

## 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

### 4.1 LEED-Ergebnisse

#### 4.1.1 Voraussetzungen

Die Adsorptionstemperatur betrug bei allen ausgewerteten Beugungsbildern 30 K. In der Anfangsphase der Experimente wurde eine bessere Ordnung erreicht, wenn man bereits ab 300 K einen konstanten Xenondruck bei fallender Temperatur anbot. Durch eine Änderung des Präparationsmodus der reinen Oberfläche und vor allem durch sehr gute Vakuumbedingungen konnte der Ordnungsgrad bei 30 K-Adsorption jedoch soweit verbessert werden, daß sich kein Unterschied zu der erstgenannten Präparation erkennen ließ. Tempern der Phasen brachte keinen Erfolg.

Im Monolagenbereich wurden auf der Ru(10-10)-Fläche drei Ordnungsphasen mit unterschiedlichen Überstruktureflexen beobachtet. Die Existenzbereiche der Phasen wurden einerseits aus Thermodesorptionsdaten, andererseits aus einer Auftragung der jeweiligen Reflex-Intensitäten über der Dosis bzw. Bedeckung ( $I(\Theta)$ -Kurven) entnommen. Hierzu wurden die einzelnen Reflex-Intensitäten der - auf Videoband vorliegenden - Beugungsbilder sequentiell mit einem am Bildschirm befestigten Fotowiderstand vermessen. Für diese  $I(\Theta)$ -Kurven wurden LEED-Messungen genutzt, die mit konstanter Energie bei konstantem Druck über die Zeit aufgenommen worden waren, so daß sich die Reflexposition während der Adsorption nicht änderte.

Die Präparation der Phasen wurde bei Xe-Drücken von  $10^{-9}$  mbar bis  $10^{-6}$  mbar und Temperaturen von 30 K bis 80 K durchgeführt. Dabei zeigte sich weder eine Veränderung in der Sequenz der Phasen, noch eine Verbesserung der Ordnung gegenüber der 30 K-Adsorption. Die Schärfe der Überstruktureflexe nahm allerdings oberhalb von 70 K beträchtlich ab. Messungen unter Gleichgewichtsbedingungen wurden nicht ausgewertet.

Es ist speziell bei tiefen Temperaturen und schwacher Adsorbat-Substrat-Bindung möglich, daß Ordnungsphasen durch den Beschuß mit hohen Elektronenstromdichten gestört oder sogar erst erzeugt werden. Elektronenstimulierte Desorption von Edelgasen auf Metalloberflächen ist vor allem bei Krypton ein bekannter Effekt. Bei Xe/Ru(10-10) sind die Desorptionsraten unter Elektronenbeschuß bei 30 K vernachlässigbar, jedoch wurden Umlagerungseffekte von der Monolage in die zweite Schicht beobachtet, die unter Elektronenbeschuß begünstigt wurden. Der Kristall wurde zur Überprüfung anderer Oberflächenbereiche vor der laufenden LEED-Optik bewegt, um diese Artefakte aufzudecken. Es wurde festgestellt, daß sämtliche LEED-Phasen nicht durch Elektronenbeschuß erzeugt werden, aber länger andauerender Beschuß (in der Größenordnung von ca. 100 s bei einem Strom von 2  $\mu$ A) die Ordnung verschlechterten. Einen

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

wesentlich größeren Einfluß hat der Elektronenstrom auf die Adsorption von schwächer gebundenem, molekular physisorbierten Sauerstoff.

##### 4.1.2 Beugungsbilder

Zur Eichung der Bedeckung in Zahl der Xe-Atome/Ru-Atom (absolute Bedeckung  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}$ ) sind geordnete LEED-Phasen hilfreich. Da bei den LEED-Messungen die Relation der Reflexpositionen zwischen Grundgitter- und Überstruktur benutzt wird, wird in diesen Unterkapiteln die absolute Bedeckung in Xe-Atomen/Ru-Atom für die LEED-Phasen angegeben.

Eine wohlgeordnete (3x1)-Phase stellt sich nach einer Bedeckung  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.33$  ein. Die Intensität der Überstrukturreflexe in dieser Phase ist nicht typisch für eine primitive (3x1)-Einheitszelle, da bei Variation der Energie die Intensitätsmaxima zweier Spots mit sehr wenig Intensität in den anderen beiden Spots einhergehen.

Bei höherer Bedeckung ( $\Theta_{\text{Xe/Ru}}\sim 0.5$ ) ist eine Phase zu sehen, die als (2x5)-Phase mit durch Antiphasendomänen verursachte Reflexaufspaltung interpretiert wird.

Als nächste Phase entsteht eine quasihexagonale, uniaxial kommensurable (UC, uniaxial commensurate) Monolagenstruktur mit einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.65$ . Sie entsteht durch eine kontinuierliche Kompression von Xe-Atomen in [1-210]-Richtung.

Den ersten beiden Phasen ist gemeinsam, daß sie in [0001]- und [1-210]-Richtung kommensurabel, also dem Substrat angepaßt sind. Die Besetzung von definierten, einheitlichen Gitterplätzen in [1-210]-Richtung ist bei der Monolage durch die Ausbildung der UC-Struktur aufgehoben.

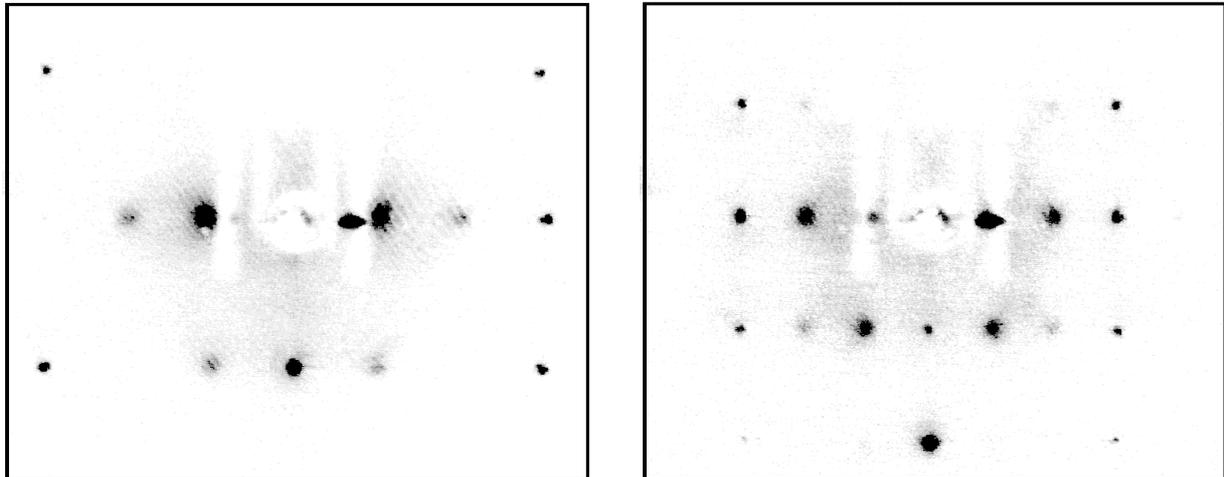
In der zweiten Lage stellt sich eine weitere Überstruktur ein, die teilweise verstreifte Reflexe in [1-210]-Richtung zeigt. In [0001]-Richtung ist diese Struktur ebenfalls an das Substratgitter angepaßt.

