung Doppelstufen, 9 Atomreihen breite Terrassen* (0001), *getrennt durch 2-atomige Stufen in* $(10\bar{1}2)$*-Richtung:* $\mathrm{Ru}[9(0001) \times 2(10\bar{1}2)]$. *Vierfach koordinierter Platz an der unteren Stufenkante.*

an der oberen oder unteren Stufenkante liegt, da sich die Simulationsrechnungen für beide Fälle (Abb. 4.9 und Abb. 4.10) nicht ausreichend unterscheiden.

Ein Vergleich mit der Sauerstoff-belegten Ruthenium-Oberfläche führt zu dem gleichen Ergebnis: Die Abbildungen 4.3 und 4.4 unterscheiden sich kaum. Es bilden sich also sowohl auf der sauberen als auch auf der Sauerstoff-belegten Ru($10\bar{1}9$)-Oberfläche Doppelstufen aus.

4.4 Symmetriekriterium

In diesem Abschnitt soll ein weiteres Unterscheidungskriterium für ein- bzw. zweiatomige Stufen vorgestellt werden. Es basiert auf dem Vergleich der Intensitäten der LEED-Reflexe 1. Ordnung und einfachen Überlegungen zur Symmetrie der (0001)-Oberfläche. Das Kriterium wurde von Helt et. al. in [21] benutzt, um zwischen ein- und zweiatomigen Stufen zu unterscheiden.

Die (0001)-Oberfläche eines hcp-Kristalls hat nicht eine sechszählige Rotationssymmetrie, wie man aus dem hexagonalen Muster der (0001)-Ebene schließen könnte, sondern nur eine dreizählige. Die sechszählige Symmetrie wird nämlich durch die zweite Atomlage gebrochen (siehe Abb. 3.1).

Als Folge kann man die LEED-Reflexe 1. Ordnung einer (0001)-Oberfläche in zwei Gruppen unterschiedlicher Intensität einteilen: {[1,0], [1,-1], [0,-1]} und {[0,1], [-1,0], [-1,-1]}. Die Reflexgruppen sind um 60° gegeneinander verdreht.

Die Einheitszellen der beiden Terrassentypen A und B sind um 60° gegeneinander verdreht (siehe Abb. 4.1). Auf einer einfach gestuften Oberfläche treten beide Terrassentypen A und B gleich häufig auf und die Intensitätsunterschiede der beiden Reflexgruppen mitteln sich deshalb weg – alle sechs Reflexe 1. Ordnung erscheinen gleich hell. Hat die Oberfläche zweiatomige Stufen, tritt nur ein Terrassentyp auf und die dreizählige Symmetrie dieser Terrasse ist im LEED in Form zweier unterschiedlich heller Reflexgruppen sichtbar.

Die beschriebenen Intensitätsunterschiede wurden tatsächlich auf unserer Oberfläche beobachtet (siehe Abb. 3.2) und bestätigen daher, daß die Ru($10\bar{1}9$)-Oberfläche zweiatomige Stufen hat.

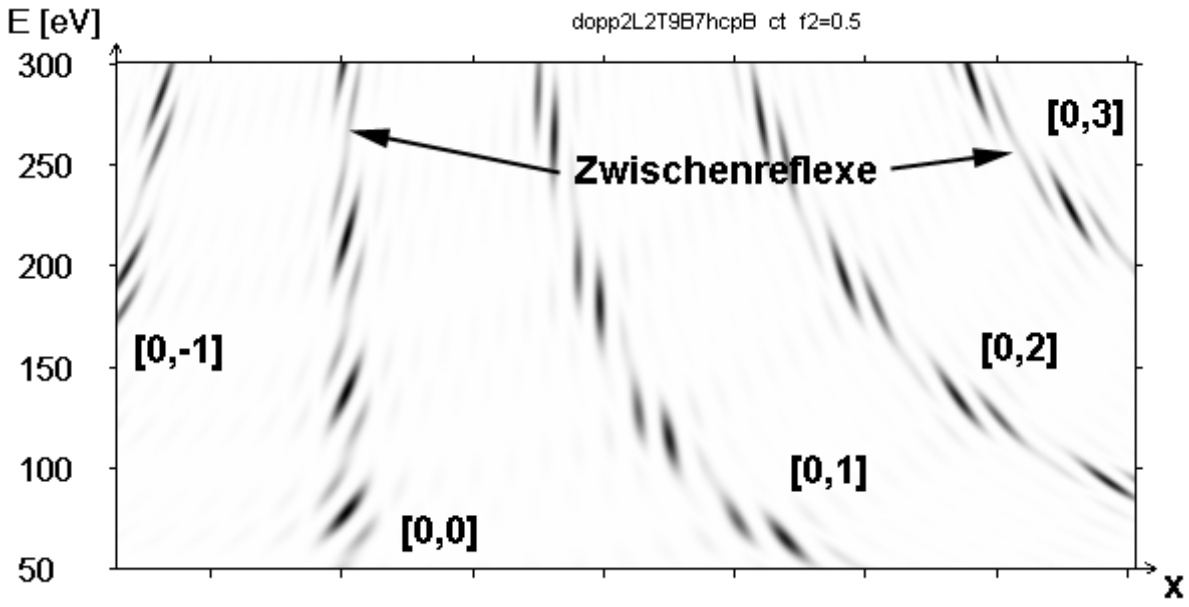

Abbildung 4.10: *Simulationsrechnung Doppelstufen. 9 Atomreihen breite Terrassen* (0001), *getrennt durch 2-atomige Stufen in* $(10\bar{1}2)$*-Richtung:* $\mathrm{Ru}[9(0001)\times 2(10\bar{1}2)]$. *Vierfach koordinierter Platz an der oberen Stufenkante.*

Kapitel 5

Lithium - TDS

Im folgenden Kapitel werden die Messungen zur thermischen Desorption von Lithium von der Ru($10\bar{1}9$)-Oberfläche vorgestellt. Die Ergebnisse sind Voraussetzung für die genaue Dosierung der Lithium-Mengen, welche sich nur auf diese Weise über einen Bereich von 0 bis 1 ML nachweisen lassen.

5.1 Aufbringen von Lithium

Das Aufdampfen von Lithium geschieht aus einer Verdampferquelle („Alkali Metal Dispenser") der Firma *SAES Getters*. Diese Quelle besteht aus einem Metallschiffchen, das gefüllt ist mit Lithium-Chromat (Li_2CrO_4) und einem Reduktionsmittel (Zr 84 % - Al 16 %). Das Reduktionsmittel ist darüber hinaus auch in der Lage freiwerdende Gase zu absorbieren, daher auch der Name „Getterquelle". Erhitzt man das Schiffchen mittels Stromdurchfluß, so wird das Chromat reduziert und Lithiumdampf wird freigesetzt.

Vor der Messung wurde die Oberfläche auf 1450 K geheizt, um adsorbiertes Restgas zu entfernen. Anschließend wurde die Sauberkeit der Oberfläche mit AES überprüft. Um eine konstante Bedampfungsrate der Lithium-Quelle zu gewährleisten, wurde diese für 30 s vorgeglüht, d.h. mit dem später verwendeten Strom betrieben. Danach wurde die Oberfläche auf 1200 K geheizt, um das durch das Vorglühen adsorbierte Lithium zu desorbieren. Während des Heizens wurde die Verdampferquelle mit einem Strom von 3,5 A warmgehalten. Ungefähr 1 min nach Erreichen der 1200 K war die Probe auf 400 K abgekühlt und die gewünschte Lithium-Menge wurde aus der Verdampferquelle aufgebracht, indem diese für eine definierte Zeit mit einem bestimmten Strom geheizt wurde. Die Probentemperatur wurde während des Belegens auf 400 K gehalten. Die aufgebrachte Lithium-Menge war dabei proportional zur Aufdampfzeit (siehe Abb. 5.1). Die

Abhängigkeit vom Aufdampfstrom ist nicht linear, so daß dieser im Rahmen einer Meßreihe immer den gleichen Wert hatte (Abb. 5.1).

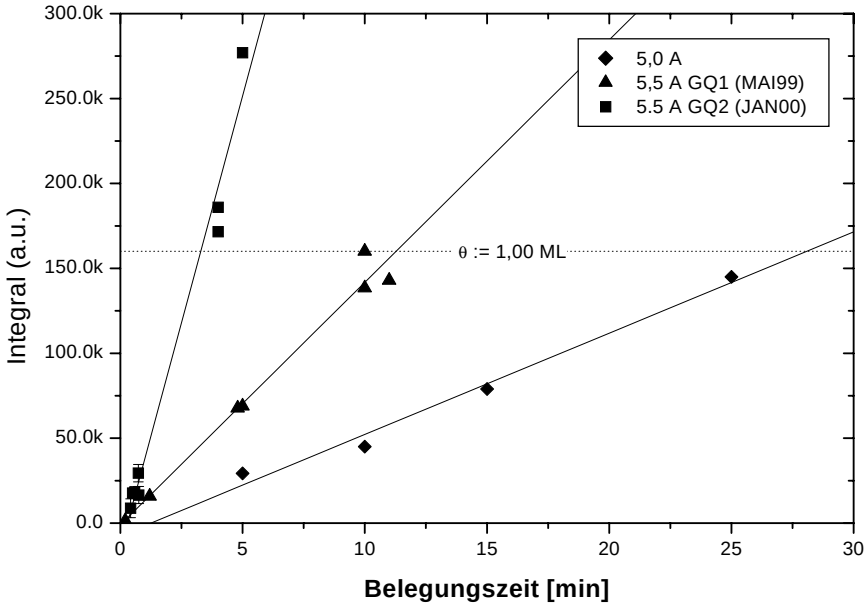

Abbildung 5.1: *Abhängigkeit der Lithiummenge von der Aufdampfzeit für zwei verschiedene Heizströme. Für 5,5 A Heizstrom sind die Meßreihen für zwei verschiedene Verdampferquellen (GQ1 und GQ2) aufgeführt. Die GQ2 war neu eingebaut und vom Typ 17FT10+10 und liefert mehr Lithium als die alte (und kürzere) GQ1 vom Typ 12FT10+10.*

Die Verdampferquelle wurde grundsätzlich in Meßpausen mit 3,5 A betrieben, um Adsorption von Restgas zu verhindern. Bei diesem Strom wird die Quelle heiß, verdampft aber kein Lithium. Lediglich bei starkem Gasanfall (z.B. Einlaß von Gasen) wurde die Quelle ausgeschaltet.