Im Gegensatz zu anderen, bisher untersuchten Oberflächen zeigt sich in der Xe-Multilage die quadratische Einheitszelle einer fcc(100)-Oberfläche. Aus der Literatur ist bisher nur eine fcc(111)-Orientierung der Oberfläche von Xenon-Multilagen bekannt.

Die einzelnen LEED-Phasen werden beim Heizen der Probe in umgekehrter Reihenfolge wie bei der Adsorption durchlaufen. Dies kann allerdings nicht direkt während des Heizens verfolgt werden, weil bei Temperaturen um 75 K die Überstrukturreflexe kaum sichtbar waren. Zwischen den einzelnen Heizzyklen mußte die Probe zur Beobachtung der Phasen wieder abgekühlt werden. Die LEED-Phasen waren nach dem Heizen schlechter geordnet.

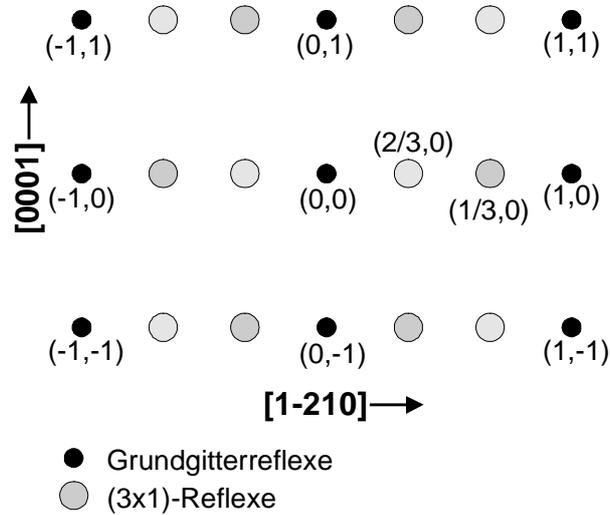
### Die (3x1)-Phase

Diese Phase existiert im Bedeckungsbereich zwischen  $0.2 < \Theta_{\text{Xe/Ru}} < 0.48$ . Sie ist für  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.33$  in den Abb. 4.1 bei Elektronenenergien von 61 eV und 105 eV gezeigt. Ein Teil der Reflexe wird durch den Probenaufbau verdeckt. Das Beugungsbild weist jeweils eine Spiegelebene in den beiden Hauptachsenrichtungen der Kristalloberfläche auf. Deutlich erkennt man bei 61 eV einen sehr intensiven  $(\pm 1/3, 0)$ -Überstrukturreflex. Es sind also besonders häufig Abstände der Xe-Atome von 3 Gitterkonstanten (8.12 Å) in  $[1-210]$ -Richtung auf dem Substrat vertreten. Der  $(\pm 2/3, \pm 1)$ -Reflex ist bei diesen Energien nur schwach zu sehen, ist aber bei anderen Energien stärker ausgeprägt. Auf den Positionen  $(\pm 2/3, 0)$  und  $(\pm 1/3, \pm 1)$  sieht man Reflexe, die untereinander ähnliche Intensitäten aufweisen. Sie haben alle exakt den gleichen Abstand vom  $(0,0)$ -Reflex und legen ein Strukturelement mit sechszähliger Symmetrie nahe. Beschreibt man den Intensitätsverlauf eines Reflexes bei Erhöhung der Energie mit Hilfe eines Kreises, so sind die Intensitätsmaxima der  $(\pm 2/3, \pm 1)$ -Reflexe um  $(120^\circ \pm 30^\circ)$  und die der  $(\pm 1/3, 0)$ -Reflexe um  $(240^\circ \pm 30^\circ)$  gegenüber den  $(\pm 2/3, 0)$ - und  $(\pm 1/3, \pm 1)$ -Reflexen verschoben. Letztere zeigen keine meßbare Phasenverschiebung und sind im Maximum ungefähr halb so intensiv wie die anderen beiden Reflexe. Alle Überstrukturreflexe sind rund und - verglichen mit den anderen Xe-Phasen - scharf, was auf eine langreichweitige und richtungsunabhängige Fernordnung der Xe-Atome hindeutet.



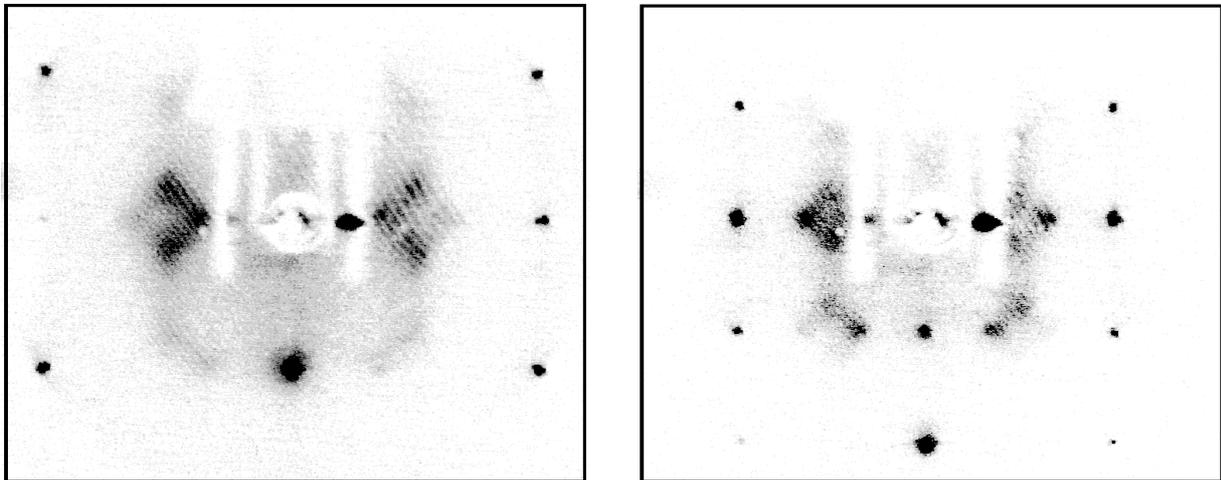
**Abbildung 4.1:** *Invertierte LEED-Bilder der (3x1)-Phase bei 61 und 105 eV. Der Leuchtfleck auf dem rechten Probenhalter bei ca. (0.2, 0) stammt von einer Spiegelung der Wendel der Elektronenkanone.*

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der (3x1)-Reflexe

Bei Erhöhung der Bedeckung kommt es zu einem Phasenübergang, bei dem Bereiche der (3x1)-Phase und der (2x5)-Phase koexistieren. Dieser Übergang ist in den Abb. 4.3 gezeigt.



**Abbildung 4.3:** Phasenübergang von der (3x1)- zur (2x5)-Phase bei 61 und 105 eV

#### Die (2x5)-Phase

Sie bildet sich zwischen  $0.30 < \Theta_{\text{Xe/Ru}} < 0.6$  aus, wobei die reale Bedeckung  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.5$  beträgt, wie aus  $I(\Theta)$ -Kurven und Thermodesorptionsdaten ermittelt wurde. Die Zusatzreflexe zeigen mit

4 Resultate zur Xenon-Adsorption

ihrem großen Durchmesser eine relativ schlechte Fernordnung an und sind in  $[0001]$ -Richtung etwas elongiert. In den Abb. 4.4 sind die Positionen der Zusatzreflexe  $(\pm 1/2, \pm 1/5)$  und  $(\pm 1/2, \pm 4/5)$ .

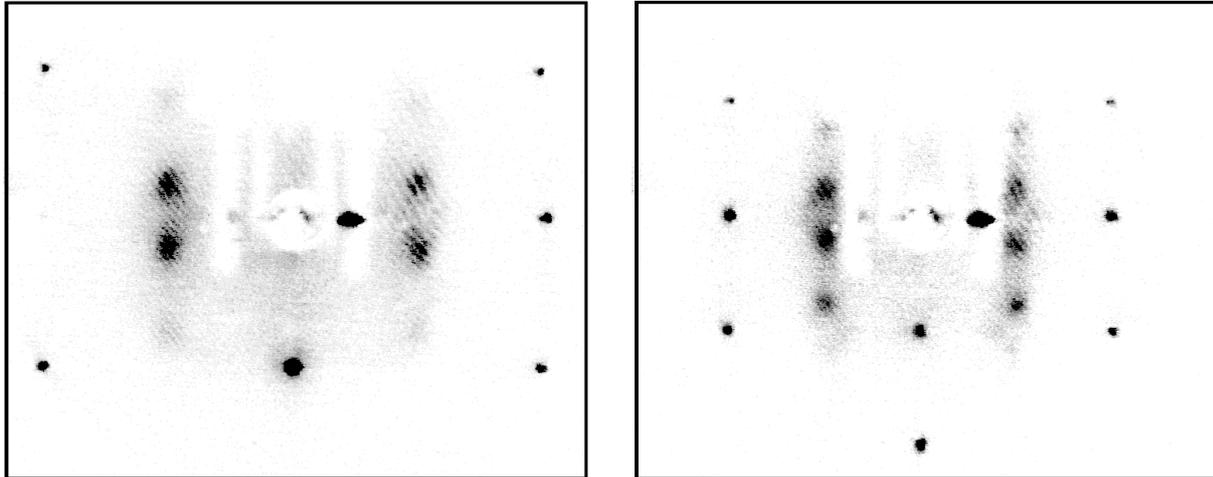


Abbildung 4.4: LEED-Reflexe der  $(2 \times 5)$ -Phase bei 61 und 105 eV

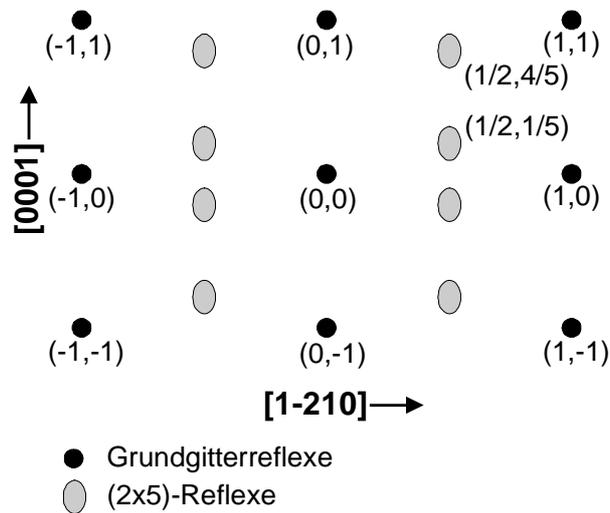
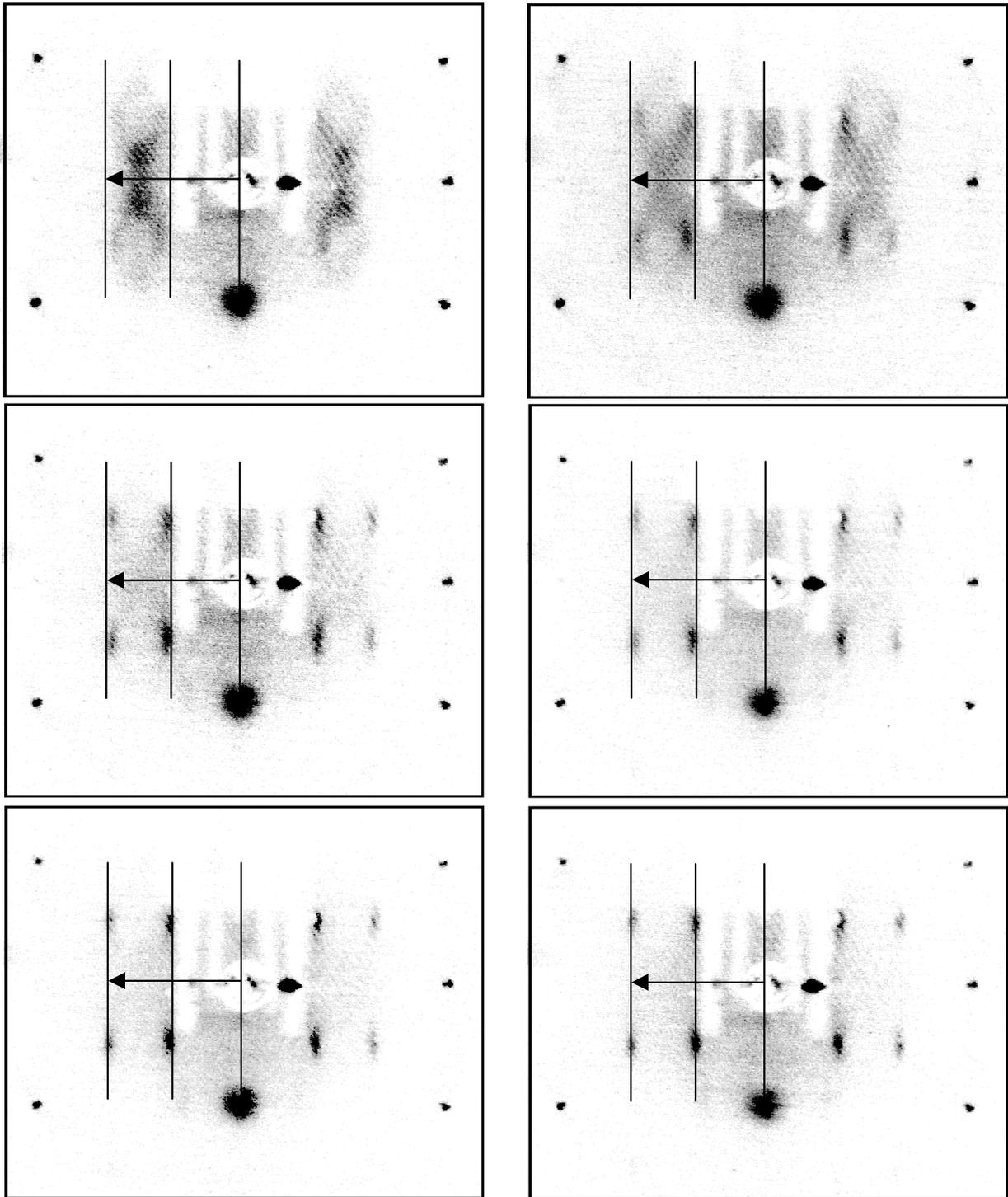


Abbildung 4.5: Schema der LEED-Reflexe für die  $(2 \times 5)$ -Phase

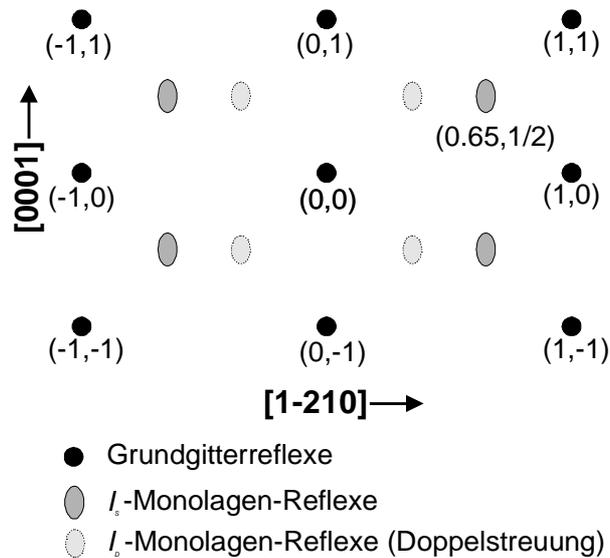
Entwicklung der Monolage