Das Betreiben der Verdampferquelle hat einen Druckanstieg in der UHV-Kammer zur Folge. Die Aufnahme von Massenspektren zeigte, daß dabei hauptsächlich der Partialdruck von CO und CO_2 anstieg. Die Abhängigkeit des CO-Partialdrucks vom Betriebsstrom der Verdampferquelle zeigt Abb. 5.2. Bei dem am häufigsten verwendeten Strom von 5,5 A stieg der Kammerdruck immerhin um $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

5.2 Die Desorption von Lithium

Eine Auswahl von Desorptionsspektren für eine Heizrate von 3 K/s ist in Abb. 5.3 zu sehen. Die

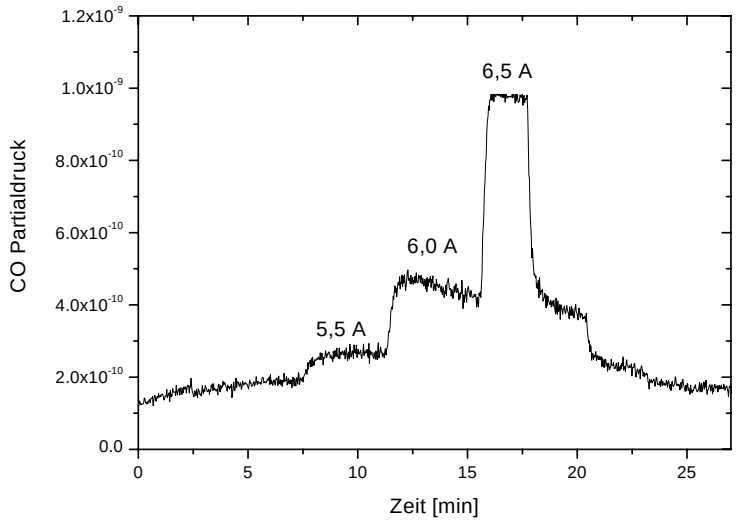

Abbildung 5.2: *CO Partialdruck während des Betriebs der Lithium-Verdampferquelle. Der Strom durch die Quelle ist jeweils angegeben. Die Druckskala wurde über ein Ionisationsmanometer geeicht.*

Spektren der Ru(10$\bar{1}$9)-Oberfläche sind nahezu identisch mit denen der Ru(0001)-Oberfläche [14]. Bei sehr kleinen Bedeckungen (0,02 ML) desorbiert das Lithium bei 1150 K. Mit steigender Bedeckung sinkt die Desorptionstemperatur, was darauf zurückzuführen ist, daß die Bindung der Lithiumatome an das Ruthenium durch zunehmende repulsive Wechselwirkung schwächer wird. Für sehr große Bedeckungen wächst bei 550 K ein Peak heraus, der nicht sättigt. Dies zeigt die Multilagendesorption an, d.h. Lithium desorbiert von Lithium. Auffallend ist zudem der Peak bei 800 K. Er wird der Kodesorption von Lithium mit CO zugeordnet. Dies wird bestätigt durch Messungen, bei denen Lithium- (Masse 7) und CO-Signal (Masse 28) gleichzeitig gemessen wurden (Abb. 5.4). Im CO-Spektrum ist deutlich ein Peak bei 800 K zu sehen, obwohl kein CO absichtlich angeboten wurde. Es wird vermutet, daß das CO aus der Verdampferquelle oder von den (nicht ausheizbaren) Zuleitungen stammt. Die Messung in Abb. 5.2 bestätigt, daß während des Betriebs der Verdampferquellen ein erhöhter CO-Partialdruck in der UHV-Kammer herrscht. Ausführliche Untersuchungen der Li/CO-Kodesorption auf Ru(0001) wurden in [23] durchgeführt und zeigen einen ähnlichen Peak bei 850 K. Die Differenz von 50 K in der Maximumstemperatur des Kodesorptionspeaks könnte von der höheren Stufendichte und der damit eingehenden Störung der Koadsorbatstruktur auf Ru(10$\bar{1}$9)herrühren. Belegungen von $\Theta < 0{,}20$ ML lassen sich ohne CO-Kontamination realisieren, wenn das Lithium bei 850 K adsorbiert wird.

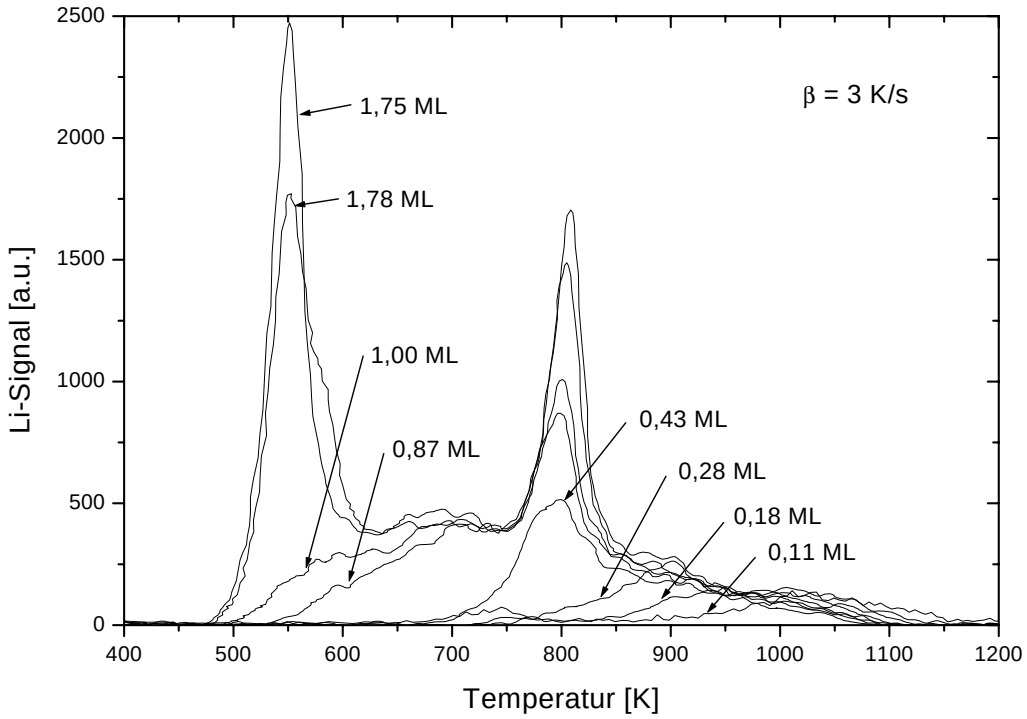

Abbildung 5.3: *Li-Desorptionsspektren von der* Ru(10$\bar{1}$9)*-Oberfläche für eine Heizrate von* $\beta = 3$ *K/s.*

Eine Ursache für den 800 K-Peak können auch die Stufen sein: Eine starke Bindung der Lithium-Atome an Stufenplätzen sollte zu einer Desorption bei höheren Temperaturen führen. Es wäre Zufall, aber nicht auszuschließen, daß die Desorption von Stufenplätzen und die Kodesorption mit CO bei der gleichen Temperatur stattfinden. Solange aber eine Kodesorption mit CO beobachtet wird, d.h. die Oberfläche nicht ohne CO-Kontamination präpariert werden kann, kann ein Stufenbeitrag im 800 K-Peak weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

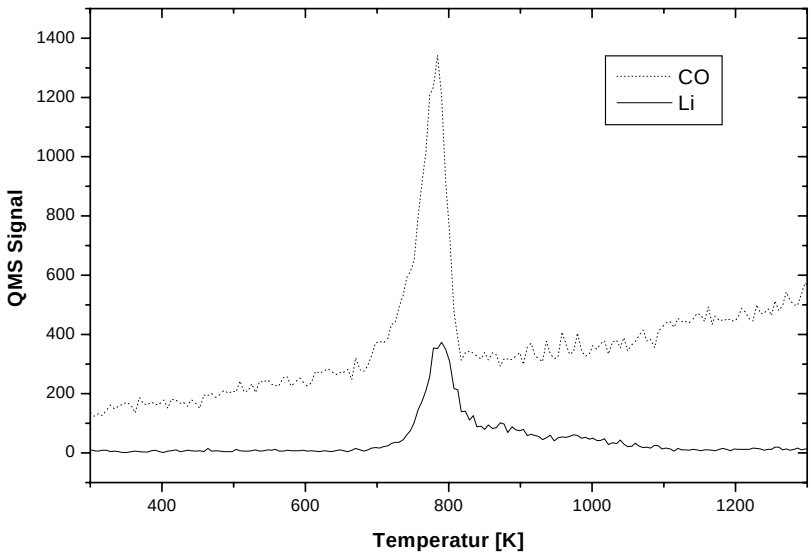

Abbildung 5.4: *Lithium- und CO-TDS nach 4 min Belegen bei 5,5 A und 400 K. Der Kammerdruck stieg dabei auf maximal* $2 \cdot 10^{-10}$ *mbar (abgelesen an einem Ionisationsmanometer).*

Kapitel 6

Relaxationsmessungen - ^{8}Li auf Ru$(10\bar{1}9)$

In diesem Kapitel werden die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsrate von kernspinpolarisiertem ^{8}Li auf der Ru$(10\bar{1}9)$-Oberfläche vorgestellt. Die Messungen erlauben Aussagen über die Diffusion von Lithium auf der gestuften Oberfläche.

Das Kapitel beginnt mit der Beschreibung der beiden dominierenden Mechanismen, die zur Relaxation der Kernspinpolarisation führen. Anschließend wird die Abhängigkeit der diffusiven Relaxation von der Lithium-Bedeckung erläutert und einige Modelle für die diffusive Relaxation auf einer gestuften Oberfläche diskutiert. Im letzten Abschnitt werden die Messungen vorgestellt und interpretiert.

6.1 Relaxationsmechanismen

Die auf der Oberfläche adsorbierten ^{8}Li-Atome sind zu Beginn einer Messung kernspinpolarisert und präzedieren im Magnetfeld B mit der Lamorfrequenz $\omega_L = \gamma B$.[1] Zu einer Änderung des ^{8}Li-Kernspins ($I = 2$) und damit zur Relaxation der Polarisation des Kernspinensembles kommt es immer dann, wenn eine fluktuierende Störung eine spektrale Komponente bei der Larmor-Frequenz ω_L des Kernspins hat ($|\Delta m| = 1$), bzw. bei $2\omega_L$ für Kernspinübergänge mit $|\Delta m| = 2$. Die fluktuierende Störung wird im wesentlichen durch zwei Mechanismen bewirkt:

- durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit den Elektronen des Rutheniums (Korringa-Relaxation),

[1] Im Feld von $B = 0.8$ T beträgt $\omega_L = \gamma B \approx 32$ MHz.

- durch Wechselwirkung mit weiteren Adatomen und Störungen bei der Diffusion über die Oberfläche (diffusive Relaxation).

6.1.1 Korringa-Relaxation

Alkaliatome sind auf Metalloberflächen stark gebunden. Daher gibt es einen merklichen Überlapp der Wellenfunktionen von Alkaliatom und Substrat, insbesondere für das Valenzelektron. Dieses Valenzelektron ist im s-Zustand und hat daher eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort des Alkaliatoms und kann duch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit dem Kern wechselwirken. Andererseits kann durch die starke Adsorption (Chemisorption) des Alkaliatoms ein Elektronaustausch mit dem Substrat auftreten und so zu einer Fluktuation des Elektronenspins führen, siehe Abb. 6.1. Diese Fluktuation kann nun zu einer gleichzeitigen Spinumkehr von Kern und s-Elektron führen, allerdings nur in der Nähe der Fermienergie, da nur dort freie und besetzte Zustände für das Elektron vorhanden sind (die Energiedifferenz ist im Bereich von 0,1 meV). Die geringe Reichweite der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung beschränkt diesen Prozeß räumlich auf den Kernort. Somit ist die Relaxationsrate α abhängig von der lokalen elektronischen Zustandsdichte am Kernort bei der Fermienergie LDOS(E_F) und von der Temperatur T. Der Ausdruck für die Relaxationsrate wurde zuerst von Korringa [24] für metallische Festkörper hergeleitet und ist daher nach ihm benannt:

$$\alpha_K = \frac{256\pi^3}{9}\mu_e^2\left(\frac{\mu_{^8Li}}{I}\right)^2 LDOS(E_F)^2\frac{kT}{\hbar}. \tag{6.1}$$

Die Relaxationsrate ist linear abhängig von T und enthält bis auf LDOS(E_F) nur bekannte Konstanten. Daher kann durch Messen der Relaxationsrate die Größe von LDOS(E_F) bestimmt werden, sofern andere Relaxationsmechanismen nicht wirksam sind. Da die Relaxationsrate unabhängig vom Magnetfeld ist, kann sie durch Messungen bei verschiedenen Magnetfeldern von der diffusiven Relaxation unterschieden werden.