**Abbildung 4.6:** Entwicklung von der  $(2 \times 5)$ -Phase bis zur Monolage bei 61 eV. Die Linien geben die Position der  $(0, k)$ -Linie und der Einfach- und Doppelstreureflexe in der Monolage an, deren LEED-Bild ist unten rechts. Man kann erkennen, daß sich die Spots mit zunehmender Bedeckung den Linien nähern.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Der Übergang von der (2x5)-Phase zu der UC-Monolagenstruktur erfolgt kontinuierlich. Die  $I_S$ -Spots wandern mit zunehmendem Xe-Angebot entlang der [1-210]-Richtung vom (0,0)-Reflex weg. Die Monolage wird schließlich durch eine quasihexagonale Struktur gebildet. Die Verzerrung gegenüber einer exakt hexagonalen Anordnung hängt außer dem Grad der Kompression innerhalb der Reihen auch von der Gitterkonstanten des Substrats ab, die die Separation der Xe-Ketten entlang benachbarter Gräben bestimmt. In Abb. 4.6 ist die Entwicklung von der (2x5)-Phase bis zur Monolage mit von links nach rechts und oben nach unten zunehmender Bedeckung gezeigt.



**Abbildung 4.7:** Die LEED-Reflexe der Monolage mit Bezeichnungen für Einfach- und Doppelstreuung

Gerlach und Rhodin beobachteten eine ähnliche LEED-Struktur bei der Adsorption von Natrium auf Ni(110) und beschrieben innerhalb der kinematischen Theorie die Zusatzreflexe  $I_D$ , die durch Doppelstreuung als Linearkombination von reziproken Gittervektoren des Adsorbats und Substrats auftreten [Ger69].

Aus dem Beugungsbild kann man den Xe-Xe-Abstand errechnen, indem ein Vektor vom (0,0)-Reflex zu einem  $I_S$ -Spot der Monolagenphase eingezeichnet wird. Dessen Länge in der Projektion auf die [1-210]-Richtung entspricht dem reziproken Gittervektor der Distanz zweier Xe-Atome in dieser Richtung. Der Pfeil in Abb. 4.6 entspricht diesem projizierten Vektor, die Linien in den Bildern geben die Position der Reflexe der Monolage (Bild unten rechts) an und dienen zum Vergleich. Man sieht, daß die  $I_S$ - und  $I_D$ -Reflexe mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich an die eingezeichneten Linien heranrücken. Der Abstand im Realraum kann über den Reziprokwert  $a^*$  der Substratgitterkonstanten  $a$  geeicht werden. Direkt aus dem LEED-Bild kann der Xe-Xe-

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Abstand also aus dem Abstand  $d(a^*)$  zwischen zwei Substratgitterreflexen in [1-210]-Richtung und dem Abstand  $d(I_S)$  des Überstrukturereflexes  $I_S$  von der (0,k)-Linie bestimmt werden:

$$d_{Xe-Xe} = a_{Ru} \cdot \frac{d(a^*)}{d(I_S)} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Alternativ kann der Xe-Xe-Abstand auch nach [Jau81] unter Einbeziehung der Doppelstreureflexe  $I_D$  berechnet werden, wobei  $d(I_S, I_D)$  der Abstand zwischen den  $I_S$ - und  $I_D$ -Reflexen ist

$$d_{Xe-Xe} = 2 \cdot a_{Ru} \cdot \frac{d(a^*)}{d(a^*) + d(I_S, I_D)} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Allgemein wird in der Literatur die Genauigkeit dieser Eichung für eine Standard 4-Gitter-LEED-Optik mit mindestens 0.05 Å angegeben.

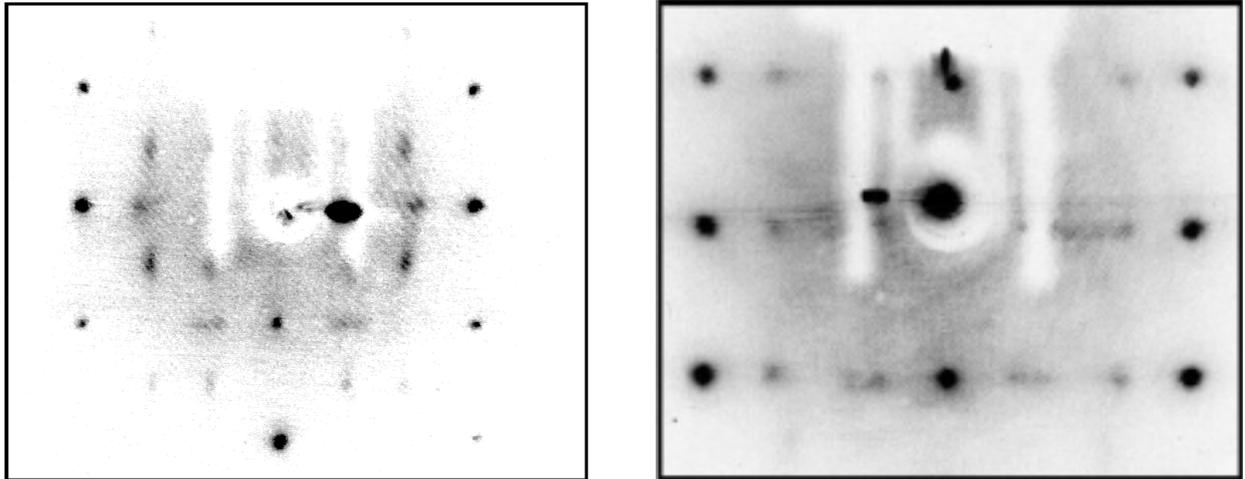
Das Verhältnis, das bei Monolagenbedeckung aus der Lage der  $I_S$ -Reflexe in [1-210]-Richtung und dem entsprechenden Substratgitterreflex errechnet wurde, beträgt 0.65. Unter Verwendung von Gl. 4.1 ergibt sich dann ein Xe-Xe-Abstand in dieser Richtung von  $2.706 \text{ Å} / 0.65 = 4.16 \text{ Å}$ .

Bei der in Abb. 4.6 gewählten Energie von 61 eV sind die  $I_D$ -Reflexe deutlich intensiver als die  $I_S$ -Spots. Bei dieser Energien scheint also die Bedingung für Doppelstreuung günstiger als für Einfachstreuung zu sein.

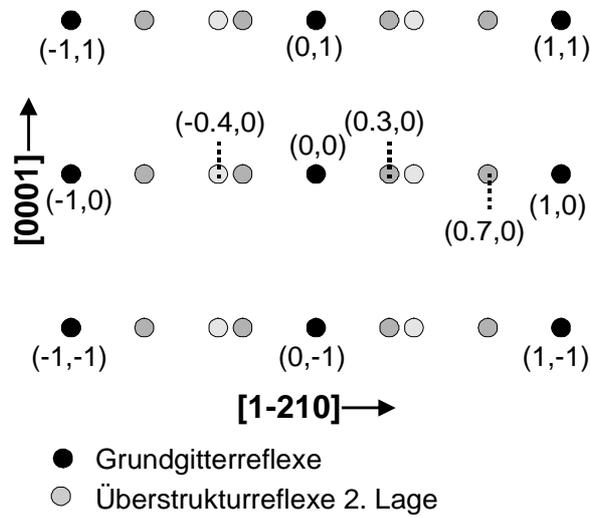
#### Übergang zur zweiten Lage

Das Aufwachsen der zweiten Lage ist durch das Erscheinen von intensiven Zusatzreflexen bei ca.  $(\pm 0.7, k)$  und  $(\pm 0.3, k)$  gekennzeichnet. Weiterhin treten Reflexe an den Positionen  $(\pm 0.4, k)$  auf. Diese Reflexpositionen charakterisieren eine rechteckige Elementarzelle. Die Zusatzreflexe erscheinen bereits bei kleinen Bedeckungen an diesen Positionen, wie man in Abb. 4.8 links bei ca. 1.25 ML sehen kann. Die Monolagenreflexe sind noch sichtbar, während sie im rechten Teilbild bei ca. 1.8 ML nur noch schwach zu sehen sind (Der Kristall war bei der Aufnahme dieses LEED-Bildes vertikal leicht verkippt, wie man an der unterschiedlichen Intensität der  $(\pm 1, 1)$ - und  $(\pm 1, -1)$ -Reflexe sehen kann).