6.1.2 Diffusive Relaxation

Das magnetische Dipolmoment bzw. das elektrische Quadrupolmoment Q des ^{8}Li Kerns können mit magnetischen Dipolmomenten bzw. elektrischen Feldgradienten (EFG) wechselwirken. Wenn letztere fluktuieren, z.B. weil das Adatom auf der Oberfläche diffundiert, kann dies zu einer Spinänderung des ^{8}Li Kerns und damit zur Relaxation der Polarisation führen. Von großer Bedeutung sind in diesem Fall die EFGs der elektrischen Dipolfelder von benachbarten Adatomen, sowie die EFGs, die von Defekten der Oberfläche (z.B. Stufen) herrühren. Die Relaxationsrate

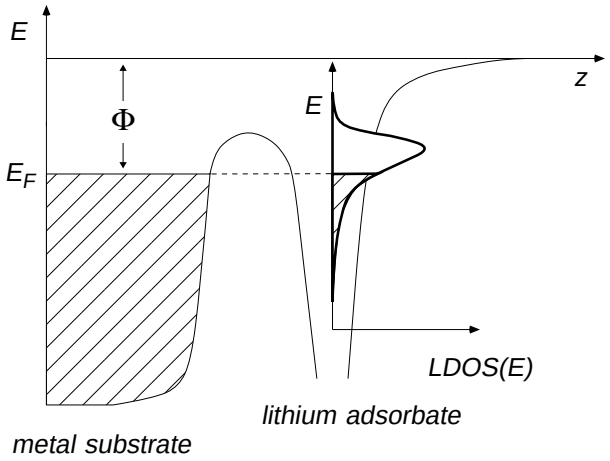

Abbildung 6.1: *Skizze des Elektronen-Potentials als Funktion des Abstands des Alkaliatoms von der Metalloberfläche. Aus [3].*

ist in diesem Fall [3]:

$$\alpha_{\text{diff}} = \frac{(eQ)^2|V_{21}|^2}{80\hbar^2}\left[7j(\omega_L) + 28j(2\omega_L)\right]. \tag{6.2}$$

Das Multipolmoment V_{21} des EFG ist noch abhängig von der Lithium-Bedeckung, wie im nächsten Abschnitt erläutert wird. Wie bereits erwähnt, ist die Relaxationsrate abhängig von der spektralen Dichte der Fluktuationen bei der Larmorfrequenz $j(\omega_L)$ und bei der doppelten Larmorfrequenz $j(2\omega_L)$. Die Form von $j(\omega)$ ist dabei abhängig vom Diffusionsprozeß; mehr dazu im Abschnitt 6.3.

6.2 Bedeckungsabhängigkeit der Relaxation

Die Adsorption von Alkaliatomen auf Metalloberflächen führt zu einem lokalen Dipolfeld um das Alkaliatom.[2] Daher wird bei der Diffusion auf einer mit Alkaliatomen belegten Oberfläche ein ^{8}Li Atom wechselnde elektrische Felder, insbesondere fluktuierende EFG sehen. Durch Wechselwirkung mit dem elektrischen Quadrupolmement des ^{8}Li-Kerns, kann dies zu einer Spinänderung führen.

Die Zahl der Fluktuationen und damit die Relaxationsrate ist proportional zur Zahl der Atome, die springen können, mal der Zahl der freien Plätze auf die diese Atome springen können [25]: $\alpha_{\text{diff}} \sim \Theta(1-\Theta)$.

Die Größe des EFG ist proportional zum elektrischen Dipolmoment p. Die Bedeckungsabhängig-

[2] Dies ist auch der Grund für die Absenkung der Austrittsarbeit durch Alkalimetalle.

keit des Dipolmoments wird durch die Topping-Formel [26] beschrieben:

$$p(\Theta) = \frac{p(0)}{1 + 9\alpha n^{3/2}}. \tag{6.3}$$

Hierbei ist $p(0) = 1{,}02$ eÅ das Dipolmoment eines adsorbierten Lithium-Atomes auf einer unbelegten Ru-Oberfläche, $\alpha = 12{,}8$ Å^3 ist die Polarisierbarkeit eines adsorbierten Lithium-Atomes und n ist die Flächendichte der Lithium-Atome auf Ru(0001) [3]:

$$n(\Theta) = \Theta \cdot 0{,}78 \cdot 1{,}57 \cdot 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-2}. \tag{6.4}$$

Die Zahl 0,78 ist das Verhältnis der Zahl der Lithiumatome bei 1 ML zur Zahl der Ru-Atome in der obersten Lage der Ru(0001)-Oberfläche. Der Wert ist umstritten [27, 28] und ist Gegenstand aktueller Messungen.

Berechnet man aus dem elektrischen Feld eines Dipols den Feldgradienten, so erhält man für die hier relevante Komponente V_{21} des EFG im Abstand a zum Dipol [3]:

$$V_{21}(\Theta) = \frac{p(\Theta)}{a^4} \tag{6.5}$$

Da der EFG quadratisch in die Relaxationsrate eingeht, ist diese stark von a, dem Abstand der Adsorbatatome untereinander, abhängig.

6.3 Diffusionsmodelle auf einer gestuften Oberfläche

Die spektrale Dichte der Fluktuationen für zweidimensionale Diffusion wird in einem empirischen Ansatz von [29] angegeben (TDD-Modell):

$$j(\omega) = \tau_c \ln\left(1 + \frac{1}{(\omega\tau_c)^2}\right). \tag{6.6}$$

Hierbei ist τ_c die Korrelationszeit für den thermisch aktivierten Diffusionsprozeß:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right). \tag{6.7}$$

Sie kann als mittlere Verweildauer auf einem Adsorptionsplatz interpretiert werden, bzw. $1/\tau_c$ als mittlere Hüpffrequenz. Der Vorfaktor $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s legt hierbei die Zeitskala für den Diffusionsprozeß fest ($1/\tau_0$ ist eine typische Phononfrequenz). In Abb. 6.2 ist der schematische Verlauf der Relaxationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Magnetfelder abgebildet. Man sieht ein Resonanzverhalten mit Maximum bei $\omega_L\tau_c = 0{,}505$. Die Höhe des Maximums ist proportional $1/B$.

Auf einer gestuften Oberfläche gibt mehrere *denkbare* Diffusionsprozesse, die unterschiedliche Aktivierungsenergieen und Bedeckungsabhängigkeiten haben. Die folgende Aufstellung soll einen Überblick darüber verschaffen:

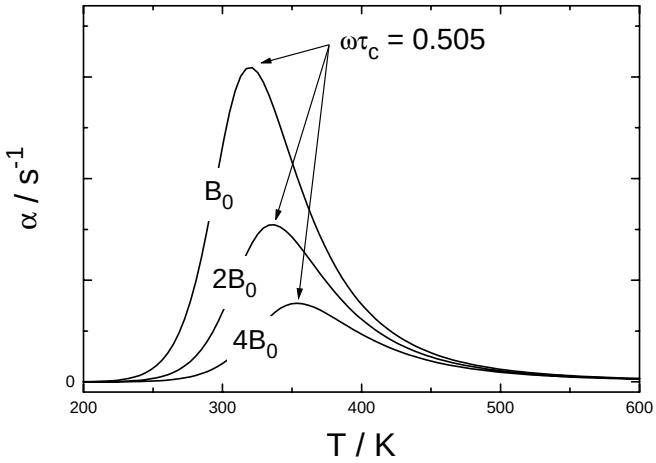

Abbildung 6.2: *Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate nach dem TDD-Modell.*

- Wenn für Lithium-Atome die Adsorption an der Stufe energetisch am günstigsten ist, werden für kleine Bedeckungen zunächst die Stufen dekoriert. Atome, die auf der Terrasse adsorbieren, diffundieren zur Stufe und können diese nicht verlassen. Nun können die Atome entlang der Stufe diffundieren, sofern ein benachbarter Platz frei ist. Die erwartete Bedeckungsabhängigkeit ist hier $\Theta(\Theta_{St}-\Theta)$ für $\Theta < \Theta_{St}$, wobei die Konstante Θ_{St} für den Anteil der Stufenplätze an der Gesamtzahl der Plätze der Oberfläche steht. Zusätzlich ist noch die Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments zu berücksichtigen, die aufgrund der eindimensionalen Geometrie einer Stufe eine von Gl. 6.3 abweichende Form haben wird. Ein vom Terrassenwert abweichender Abstand a der Adsorptionsplätze wird sich zudem stark auf die Größe der Relaxationsrate auswirken, da $\alpha \sim a^{-8}$ ist.

- Wie auf einer Ru(0001)-Oberfläche, sollte auch auf den Terrassen der Ru($10\bar{1}9$)-Oberfläche Diffusion möglich sein. Die Bedeckungsabhängigkeit ist hier $(\Theta-\Theta_{St})(1-\Theta)$ für $\Theta > \Theta_{St}$. Auf der Ru(0001)-Oberfläche ist die Diffusionsbarriere $E_d = 0{,}147 \pm 0{,}07$ eV [4].

- Die Stufen selbst können auch zur Relaxation beitragen, denn an Stufen ist das elektrische Feld der Metalloberfläche gestört und es können EFG auftreten. Frühere Messungen wurden bereits auf diese Weise interpretiert [3]; die Diffusionsbarriere für einen Sprung über die Stufe ist $E_d = 0{,}45 \pm 0{,}01$ eV.

- Es ist auch denkbar, daß die Lithium-Atome zwar die Stufen als Störung sehen, aber nicht über diese hinweg diffundieren sondern zurückreflektiert werden. In diesem Fall wäre die Größe der Diffusionsbarriere für Stufen nicht relevant. Jedoch muß das Atom über die gesamte Terrasse diffundieren, bis es auf die Stufe trifft. Nimmt man einen random walk für eine Terrassenbreite von 9 Atomreihen an, so erfordert dies auf einer unbedeckten

Diffusion...	entlang Stufen	auf Terrassen	über Stufen	Reflektion an Stufen
Energiebarriere	0,27 eV	0,147 eV	$\approx$ 0,5 eV	$\approx$ 0,2 eV
Bedeckungs-Abh.	$\Theta(\Theta_{St} - \Theta)$	$(\Theta - \Theta_{St})(1 - \Theta)$	$\Theta(\Theta_{St} - \Theta)$	$\tau_c = \tau_c(\Theta)$
τ_0	10^{-13} s	$18 \cdot 10^{-13}$ s	10^{-13} s	$> 10^{-11}$ s
τ_c(100 K)	10^{-3} s	10^{-5} s	10^{12} s	10^{-1} s
τ_c(200 K)	10^{-8} s	10^{-10} s	0,4 s	10^{-6} s
τ_c(300 K)	10^{-10} s	10^{-11} s	10^{-5} s	10^{-8} s

Tabelle 6.1: *Bedeckungsabhängigkeit der Relaxationsrate und Korrelationszeiten für verschiedene Diffusionsmodelle. Die Konstante Θ_{St} steht für den Anteil der Stufenplätze an der Gesamtzahl der Plätze der Oberfläche.*

Oberfläche im Mittel $9^2 = 81$ Diffusionsschritte. Entsprechend ist die Korrelationszeit etwa einen Faktor 100 größer als bei der Diffusion über die Terrasse. Ist die Oberfläche zusätzlich mit Lithium bedeckt, dauert es noch länger, bis ein ^{8}Li-Atom über die Terrasse diffundiert, d.h. die Korrelationszeit wächst mit der Lithium-Bedeckung.

Um nun entscheiden zu können, welche dieser Prozesse mit unserer Apparatur meßbar sind, muß man deren Korrelationszeiten mit der Larmorfrequenz des ^{8}Li vergleichen. Nach dem TDD-Modell (Gl. 6.6) ist die Relaxationsrate maximal, wenn $\omega_L \tau_c \approx 0{,}5$. Da die Larmorfrequenz je nach Magnetfeld im Bereich 4...32 MHz wählbar ist, muß die Korrelationszeit im Bereich $10^{-8} \ldots 10^{-7}$ s liegen. Die Korrelationszeit kann dabei durch die Temperatur T beeinflußt werden (Gl. 6.7). Tabelle 6.1 faßt die beschriebenen Abhängigkeiten noch einmal zusammen.

6.4 Messungen

Die Relaxationsrate wurde abhängig vom Magnetfeld B, der Probentemperatur T und der Lithium-Bedeckung Θ gemessen. Die Messungen wurden in den Strahlzeiten Mai'99, Juni'99, Dezember'99, und Jan'00 durchgeführt. Die Lithium-Bedeckung wurde jeweils vor einer Messung mit einer Lithium - Verdampferquelle aufgedampft (siehe Abs. 5.1), und in regelmäßigen Abständen (30 min) erneuert. Die zusätzliche Bedeckung von maximal 10^{-4} ML durch das ^{8}Li ist vernachlässigbar.