Das Wachstum der zweiten Lage und das Auftreten der entsprechenden Zusatzreflexe kann mit UPS-,  $\Delta\phi$ - und TDS-Daten korreliert werden. In den TD-Spektren wird es durch das Erscheinen eines Zustands bei ca. 70 K, der nach 0. Ordnung desorbiert, begleitet (Peak  $\alpha$  in den Desorptionsspektren; Kap. 4.2.2). Die UPS-Messungen zeigen zusätzlich zu den Emissionen der Monolage weitere Peaks, die zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. In den  $\Delta\phi$ -Messungen folgt auf das Minimum nach Abschluß der Monolage wieder eine Erhöhung der Austrittsarbeit.



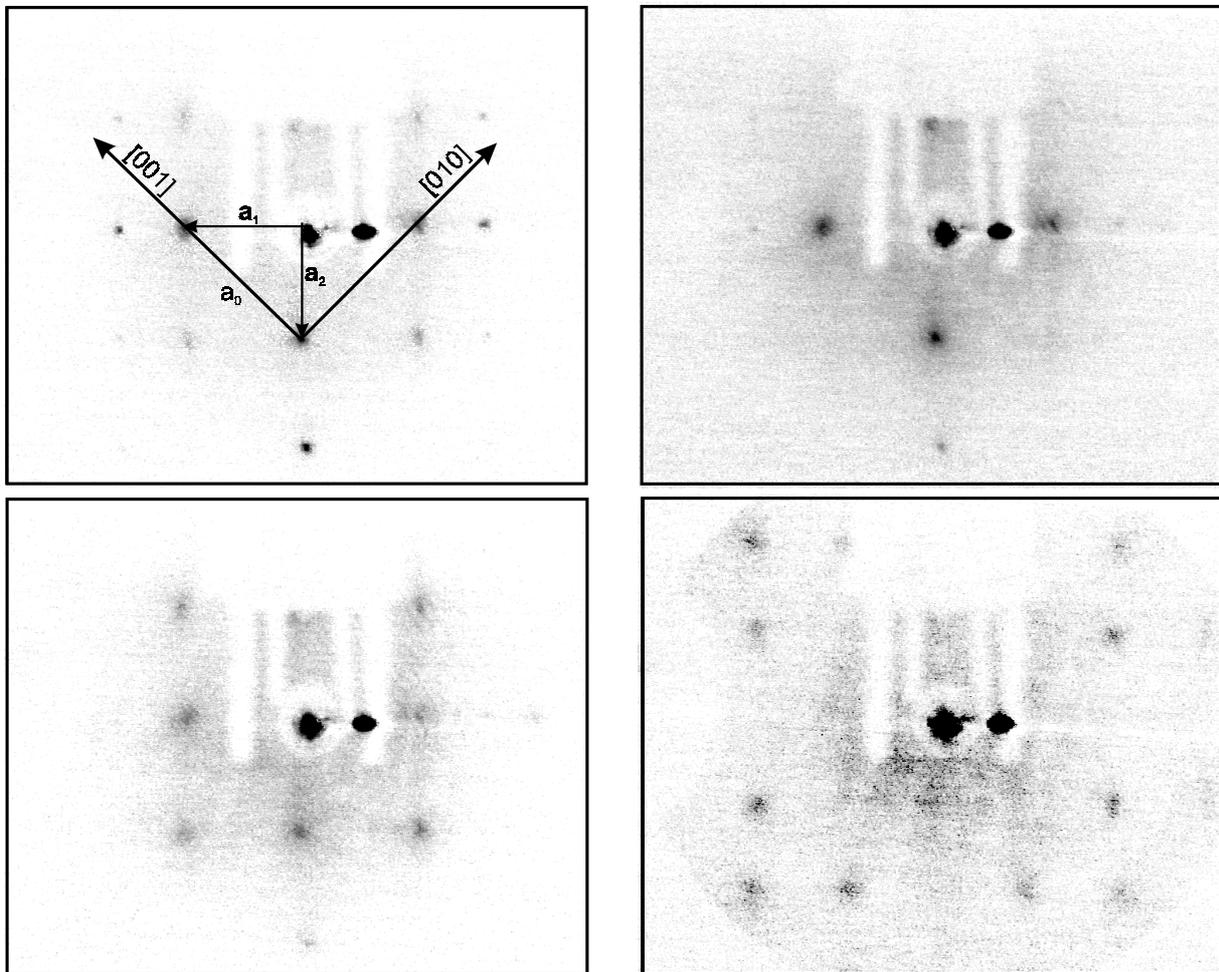
**Abbildung 4.8:** LEED-Reflexe der zweiten Lage bei 105 eV und 124 eV (vergrößert) und unterschiedlicher Bedeckung (rechts ~1.25 ML, rechts ~1.8 ML).



**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung der LEED-Reflexe der zweiten Lage

### Multilagenwachstum

Im Unterschied zu anderen Substraten wächst die Xe-Multilage auf Ru(10-10) mit einer fcc(100)-Oberfläche auf. Die dritte Lage ist in Abb. 4.10 links oben zusammen mit der Orientierung der Einheitszelle gezeigt. Die Vektoren  $a_1$  und  $a_2$  spannen die fcc(100)-Oberflächeneinheitsmasche auf;  $a_0$  entspricht der Gitterkonstante des fcc-Kristalls. Die Bedeckung nimmt von links nach rechts und von oben nach unten zu. Das Bild oben links entspricht der Vollendung der dritten Lage. Hier wurde die Gitterkonstante zu  $a_0=6.02 \text{ \AA}$  bestimmt. Dies entspricht einer Abweichung von weniger als 3% gegenüber dem Volumenwert  $6.15 \text{ \AA}$  von Xe bei 30 K [Ung79]. Aus dieser Differenz kann man schließen, daß der Einfluß des Substrats sich mindestens bis in die dritte Lage fortsetzt, abgesehen davon, daß das Wachstum in fcc(100)-Schichten stattfindet.



**Abbildung 4.10:** LEED-Reflexe der Multilage bei 105 eV und ~124 eV (rechts unten). Bedeckungsabhängig erscheinen die Reflexe der fcc(100)-Masche mit unterschiedlicher Intensität

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Die Position des Vektors  $\mathbf{a}_1$  ist (0.64,0), die von  $\mathbf{a}_2$  (0,1). Dies entspricht einem Xe-Xe-Abstand von 4.23 Å in [1-210]-Richtung und 4.28 Å entlang [0001]. In einer kondensierten Xe-Phase bei 30 K beträgt der Xe-Xe-Abstand  $6.15 \text{ \AA} / \sqrt{2} = 4.35 \text{ \AA}$ .