Die Abhängigkeit der Relaxationsrate von der Lithium - Bedeckung zeigt Abb. 6.3. Nur für Bedeckungen unterhalb 0,11 ML ist eine über die Korringa-Relaxation hinausgehende Relaxationsrate zu sehen. Auf dem verwendeten Kristall ist das Verhältnis Stufenplätze zu Terrassenplätze

ungefähr 1/9, so daß die Vermutung nahe liegt, daß das ^{8}Li bevorzugt an Stufen adsorbiert und aufgrund der Diffusion entlang der Stufen relaxiert. Eine solche Relaxationsrate hätte die Bedeckungsabhängigkeit $\Theta(\Theta_{St} - \Theta)$ für $\Theta < \Theta_{St}$, wobei $\Theta_{St} \approx 0{,}11$ ML der Anteil der Stufenplätze an der Oberfläche ist. Die beste Übereinstimmung mit dem Diffusionsmodell entlang Stufen ließ sich für $\tau_0 = 10^{-13}$ s und $E_d = 0{,}27 \pm 0{,}01$ eV feststellen. Die eingezeichneten Kurven in Abb. 6.3 und 6.4 verdeutlichen dies. Da die Korringa-Relaxation und die diffusive Relaxation unabhängig voneinander sind, wird die Relaxationsrate beschrieben durch

$$\alpha = \alpha_K + \alpha_{\text{diff}} \tag{6.8}$$

$$\alpha_{\text{diff}} = \frac{(eQ)^2}{80\hbar^2}\frac{3p(\Theta)^2}{2a^8}\,\Theta(0{,}11-\Theta)\,[7j(\omega_L)+28j(2\omega_L)] \qquad \text{für } \Theta < \Theta_{St} = 0{,}11 \text{ ML.} \tag{6.9}$$

Der Korringa-Beitrag α_K ist hierbei verträglich mit dem in [3] und [4] gefundenen Wert von $LDOS(E_F) = 0{,}13\ eV^{-1}\mathring{A}^{-3}$.

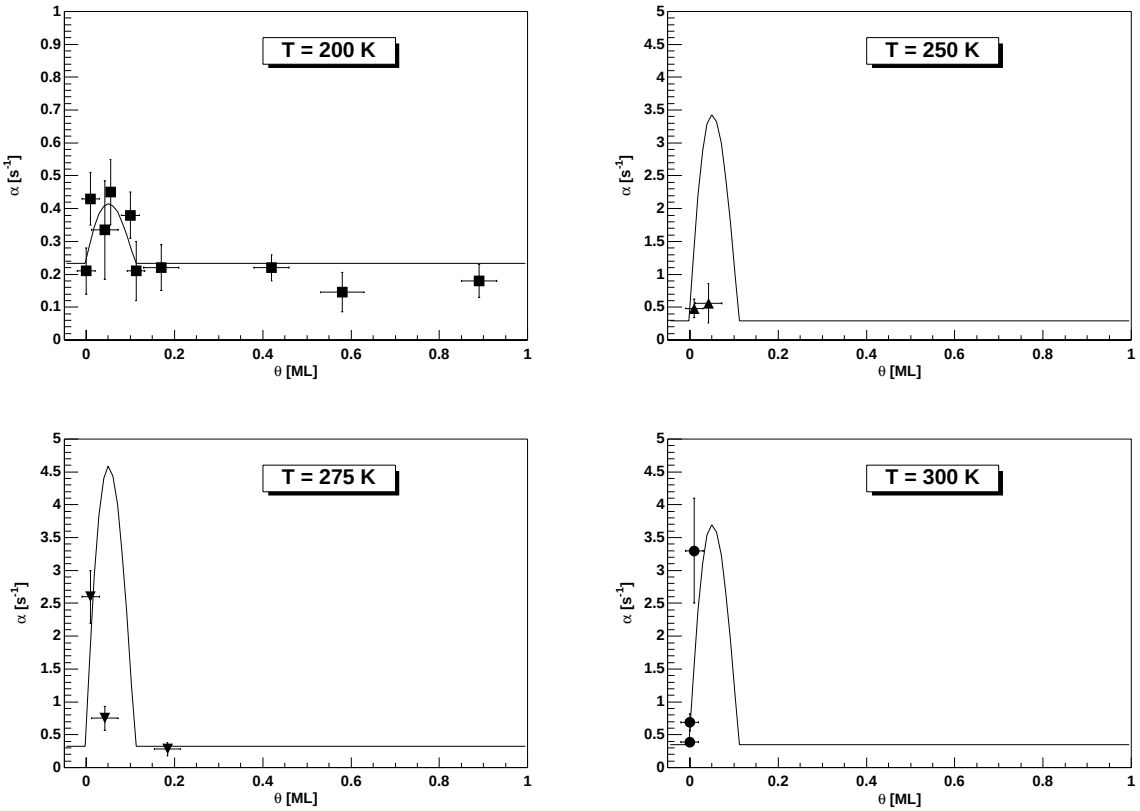

Abbildung 6.3: *Relaxationsrate vs. Bedeckung Θ (in ML) für T=200 K, 250 K, 275 K, 300 K und B=0.8 T. Die eingezeichneten Kurven entsprechen dem Diffusionsmodell entlang Stufen für $E_d = 0{,}27\ eV$, $\tau_0 = 10^{-13}\ s$, $\Theta_{St} = 0{,}11$ ML inklusive Korringa-Relaxation mit $LDOS(E_F) = 0{,}13\ eV^{-1}\mathring{A}^{-3}$ (Gl. 6.8). Für $\Theta > 0{,}11$ ML ist lediglich die Korringa-Relaxation berücksichtigt.*

Für Li-Vorbedeckungen größer 0,2 ML erkennt man keine bedeckungsabhängige Relaxationsrate. Ein Grund dafür kann die CO-Kontamination der Oberfläche sein. Eine Abschätzung aus der AES-Amplitude des Sauerstoff-Peaks ergibt ca. 0,5 ML CO. Auf der Terrasse adsorbierte CO-Moleküle könnten die Diffusion von Li verhindern. Allgemein wird für Koadsorption von Alkalimetallen und CO eine attraktive Wechselwirkung zwischen Alkaliatom und CO beobachtet, die über das Substrat vermittelt wird. TDS-Messungen zeigen, daß Kodesorption von Li und CO bei der im Vergleich zu Na, K, Cs hohen Temperatur von 800 K stattfindet, siehe Kap. 5 sowie [23]. Dies deutet auf eine besonders starke attraktive Wechselwirkung zwischen Li und CO hin.

Auf der glatten Ru(0001)-Oberfläche beträgt die Diffusionsenergie E_d = 0,147 eV [4], d.h. bei 200 K und mittleren Li-Bedeckungen beobachtet man bereits einen stark dominierenden Diffusions-Anteil in der Relaxationsrate. Man kann daher für die Diffusion auf der Terrasse eine Energiebarriere in der gleichen Größenordnung erwarten und es sollte deshalb eigentlich auch bei 200 K zu einer Relaxation durch Diffusion kommen.

In Abb. 6.4 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate für eine Lithium-Vorbedeckung von 0,01±0,01 ML zu sehen. Zusätzlich ist noch als Kurvenschar der erwartete Verlauf nach dem Modell der Diffusion entlang Stufen, inklusive der Korringa-Relaxation, eingezeichnet. Der Beitrag der Korringa-Relaxation ist hierbei genauso groß wie auf der Ru(0001)-Oberfläche in [3]. Da der Fehler in der Bedeckungsbestimmung sehr groß ist und gleichzeitig die Relaxationsrate stark von der Bedeckung abhängt, ist die Übereinstimmung der Meßpunkte mit dem Kurvenverlauf weniger gut. Die Relaxationsrate bei 100 K für B=0,4 T liegt über dem Korringa-Wert, allerdings muß für diese Messung nach der Präparation relativ lange (> 15 min) gewartet werden, bis die Probe auf 100 K abgekühlt war, so daß die erhöhte Relaxationsrate vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Für Temperaturen über 300 K ist die Relaxationsrate nicht mehr meßbar. Die Polarisation zerfällt hier so schnell, daß sie mit der aktuellen Zeitauflösung (25 ms) nicht beobachtbar ist. Messungen oberhalb von 400 K waren nicht möglich, da bedingt durch das hohe Magnetfeld (≥ 0,2 T) die Elektronenstoßheizung nicht funktioniert hat.[3]

[3] Da die Feldlinien des Magnetfeldes parallel zur Probenoberfläche sind, driften die Elektronen der Heizung auf Spiralbahnen seitlich weg, bevor sie die Probe erreichen. Bei einer Energie von 500 eV und einem Magnetfeld von 0.2 T beträgt der Radius der Spiralbahn 0,4 mm was in der Größenordnung des Abstands Filament–Probe ist (ca. 1 bis 0.5 mm).

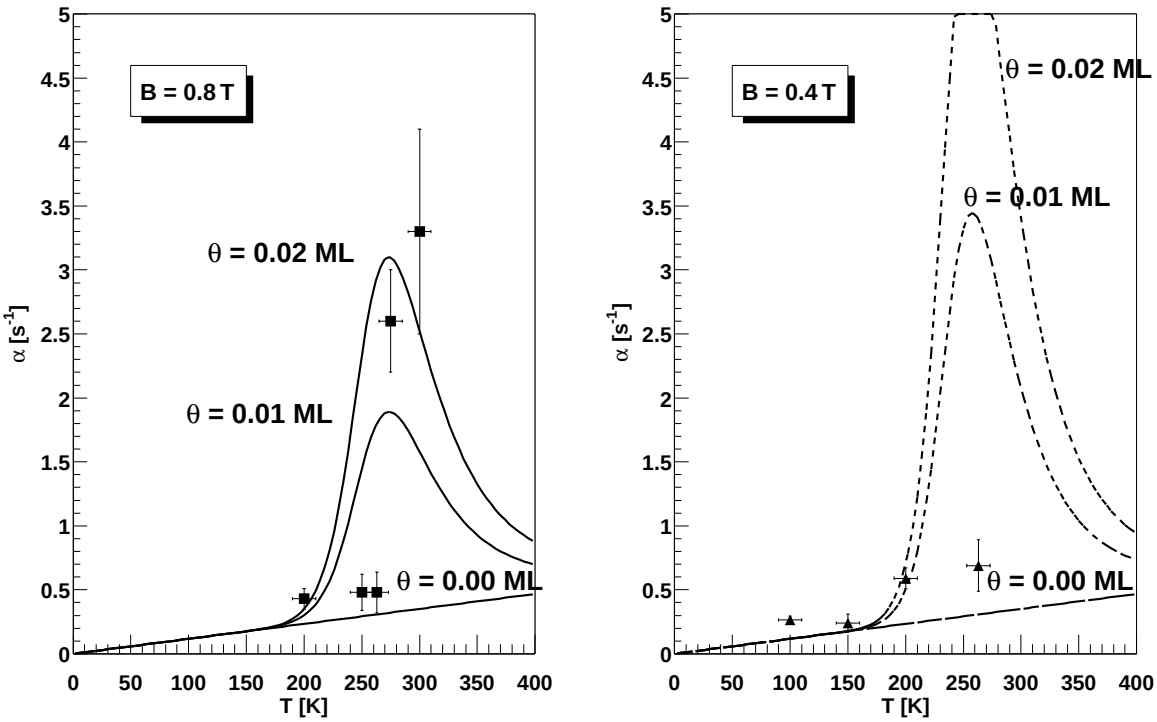

Abbildung 6.4: *Relaxationsrate vs. Temperatur für B=0.8 T und B=0.4 T und Bedeckungen von* $\Theta = (0{,}01 \pm 0{,}01)$ *ML. Die eingezeichneten Kurven entsprechen dem Diffusionsmodell entlang Stufen für* $E_d = 0{,}27$ *eV,* $\tau_0 = 10^{-13} s^{-1}$, $\Theta = 0..0{,}02$ *ML inklusive Korringa-Relaxation mit* $LDOS(E_F) = 0{,}13\ eV^{-1}\AA^{-3}$ *(Gl. 6.8).*

Kapitel 7

Infrarot-Reflektions-Spektroskopie auf Ru(0001)

In diesem Kapitel werden Messungen vorgestellt, die mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer an einer Ru(0001)-Oberfläche gemacht worden sind.