Bei höheren Bedeckungen (Abb. 4.10 unten rechts, bei höherer Energie) werden die Reflexe rasch unscharf. Dies kann durch Inselbildung oder nichtepitaktisches Wachstum erklärt werden. Möglicherweise spielt auch eine Aufladung des Xenon-Kristalls bei dieser Reflexverbreiterung eine Rolle.

##### 4.1.3 Intensitätsmessungen

Bei den LEED-Messungen wurde zur Dosiseichung der Phasen zeitgleich mit dem Beginn der Dosierung (typisch  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar Xe) die Videoaufnahme gestartet. Weil der Haftkoeffizient für Xenon auf Ru(10-10) mindestens im Bereich von  $0.05 < \Theta_{\text{Xe/Ru}} < 1.17$  konstant ist (Kap. 4.2.4), ist die Bedeckung der Dosierzeit proportional. Die Angabe des Haftkoeffizienten ist mit einem Fehler von 25% behaftet. Die Eichung in Xe/Ru-Atomen erfolgte deshalb statt über den Haftkoeffizienten nachträglich über die Zuordnung von  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.65$  zum Maximum in der (0.65,1/2)-Reflexintensität. Die Dosierzeiten wurden mit dem entsprechenden Proportionalitätsfaktor in Bedeckungen umgerechnet.

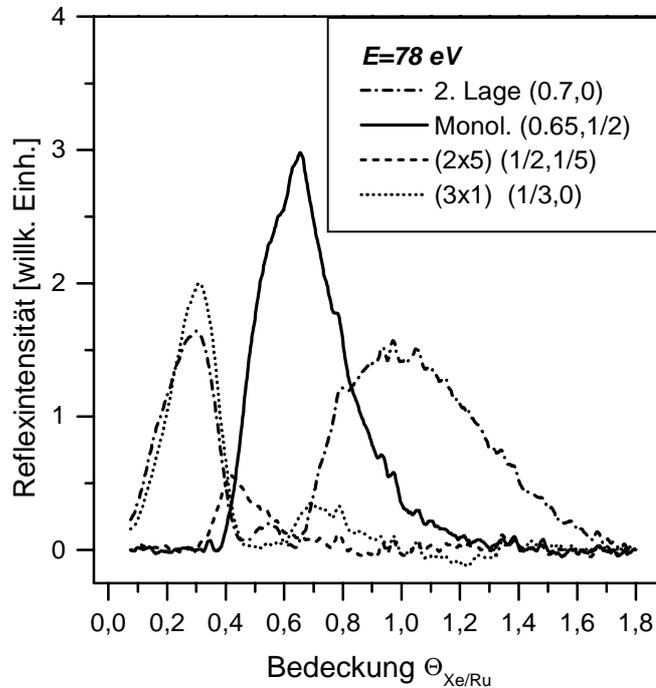
Die erste Messung der  $I(\Theta)$ -Kurven wurde an einer relativ schlecht geordneten Phase bei 78 eV vorgenommen. Bei dieser Energie sind die Reflexe der zweiten Lage gut sichtbar und die Spots der (3x1)-Phase gleich intensiv. Die Darstellung der  $I(\Theta)$ -Kurven beginnt erst bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.07$ , da die Druckmeßröhre den LEED-Schirm beleuchtete und zur Einstellung eines stabilen Drucks etwas Zeit benötigt wurde.

In Abb. 4.11 sind vier  $I(\Theta)$ -Kurven für die Reflexpositionen dargestellt, die für die (3x1)-Phase, die (2x5)-Phase, die Monolage und die zweite Lage charakteristisch sind. Die Untergrundintensität wurde mitgemessen und anschließend von den Reflexintensitäten subtrahiert. Der Untergrund nahm an allen Reflexpositionen bereits bei kleiner Bedeckung stark zu, was die Subtraktion besonders an der steigenden Flanke des (3x1)-Reflexes in diesem Bereich ungenau macht, da der Anstieg des Untergrunds schlecht vom Anstieg der (3x1)-Intensität separiert werden kann.

Man erkennt deutlich Maxima bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.31$  für die (1/3,0)- und die (0.7,0)-Position. Die letztere ist dicht benachbart zur (2/3,0)-Position, bei der für die (3x1)-Phase ebenfalls ein Reflex auftritt. Bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.31$  ist also die (3x1)-Phase vollständig ausgebildet.

Die Intensität des (0.65,1/2)-Reflexes, der für die Monolage repräsentativ ist, steigt bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.39$  steil an, erreicht durch die o. a. Eichung das Maximum bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.65$  und fällt bis  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=1.0$ , während bereits die zweite Lage aufwächst, wieder steil ab.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

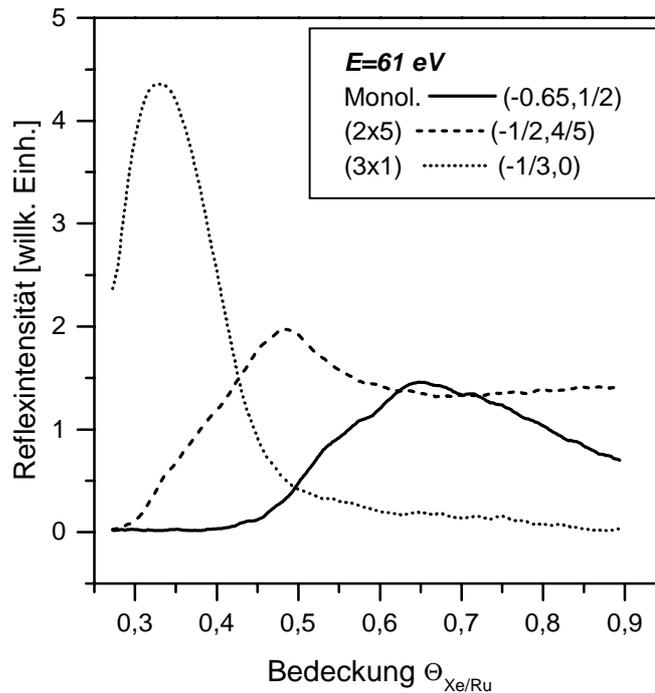


**Abbildung 4.11:** Verlauf der Intensität der lagenspezifischen Reflexe über der Bedeckung bei im Submonolagenbereich schlecht geordneten Phasen

Auf der (0,7,0)-Position ist ein starkes Anwachsen der Intensität ab  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.65$  mit einem Maximum bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} \sim 1.0$  festzustellen. Das Aufwachsen der zweiten Lage beginnt also genau nach Vollendung der Monolage bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.65$ .