Die Messungen sind an der Apparatur der AG Pucci an der Universität Heidelberg vorgenommen worden. Die Beschreibung des Aufbaus und die Funktionsweise findet sich in Abschnitt 2.3.4. Es musste zunächst ein geeigneter Probenhalter gebaut werden. Dieser wird im ersten Abschnitt beschrieben. In Abschnitt 7.2 wird kurz auf die Präparation der Oberfläche eingegangen. Die wichtigsten apparativen Parameter werden in Abschnitt 7.3 beschrieben. Anschließend folgt ein Abschnitt zur Messung der Lithium-Belegung über Infrarot-Absorption und ein Abschnitt zu Messungen von Lithium auf Ru(0001).

7.1 Probe und Probenhalter

Die verwendete Probe ist ein runder Kristall mit Durchmesser 10 mm und Dicke 2 mm, der eine seitliche Nut zur Befestigung hat. Die Vorderseite ist auf $0,5°$ genau entlang der (0001)-Ebene geschnitten und poliert, die Rückseite matt. Ein ca. 1 mm breiter Rand der Oberfläche ist – mit dem Auge sichtbar – deformiert. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß die in diesem Bereich auftreffende Strahlung nicht zum Signal beiträgt, da sie aus dem Strahlengang heraus reflektiert wird.

Für diese Messungen mußte zunächst ein Probenhalter für Metall-Kristalle entworfen und gebaut werden, da in dieser Apparatur bislang nur auf MgO aufgedampfte Filme und Silizium-Proben

untersucht worden sind. Es sollte ein Temperaturbereich von 100 K bis 1500 K zugänglich sein, mit Heizraten im Bereich von 5 K/s, um TDS-Messungen zu ermöglichen. Die bereits vorhandene Elektronenstoßheizung erfordert zusätzlich eine hochspannungsfeste elektrische Isolierung von der Kammermasse. Der Probenhalter ist so konstruiert, daß man ihn, ohne die Hauptkammer zu belüften, über eine Schleusenkammer wechseln kann.

Der Probenhalter (Abb. 7.1) ist auf einer 2 cm×4 cm×2 mm großen Saphirplatte aufgebaut. Auf der Oberseite der Saphirplatte ist ein vergoldeter, konisch geformter Kupfer-Block, der den thermischen Kontakt zum Kryostaten herstellt. Der Kupferblock hat an der Oberseite eine Gewindebohrung über die der Probenhalter in den Kryostaten eingeschraubt werden kann. Auf der anderen Seite der Saphirplatte ist ein Titanwinkel geschraubt an dem wiederum über einen Ω-förmig gebogenen Wolfram-Draht der Kristall befestigt ist. Die Schraubung ist so ausgeführt, daß der Titanwinkel vom Kupferblock elektrisch isoliert ist. Über einen Anschlußpin kann der Titanwinkel und damit der Kristall auf ein gewünschtes elektrisches Potential gelegt werden. Der Isolationswiderstand vom Kristall zur Kammermasse ist > 20 MΩ.

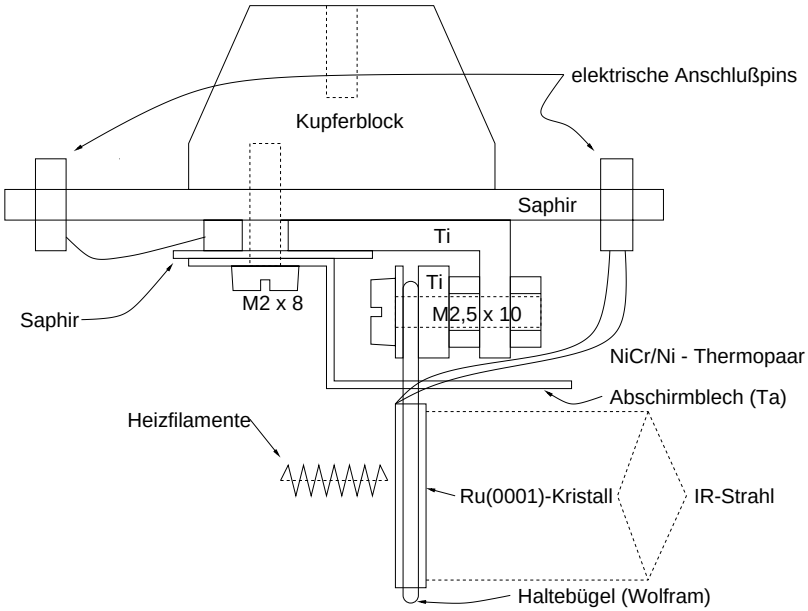

Abbildung 7.1: *Probenhalter, Seitenansicht. Die Heizfilamente sind am Manipulator befestigt und nicht Bestandteil des (wechselbaren) Probenhalters.*

An dem Titanwinkel ist, nochmals durch eine Saphirplatte getrennt, ein Tantalblech befestigt. Dieses Blech liegt elektrisch auf Kammermasse und hat die Aufgabe, die Elektronen der Elektronenstoßheizung vom Titanwinkel fernzuhalten, damit dieser sich nicht unnötig aufheizt. Auf die Rückseite des Kristalls wurde ein Ni/CrNi-Thermoelementpaar gepunktet. Um Temperaturen von 1400 K zu erreichen, mußte die Probe auf +1 kV und die Filamente der Heizung auf bis

Sputtern	
U_B	$1,5$ kV
U_{BIAS}	2 kV
Gas	Argon
p_{Ar}	$7 \cdot 10^{-4}$ mbar
I_{Ar+}	1 μV
Anstellwinkel	45°

Tabelle 7.1: *Parameter für das Sputtern an der IRAS-Apparatur.*

zu -1 kV gelegt werden. Bei einem Filamentstrom von 3,3 A war der auf die Probe treffende Emissionsstrom 25 mA. Der Kammerdruck stieg bei voller Heizleistung bis auf 10^{-7} mbar.

7.2 Präparation

Nach dem Einschleusen wurde die Probe mit mehreren Sputter-Heiz-Zyklen gesäubert. Die Parameter für die Kaltkathoden-Sputterkanone sind in Tabelle 7.1 gelistet. Der auf die Probe treffende Ionenstrom betrug typischerweise 1 μA. Das anschließende Heizen erfolgte für ca. 10 min bei 1200 K und 1400 K. Vor jeder Meßreihe wurde die Oberfläche mit LEED überprüft. Anschließend wurde zur Desorption von adsorbiertem Restgas die Probe auf 1400 K geheizt. Das Abkühlen bis zur Meßtemperatur (130 K) dauerte ca. 1 h bei einem Kammerdruck von durchschnittlich $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, so daß damit gerechnet werden muß, daß 2 L CO (Hauptbestandteil des Restgases) auf der Oberfläche adsorbiert sind. Nach [14] entspricht das bereits einer Bedeckung von $\Theta \approx 0,3$ bzw. 0,5 ML.

7.3 Infrarotspektren

Bei den hier vorgestellten Infrarotspektren handelt es sich immer um Vergleichsspektren. Es wird zunächst von einer Ausgangspräparation ein Referenzspektrum aufgenommen. Alle folgenden Spektren werden dann auf dieses Spektrum bezogen, indem sie durch das Referenzspektrum dividiert werden. Bei unveränderter Oberfläche erhält man so ein konstantes Spektrum der Größe 1 („100%-Linie“). Wird bei einer Wellenlänge die Strahlung z.B. von einer Molekülschwingung absorbiert, so erhält man einen Absorptionspeak < 1. Werte größer 1 können dann vorkommen, wenn diese Absorption während der Aufnahme des Referenzspektrums stattgefunden hat und in den späteren Spektren nicht vorhanden ist.

Alle hier vorgestellten Messungen sind mit p-polarisiertem Strahl (Schwingungsrichtung des $\vec{E}$-Feldes parallel zur Einfallsebene), Einfallswinkel 80° und Blende 10 mm durchgeführt worden. Die Probentemperatur war 130 K und während der Messung auf 2 K konstant. Die Spektren wurden mit einem Stickstoff-gekühlten MCT-Detektor (Mercury Cadmium Tellurid, Bruker D316, Spektralbereich 600 – 7000 cm^{-1}) aufgenommen. Es wurden typischerweise 100 Scans mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} addiert (Referenzspektren 1000 Scans). Die Meßdauer für ein 100-Scan Spektrum war ca. 22 s. Es wurde ein Ge-beschichteter CsJ-Strahlteiler (220 – 4400 cm^{-1}), sowie ein KBr-Polarisator eingesetzt.

7.4 Bestimmung der Lithium-Bedeckung

Die Messung der Lithium-Bedeckung mit TDS hat sich als wenig praktikabel erwiesen, da die Größenordnung des Heizstromes für die Li-Quelle unbekannnt war, denn diese befand sich ca. 5 cm von der Oberfläche[1] entfernt und die Abstrahlcharakteristik der Li-Quelle war nicht bekannt. Da zunächst ohnehin nur die Größenordnung 1 ML Bedeckung angestrebt wurde, ist ein alternatives Verfahren angewendet worden. Es wurde zunächst die gesäuberte Oberfläche mit 6 L CO belegt.[2] Anschließend wurde die Lithium-Verdampferquelle eingeschaltet und während des Belegens IR-Spektren aufgenommen.

Betrachtet man die Spektren, die während des Belegens mit CO aufgenommen wurden (Abb. 7.2 oben), sieht man deutlich einen Absorptionspeak mit steigender CO-Bedeckung herauswachsen. Bei kleinen Bedeckungen liegt Peak bei 2010 cm^{-1}. Mit zunehmender Bedeckung wächst der Peak und verschiebt sich gleichzeitig zu höheren Wellenzahlen hin. Für das letzte Spektrum ist der Peak bei 2040 cm^{-1} und hat eine Höhe von 1,6%. Gleichzeitig wächst um 2000 cm^{-1} mit steigender Bedeckung die Reflektivität. Letzteres deutet darauf hin, daß bereits bei der Referenzmessung ein Adsorbat auf der Oberfläche vorhanden war (wahrscheinlich CO, jedoch auf einem anderen Adsorptionsplatz). Durch zusätzliche Adsorption von CO wurden die Moleküle von diesem Adsorptionsplatz verdrängt, daher die gestiegene Reflektivität bei 2000 cm^{-1}.

Im unteren Teil von Abb. 7.2 sieht man die Spektren, die während des Belegens von Lithium (I = 6,5 A, U = 0,9 V) auf die CO-bedeckte Oberfläche aufgenommen wurden. Der Peak bei 2040 cm^{-1} wurde nun kleiner. Auch die Absorption bei 1980 – 2015 cm^{-1} wird verhindert. Das Schrumpfen des Peaks kann dadurch erklärt werden, daß die CO-Streckschwingung durch das adsorbierte Li blockiert wird, bzw. soweit inhomogen verbreitert wird, daß der Peak nicht mehr

[1] Bei den in Kap. 5 beschriebenen Messungen war der Abstand 1 cm.

[2] Insgesamt beträgt die CO-Dosis 8 L, denn während des Abkühlens der Probe sind bereits ca. 2 L adsorbiert. Dies entspricht nach [14] einer Bedeckung von $\Theta \approx 0,58$. Noch höhere Bedeckungen lassen sich nur mit erheblich mehr CO-Dosis erzielen; die Sättigungsbedeckung $\Theta = 0,68$ erfordert eine Dosis von 50 L [17].

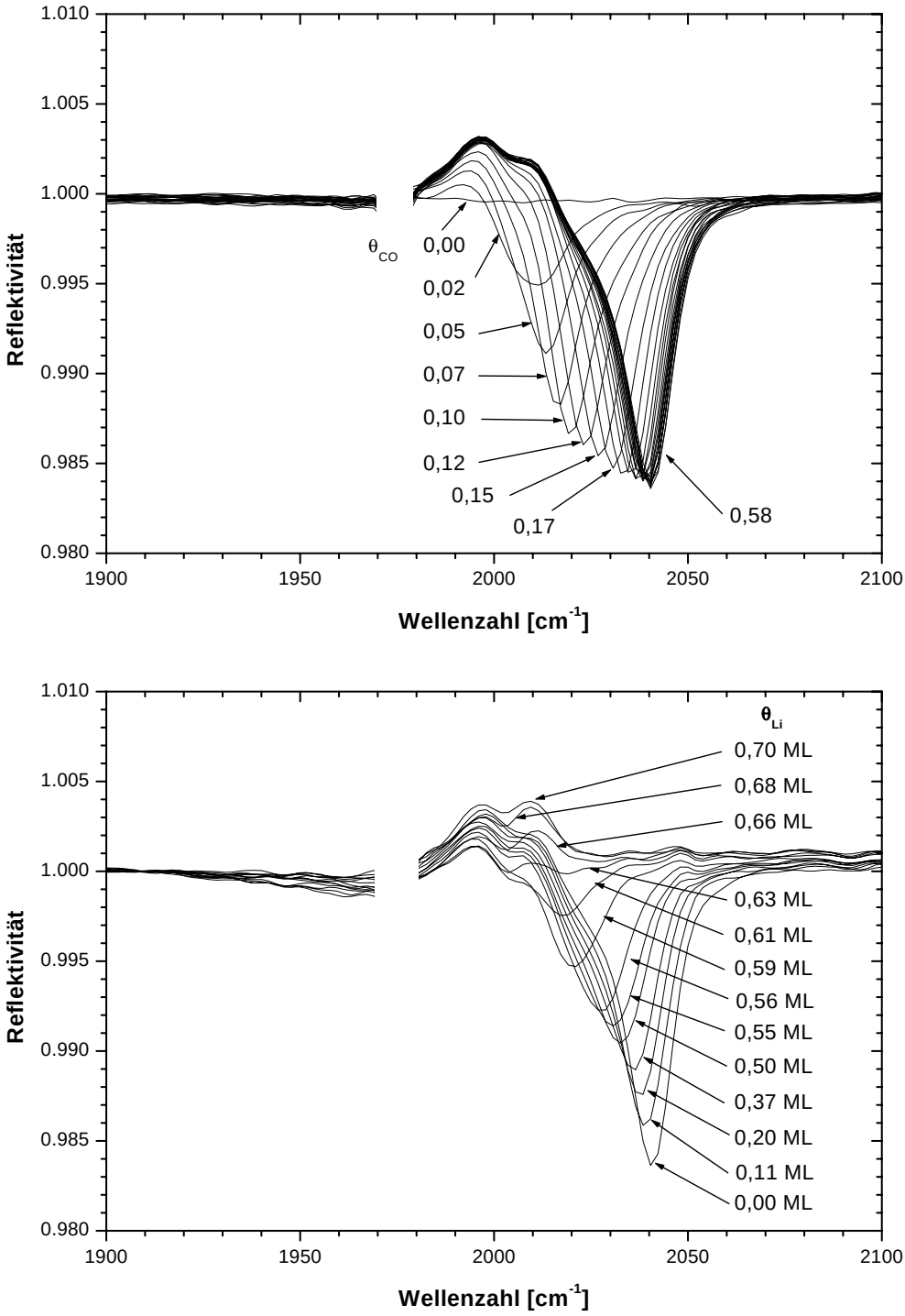

Abbildung 7.2: *Spektren während des Belegens mit CO (oben), anschließend mit Li (unten). Die Angaben zur Li-Bedeckung im unteren Bild sind mit einem Fehler von* $\pm 15\%$ *behaftet. Die Referenz ist für alle Spektren die unbelegte Oberfläche nach dem Einkühlen. Ein Artefakt des Spektrometers bei 1975* cm^{-1} *wurde aus den Spektren entfernt.*

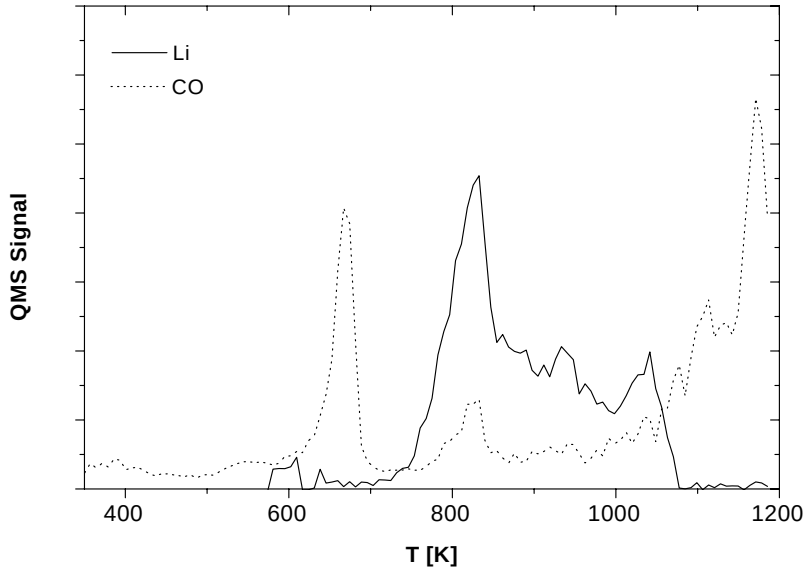

Abbildung 7.3: *Li-TDS nach einer Messung mit 8 L CO-Vorbelegung und 345 s Belegen mit Lithium bei 7,0 A. Man sieht deutlich die Kodesorption von Li und CO bei 800 K.*

vom Rauschen zu trennen ist. Es wurde angenommen, daß diese Bedeckung in der Größenordnung einer Monolage Lithium liegt. Spätere TDS Messungen ergaben eine Bedeckung von ca. $0{,}7 \pm 0{,}1$ ML, siehe Abb. 7.3.

In Abb. 7.3 ist sind gleichzeitig aufgenommene TDS Spektren von Li und CO zu sehen, die nach dem oben beschriebenen Experiment aufgenommen worden sind. Wie erwartet ist bei 830 K ein Kodesorptions-Peak von Li und CO zu sehen. Ebenso sieht man im CO-Spektrum bei 670 K einen scharfen Desorptionspeak mit steil abfallender Flanke, der in [23] bei einer Temperatur von 730 K beobachtet wurde. Die Genauigkeit der Temperaturmessung wird vom Hersteller (Eurotherm) mit 1 K angegeben; hinzu kommt noch eine Abweichung von ca. 10 K duch den Analog-Digital-Konverter des Massenspektrometers. Die Abweichung vom Literaturwert kann aber auch daher rühren, daß dieser mit Sättigungsbelegung CO ($\Theta = 0,68$) gemessen wurde, während die hier erreichte Belegung ca. $\Theta = 0,58$ ist.

Die in [30] vorgestellten IRAS Messungen für CO auf Ru(0001) zeigen einen Peak, der mit steigender CO-Belegung bei 200 K von 1984 cm^{-1} bis 2060 cm^{-1} wandert. Für $\Theta = 0,58$, also der in dieser Messung erreichten Belegung, messen die Autoren einen Peak bei ca. 2042 cm^{-1}, was mit den hier gemessenen 2040 cm^{-1} übereinstimmt. Spätere Messungen [31] mit einem Laser-Spektrometer zeigen den Peak für die Sättigungsbelegung für 80 K bei 2054 cm^{-1}, (siehe Tab. 7.2).

7.5 Messungen mit Lithium auf Ru(0001)

Nach einer LEED-Messung und Heizen auf 1400 K zur Desorption von Adsorbaten wurde die Probe auf 130 K gekühlt. Nach ca. 1 h war die Temperatur stabil und es wurden während der Belegung mit Li (I = 7,0 A, U = 1,0 V) IR-Spektren aufgenommen. Der Kammerdruck betrug $3{\cdot}10^{-10}$ mbar vor der Messung; während des Betriebs der Lithium-Quelle stieg der Kammerdruck kontinuierlich bis auf $1{\cdot}10^{-9}$ mbar. Messungen des Massenspektrums ergaben, daß hauptsächlich CO und CO_2 für den Anstieg des Kammerdrucks verantwortlich sind.

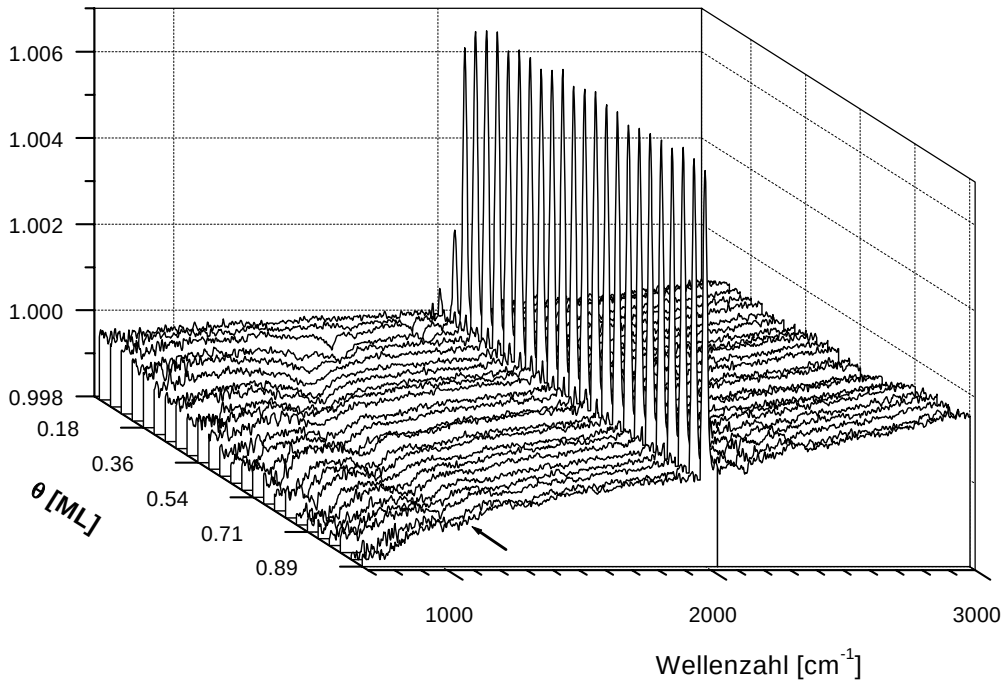

Abbildung 7.4: *IR-Spektren während der Belegung mit Li. Die Drift der 100%-Line ist in dieser Abbildung eliminiert. Ein vermutlich auf adsorbiertes CO zurückzuführender Antiabsorptionspeak ist bei 1998 cm^{-1} zu sehen. Eine ca. 150 cm^{-1} breite Absorption wandert mit zunehmender Belegung von 1500 cm^{-1} nach 1100 cm^{-1} (Pfeil).*

Betrachtet man die Spektren in Abb. 7.4, so fallen zwei Merkmale auf. Zum einen ist nach dem Einschalten der Lithium-Quelle bei 1998 cm^{-1} ein Peak zu sehen, der über die 100%-Linie hinausgeht und dessen Höhe ca. 0,75% ist. Der Peak wächst beim Belegen mit Li sehr schnell und sättigt bei einer Li-Bedeckung von $\Theta = (0,18 \pm 0,03)$ ML (Abb. 7.5). Die vorangehenden Messungen mit CO lassen darauf schließen, daß es sich hierbei ebenfalls um CO handelt, das vor der Referenzmessung während des Abkühlens auf der Oberfläche adsorbiert ist; wie in den

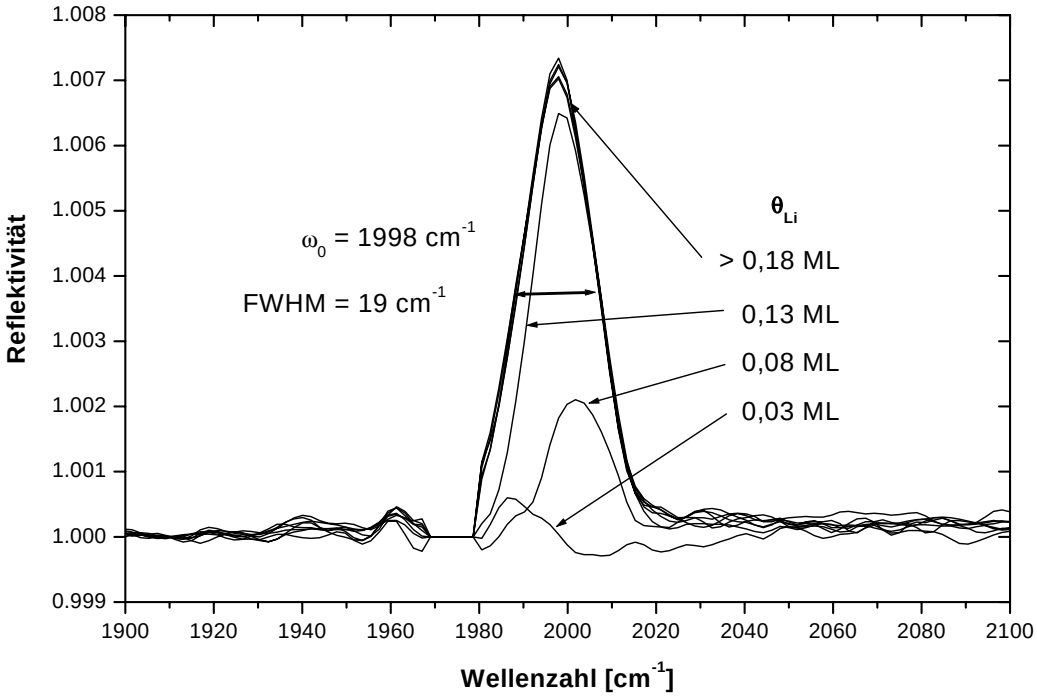

Abbildung 7.5: *IR-Spektren während der Belegung mit Li. Vergrößerte Darstellung des Antiabsorptionspeaks. Der Peak sättigt bei einer Lithium-Belegung von* $\Theta = (0,18 \pm 0,03)$ *ML. Die Drift der 100%-Line ist in dieser Abbildung eliminiert. Referenz ist die unbelegte Oberfläche.*

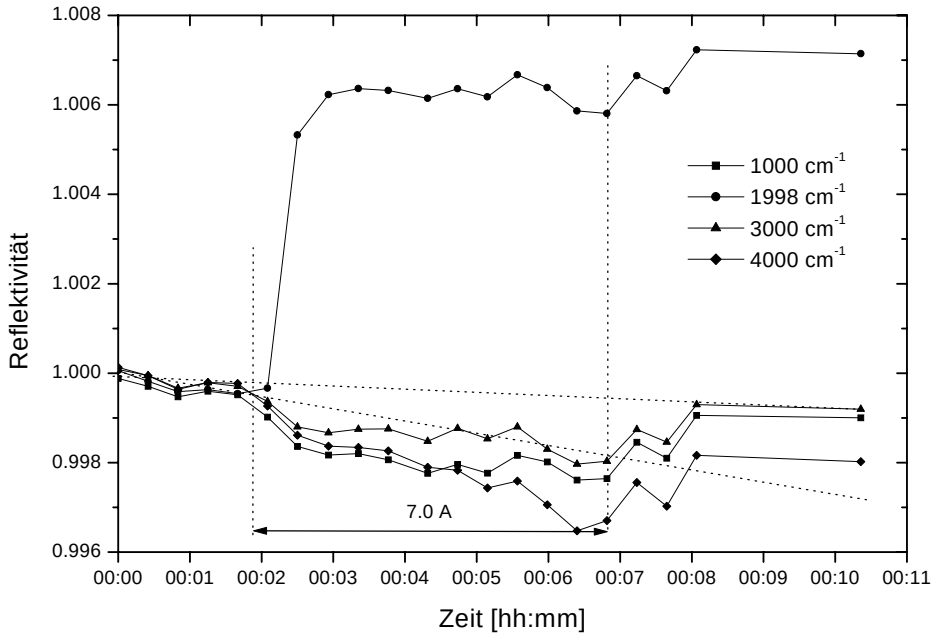

Abbildung 7.6: *Drift der 100%-Linie vor, während und nach der Belegung mit Li (5 min bei 7,0 A). Die Kurve für 1998 cm^{-1} zeigt das Anwachsen des CO-Antiabsorptionspeaks bei dieser Wellenzahl. Die gestrichelten Linien sind Extrapolationen der Drift vor dem Start der Belegung ($t < 2$ min) auf die Zeit nach der Belegung ($t > 7$ min).*

Oberfläche	Peakposition	Linienbreite	T	Quelle
$\Theta = 0 \ldots 0,67$	$1984 \ldots 2060$ cm^{-1}	$8 \ldots 16$ cm^{-1}	200 K	[30]
$\Theta = 0,33$ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°	2027,8 cm^{-1}	4,3 cm^{-1}	140 K	[32]
$\Theta = 0,65$	2056 cm^{-1}	6 cm^{-1}	85 K	[31]

Tabelle 7.2: *Literaturwerte für Absorptionslinien von CO/Ru(0001)*

vorangehenden Messungen ist mit einer CO-Dosis von 2 L zu rechnen. Vergleicht man mit den in Abschnitt 7.4 beschriebenen Li/CO/Ru Messungen, so fällt auf, daß bei einer kleineren CO Dosis (etwa 2 L) eine geringere Lithium-Menge $\Theta = 0,18$ ML erforderlich ist, um die CO-Streckschwingung zu dämpfen. Ein ca. 150 cm^{-1} breiter Absorptionspeak taucht zunächst bei 1500 cm^{-1} auf und wandert mit zunehmender Li-Bedeckung bis 1100 cm^{-1} (Pfeil in Abb. 7.4).

Des weiteren fällt auf, daß sich die 100%-Linie während der Messung verschiebt. Um zu entscheiden, ob es sich um eine apparative Drift (z.B. Detektor-Drift, Temperaturdrift der IR-Quelle) oder einen Effekt durch das Lithium handelt, wurden vor und nach der Messung einige Spektren mit ausgeschalteter Lithium-Quelle aufgenommen. In Abb. 7.6 ist für einige Wellenzahlen die Reflektivität im Verlauf der Meßreihe dargestellt. Man sieht, daß während des Betriebs der Lithium-Quelle die 100%-Linie um 0,1% absinkt. Jedoch steigt sie nach dem Ausschalten wieder an. Um zu entscheiden, ob ein Netto-Effekt vorhanden ist, kann man den Trend in der Drift, der vor dem Einschalten der Lithium-Quelle gemessen wurde, extrapolieren. Man sieht dann, daß die Adsorption von Lithium auf die Verschiebung der 100%-Linie im Rahmen der Fehlergenauigkeit keinen Einfluß hat. Falls Lithium also einen Einfluß auf die Reflektivität hat, so ist dieser für 0,5 ML Lithium kleiner als 0,2%. Das beobachtete Absinken der Reflektivität um 0,1% hängt offensichtlich mit dem Betrieb der Lithium-Quelle zusammen. Es vermutlich auf ein Aufheizen des Ru-Kristalls durch die thermische Strahlung der glühenden Verdampferquelle zurückzuführen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die gestufte Oberfläche Ru($10\bar{1}9$) mit Methoden der Oberflächen-Physik (AES, LEED, TDS) sowie mit einer Methode der nuklearen Oberflächen-Physik, der β-NMR, untersucht.

Zur Präparation einer sauberen Oberfläche ist es zunächst notwendig, die Verunreinigungen zu identifizieren. Da die Standardmethode für Ruthenium, das CO-TDS, auf der gestuften Oberfläche nicht anwendbar war, mußte ein neues Kriterium für die Sauberkeit der Oberfläche gefunden werden. Hierzu wurde die Auger-Elektronen-Spektroskopie herangezogen. Die Detektion von Kohlenstoff-Verunreinigungen ist aufgrund überlappender AES-Peaks prinzipiell auf einfache Weise nicht möglich – es wurden daher Peakhöhenverhältnisse verglichen. Für die nicht mit Kohlenstoff verunreinigte Oberfläche betragen die Verhältnisse $\frac{Ru(273)\downarrow}{Ru(273)\uparrow} = 1,37$ bzw. $\frac{Ru(273)}{Ru(231)} = 1,90$. Ersteres steht in Übereinstimmung mit Literaturdaten, letzteres nicht. Eine Vergleichbarkeit von Peaks verschiedener Energie ist jedoch nicht zwingend gegeben, da Peakhöhen durch die apparative Auflösung beeinflußt werden.

Die Beseitigung von Kohlenstoff-Verunreinigungen geschieht durch Oxidation und Heizen der Oberfläche. Die Beseitigung der Sauerstoff-Verunreinigungen geschieht durch kurzes Heizen auf 1450 K. Im Unterschied dazu kann auf einer Ru(0001)-Oberfläche Sauerstoff nur durch mehrmaliges Heizen auf 1530 K beseitigt werden.

Die Adsorption von Lithium auf Ru($10\bar{1}9$) wurde mit TDS untersucht. Hierbei zeigt sich im Unterschied zur Ru(0001)-Oberfläche ein stark vergrößerter Peak bei 800 K. Die Desorption in diesem Peak wurde immer durch Kodesorption von CO begleitet. Es konnte daher nicht geklärt werden, ob die Stufen einen Beitrag zur Desorption bei 800 K liefern oder der Peak ausschließlich CO-induziert ist. Eine CO-freie Lithium-Belegung für $\Theta_{Li} < 0,20$ ML ließ sich durch Adsorption

bei 850 K realisieren.

Die Morphologie der sauberen sowie Sauerstoff-belegten Ru($10\bar{1}9$)-Oberfläche konnte durch Vergleich von energieabhängigen LEED-Messungen mit Simulationsrechnungen in kinematischer Näherung bestimmt werden als Ru[9(0001) $\times$ 2($10\bar{1}2$)]. Dabei werden 9 Atomreihen breite Terrassen von 2 Atomlagen hohen Stufen begrenzt. Die Beobachtung einer dreizähligen Symmetrie in den LEED-Reflexen 1. Ordnung bestätigt ebenfalls, daß die Ru($10\bar{1}9$)-Oberfläche Doppelstufen ausbildet. Es kann allerdings nicht entschieden werden, welche der beiden möglichen Doppelstufen-Rekonstruktionen vorliegt. Hier zeigen sich die Grenzen der kinematischen Theorie. Für eine weitere Aufklärung der Oberflächen-Morphologie, insbesondere hinsichtlich der Lage der vierfach koordinierten Adsorptionsplätze, sind volldynamische LEED-Rechnungen erforderlich.

Die Autoren von [21] beobachten für die sauberen Ruthenium-Oberflächen Ru$(1, 0, \bar{1}, 13)$ und Ru$(1, 0, \bar{1}, 26)$ Einfachstufen, lediglich auf Sauerstoff-belegter Oberfläche konnten Doppelstufen präpariert werden. Auf unserem Ruthenium-Kristall konnten wir jedoch sowohl auf der sauberen als auch auf der Sauerstoff-belegten Oberfläche ausschließlich Doppelstufen beobachten. Das offensichtlich unterschiedliche Verhalten der Ru($10\bar{1}9$)-Oberfläche einerseits und der Ru$(1, 0, \bar{1}, 13)$ sowie Ru$(1, 0, \bar{1}, 26)$ Oberflächen andererseits liegt vermutlich an der sehr viel größeren Terrassenbreite der letzteren Oberflächen.

Die Kernspinrelaxationsrate α von adsorbiertem ^{8}Li wurde abhängig von Magnetfeld, von der Oberflächen-Temperatur und von der Lithium-Bedeckung gemessen. Sie enthält Informationen über die Diffusionsprozesse auf der Oberfläche. Die Bedeckungsabhängigkeit der Relaxationsrate deutet darauf hin, daß Lithium zunächst an den Stufen adsorbiert und entlang der Stufe diffundiert. Die Daten sind mit einer Diffusionsenergie von $E_d = 0{,}27 \pm 0{,}01$ eV bei einem Vorfaktor von $\tau_0 = 10^{-13}$ s verträglich. Ein diffusiver Beitrag in der Relaxationsrate wurde oberhalb von $\Theta_{Li} \approx 0{,}1$ nicht beobachtet, jedoch existiert nur für 200 K eine ausreichende Datenbasis. Frühere Messungen auf Ru(0001) zeigen allerdings auch bei 200 K einen deutlichen diffusiven Beitrag in der Relaxationsrate. Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der Diffusion oberhalb $\Theta_{Li} = 0{,}1$ ML ist eine Kontamination der Terrassen mit CO. Da eine starke Wechselwirkung zwischen Lithium und CO existiert, könnte adsorbiertes CO die Diffusion behindern.

Um das Modell der Diffusion entlang Stufen besser zu untermauern und eine Bestimmung der Diffusionsparameter durch Fit-Algorithmen zu ermöglichen, wären weitere Messungen für Bedeckungen im Bereich $\Theta_{Li} = 0{,}05 \ldots 0{,}20$ ML bei Temperaturen $T = 250 \ldots 300$ K sinnvoll. Ebenso wären Messungen auf der Hochtemperatur-Flanke des Diffusionspeaks, d.h. bei $T > 400$ K wünschenswert, sind allerdings wegen der Elektronenstoßheizung im hohen Magnetfeld schwierig zu realisieren.

Sinnvolle Relaxationsmessungen oberhalb von $\Theta_{Li} = 0{,}20$ ML sind nur möglich, wenn das Problem der CO-Kontamination reproduzierbar gelöst werden kann. Eine Verbesserung wäre hierbei der Einbau von separat ausheizbaren Zuleitungen zur Verdampferquelle. Der Einsatz einer alternativen Verdampfer-Technik, z.B. Verdampfer-Drähte anstatt der mit Gettermaterial gefüllten Verdampfer-Schiffchen, kann ebenfalls in Erwägung gezogen werden.

Messungen zur Infrarot-Absorption von Lithium auf Ru(0001) wurden in einer separaten Apparatur durchgeführt. Dazu wurde ein schleusbarer Probenhalter gebaut, der Kristalltemperaturen von 100 K bis 1500 K bei einer Heizrate > 5 K/s ermöglicht. Es wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem relativ schnell die Parameter gefunden werden können, um eine Lithium-Bedeckung in der Größenordnung von 1 ML zu erreichen. Hierzu wird zunächst die Oberfläche mit 8 L CO belegt und anschließend mit Lithium bedampft. Die nahezu vollständige Dämpfung der CO-Streckschwingung bei ≈ 2000 cm^{-1} wird bei einer Lithium-Bedeckung von $\Theta_{Li} = 0{,}7 \pm 0{,}1$ ML beobachtet. Das Verfahren hat den Vorteil, daß das Erreichen dieser Bedeckung während der Belegung mit Lithium beobachtet werden kann. Es muß daher nur einmal belegt werden (im Gegensatz zu TDS, wo für jedes Spektrum neu belegt werden muß).

Bei der Messung zu Lithium auf Ru(0001) konnte keine charakteristische Absorptionsstruktur gefunden werden. Da die Oberfläche mit CO kontaminiert war, ist nicht zu erwarten, daß ein *first layer* Effekt des Systems Li/Ru beobachtet werden kann. Es konnte jedoch beobachtet werden, daß auf einer mit 2 L CO exponierten Ru(0001)-Oberfläche die CO-Streckschwingung schon durch eine Lithium-Bedeckung von $0{,}18 \pm 0{,}03$ ML gedämpft wird. Ein Grund für die Kontamination der Oberfläche mit CO war die lange Einkühldauer (1 h). Diese kann sicher durch Verbesserungen am Probenhalter verkürzt werden. Eine Verkürzung des Titan-Winkels in Richtung Mitte des Probenhalters würde den Weg zum Kältereservoir verkürzen.

Für die Diffusionsmessungen am MPI-K ist es von besonderem Interesse, auf dem Ru(10$\bar{1}$9)-Kristall die Stufenplätze zu blockieren, um Diffusionspfade zu selektieren und damit den Ursprung der diffusiven Kernspinrelaxation zu bestimmen. In diesem Zusammenhang kann die IRAS helfen, eine Substanz zu identifizieren, die Stufenplätze blockiert, z.B. in einem Experiment analog zum oben beschriebenen CO/Li/Ru - Experiment: Man bestimmt zunächst das Absorptionsspektrum von CO/Ru. Vermutlich erhält man mehrere Absorptionslinien, da es verschiedene Adsorptionsplätze gibt (z.B. an der Stufe). Nun belegt man mit einer potentiell blockierenden Substanz, und anschließend mit CO. Sind nun die Stufenplätze tatsächlich blockiert, sollte die entsprechende Absorptionslinie von CO verschwinden. In [33] berichten die Autoren, daß Silber die Eigenschaft hat, Stufen zu blockieren.

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
EFG	Elektrischer Feldgradient
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
IRAS	Infrarot-Absorptions-Reflektions-Spektroskopie
L	Langmuir ($1\ L = 10^{-6}$ Torr $\cdot$ s)
LDOS	Local Density Of States
LEED	Low Energy Electron Diffraction
ML	Monolage(n)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
TDS	Thermische Desorptions-Spektroskopie
UHV	Ultra-Hochvakuum

Literaturverzeichnis

[1] J. B. Taylor and I. Langmuir, Phys. Rev. **44** (1933) 423.

[2] S. Dahl, J. Sehested, C. J. H. Jacobsen, E. Törnqvist and I. Chorkendorff, J. Catalysts. **192** (2000) 391.

[3] H. D. Ebinger, H. Arnolds, C. Polenz, B. Polivka, W. Preyß, R. Veith, D. Fick and H. J. Jänsch, Surf. Sci. **412/413** (1998) 586.

[4] G. Kirchner, *Kernspinrelaxationsexperimente an lithiumvorbelegten Ru(001)–Oberflächen – Entwicklung einer neuen Ultrahochvakuum–Atomstrahlquelle zur Produktion von kernspin-polarisiertem* ^{8}*Li*, Doktorarbeit, Philipps–Universität, Marburg, 1998.

[5] O. Kühlert, *Produktion eines* ^{8}*Li Atomstrahls – Video-LEED Untersuchungen auf der gestuften Ru(109)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Philipps–Universität, Marburg, 1999.

[6] H. J. Jänsch, G. Kirchner, O. Kühlert, M. Lisowski, J. J. Paggel, R. Platzer, R. Schillinger, H. Tilsner, C. Weindel, H. Winnefeld and D. Fick, submitted to Nucl. Instr. and Meth. (2000).

[7] W. Preyß, *Kernspinrelaxationsmessungen an* ^{8}*Li, adsorbiert auf einer sauberen und sauerstoffbelegten Ru(001)–Oberfläche*, PhD thesis, Philipps–Universität, Marburg, 1994.

[8] W. Widdra, M. Detje, H. D. Ebinger, H. J. Jänsch, W. Preyß, H. Reich, R. Veith, D. Fick, M. Röckelein and H.-G. Völk, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 2465.

[9] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes and R. F. Hudson, Phys. Rev. **105** (1957) 1413.

[10] S. R. de Groot, H. A. Tolhoek and W. J. Huiskamp, in *Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy*, edited by K. G. Siegbahn, North–Holland, Amsterdam, 1965.

[11] C. S. Wu and S. A. Moszkowski, *Beta Decay*, Wiley, 1966.

[12] G. Dellemann, *Ausbau eines β–NMR–Spektrometers zur Messung an ^{8}Li adsorbiert auf Festkörperoberflächen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1998.

[13] M. Detje, M. Röckelein, W. Preyß, H. D. Ebinger, H. J. Jänsch, H. Reich, R. Veith, W. Widdra and D. Fick, J. Vac. Sci. Technol. A **13** (1995) 2532.

[14] C. Polenz, *Über die Lithium–Adsorption auf einer reinen sowie einer mit Gold bedeckten Ru(001)–Oberfläche*, Diplomarbeit, Philipps–Universität, Marburg, 1994.

[15] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interf. Anal. **1** (1979) 2.

[16] O. Krauth, *Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption am System Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen*, Doktorarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg, 1999.

[17] H. Pfnür, P. Feulner and D. Menzel, J. Chem. Phys. **79** (1983) 4613.

[18] M. J. van Staden and J. P. Roux, Appl. Surf. Sci. **44** (1990) 259.

[19] E. Shincho, C. Egawa, S. Naito and K. Tamaru, Surf. Sci. **149** (1985) 1.

[20] T. E. Madey, H. A. Engelhardt and D. Menzel, Surf. Sci. **48** (1975) 304.

[21] G. Held, S. Uremović and D. Menzel, Surf. Sci. **331–333** (1995) 1122.

[22] L. J. Clarke, *Surface Crystallography*, John Wiley & Sons, 1985.

[23] H. J. Jänsch, C. Huang, A. Ludviksson and R. M. Martin, Surf. Sci. **315** (1994) 9.

[24] J. Korringa, Physica **16** (1950) 601.

[25] R. Gomer, Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 917.

[26] H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw and G. Ertl, editors, *Physics and Chemistry of Alkali Adsorption*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

[27] D. L. Doering and S. Semancik, Surf. Sci. **175** (1986) L730.

[28] M. Gierer, H. Over, H. Bludau and G. Ertl, Phys. Rev. B **52** (1995) 2927.

[29] P. M. Richards, Solid State Comm. **25** (1978) 1019.

[30] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega and A. M. Bradshaw, Surf. Sci. **93** (1979) 431.

[31] F. M. Hoffmann, N. J. Levinos, B. N. Perry and P. Rabinowitz, Phys. Rev. B **33** (1986) 4309.

[32] P. Jakob, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4229.

[33] M. Schick, G. Ceballos, T. Pelzer, G. Rangelov, J. Stober and K. Wandelt, Surf. Sci. **307–309** (1994) 582.

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben...

- dem Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg für die Möglichkeit, hier die Arbeit durchführen zu können, besonders Herrn Prof. Dr. Schwalm, und dem Beschleunigerteam,
- Frau Prof. Dr. Pucci für die großzügige Betreuung dieser Diplomarbeit,
- Herrn Prof. Dr. Fick aus Marburg für die fördernde Betreuung und ermutigenden Worte,
- den Mitgliedern der ^{8}Li Arbeitsgruppe für die wunderbare Arbeitsatmosphäre:
  - Herrn Dr. Roland Platzer für die Hilfestellung in vielen physikalischen und auch nicht physikalischen Fragen,
  - Dr. Christian Weindel und Dr. Heribert Winnefeld für die vielen Tricks und Kniffe, die ich von ihnen gelernt habe,
  - Dipl. Phys. Oliver Kühlert und Dipl. Phys. Richard Schillinger für ihre tatkräfige Unterstützung bei den Messungen und in Computerangelegenheiten,
- Herrn Dr. Heinz Jänsch aus Marburg für die vielen anregenden Gespräche und wertvollen Hinweise,
- den Mitgliedern der Heidelberger Arbeitsgruppe, Dr. Gerhard Fahsold, Dipl. Phys. Andreas Priebe, Dipl. Phys. Jochen Solbrig, Dipl. Phys. Mathias Sinther und Cand. Phys. Kilian Singer für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Infrarot-Messungen,
- den Mitgliedern der Marburger Arbeitsgruppe für die anregenden Gespräche und ihre Gastfreundschaft, insbesondere Dipl. Phys. Christian Bromberger für den mehrwöchigen Verzicht auf den Ru-Kristall,

und meinen Eltern, die mir diese Ausbildung ermöglicht haben.

Erklärung:

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 3. Juni 2000