Für die Aufzeichnung der (2x5)-Phase wurde die (1/2,1/5)-Position benutzt. Ab  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} \sim 0.3$  nimmt die Intensität in diesem Reflex zu, zeigt ein Maximum bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.41$  und fällt flacher ab. Dieser flache Abfall wird durch einen Beitrag der Intensität aus den  $I_S$ - und  $I_D$ -Reflexen verursacht. Bei dieser Bedeckung  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.41$  wächst die Intensität des Monolagenreflexes bereits an. Die Beobachtung, daß die (2x5)-Phase ihre tatsächliche Bedeckung  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.5$  (s. u.) nicht erreicht und die Monolagenstruktur sich bereits bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.39$  ausbildet, wurde bei schlecht präparierter Oberfläche gemacht. Auch war die Intensität der (2x5)-Reflexe unter solchen Umständen sehr gering.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption



**Abbildung 4.12:** Wie Abb. 4.11, aber für eine gut geordnete Phase

Wesentlich besser geordnete Phasen wurden in einer weiteren Messung bei einer Elektronenenergie von 61 eV aufgenommen (Abb. 4.12). Die Energie wurde anfänglich variiert, um den Beginn des Wachstums der (3x1)-Phase besser beobachten zu können (Von einer nachträglichen  $I(\Theta)$ -Auswertung wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht ausgegangen.). Die Positionen und Intensitäten der Reflexe waren also nicht konstant. Die  $I(\Theta)$ -Kurven beginnen deshalb in Abb. 4.12 bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.27$ . Der Untergrundbeitrag war wesentlich geringer als in Abb. 4.11 und wurde deshalb nicht abgezogen

Aus dieser Messung wurden die Existenzbereiche der Phasen entnommen, die in den anderen Kapiteln verwendet werden.

Die hohe Intensität des (-1/3,0)-Reflexes bei 61 eV spiegelt sich auch in Abb. 4.1 wider. Das Maximum ist bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.33$  erreicht. Diese Phase existiert zwischen  $0.2 < \Theta_{\text{Xe/Ru}} < 0.48$ . Die untere Grenze wurde aus dem ersten Auftauchen der (3x1)-Phase in der Videoaufnahme während der Energievariation erhalten. Ein Fehler von 5% für die Bedeckung der (3x1)-Phase wurde über die Streuung der Ergebnisse aus den TD-Messungen abgeschätzt, so daß sich  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.33(2)$  ergibt.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Zur Bedeckungsabhängigkeit der Intensität des (1/3,0)-Reflexes wurden folgende Abschätzungen gemacht:

Ein linearer Fit im Bereich zwischen  $0.27 < \Theta_{\text{Xe/Ru}} < 0.3$  ergibt eine X-Achsenabschnitt von  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.23(5)$ , was in der Nähe der per Videobild ermittelten, unteren Grenze liegt. Eine Gaußkurve, die symmetrisch um  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.33$  verläuft und den Verlauf annähernd gut beschreibt, würde bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.16$  den gleichen, verschwindend geringen Intensitätswert wie bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.5$  haben. Diese Abschätzungen legen nahe, daß keine lineare Bedeckungsabhängigkeit der Intensität beim (3x1)-Reflex vorliegt, da sich keine Nullpunktsgerade konstruieren läßt. Die Möglichkeit, daß eine Proportionalität im Bereich  $0 < \Theta_{\text{Xe/Ru}} < 0.27$  vorliegt, impliziert einen Knick im Verlauf. Aufgrund dieser Beobachtungen und der Tatsache, daß die Reflexe über einen großen Bedeckungsbereich wesentlich unschärfer waren als in Abb. 4.1, ist ein Inselwachstum der Xe-Atome mit typischem linearem  $I(\Theta)$ -Verlauf [Est67], [Yon71] nicht wahrscheinlich. Die Thermodesorptionsdaten zeigen im übrigen deutlich repulsive Wechselwirkungen der Xe-Atome an. Dies impliziert eher ein  $I(\Theta^2)$ -Gesetz, das für eine statistische Verteilung auf der Oberfläche spricht [Est71].

Der (-1/2,4/5)-Reflex der (2x5)-Phase ist am intensivsten bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.48$ , also bei einer höheren Bedeckung als in Abb. 4.11. Die Intensität bleibt ab  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.6$  auf einem ungefähr konstanten Wert, weil die  $I_S$ - und  $I_D$ -Reflexe dazu beitragen. Die (2x5)-Phase ist zwischen  $0.3 < \Theta_{\text{Xe/Ru}} < 0.6$  vorhanden. Obwohl die  $I(\Theta)$ -Kurven in beiden Messungen für die (2x5)-Phase Maxima bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} < 0.5$  zeigen, wird dieser Phase der tatsächliche Bedeckungsgrad 0.5 zugesprochen. Die TD-Spektren, die nach dem Einstellen der (2x5)-Phase per Augenmaß gemacht wurden, zeigen im Mittel  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.52$ , so daß man bei gleicher Gewichtung der beiden Meßmethoden  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.50$  erhält. Der Fehler für  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}$  wurde wie für die (3x1)-Phase ermittelt. Durch die generell schlechtere Ablesbarkeit des Ordnungsgrades der (2x5)-Phase betrug die Streuung ca. 8%; entsprechend kann man  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.50(4)$  annehmen.

Die LEED-Reflexe der Monolage werden ab  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.45$  detektiert. Nach Erreichen des Maximums bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.65$  wird die Intensität durch das Aufwachsen der zweiten Lage abgeschwächt. Aus der Ablesegenauigkeit für die Lage des  $I_S$ -Spots ergibt sich für die Bedeckung der Monolage der Wert  $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.65(2)$ .

## 4.2 Thermodesorptionsmessungen

### 4.2.1 Voraussetzungen

Sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Messungen zur Thermodesorption (TD) wurden aufgrund der Empfindlichkeit der Xenon-Adsorption bezüglich Restgaskontamination der Oberfläche bei einem Basisdruck von weniger als  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar durchgeführt. Zur Temperaturregelung wurde ein digitales Verfahren benutzt, so daß der Einfluß von Nichtlinearitäten in der Heizrate vernachlässigbar war (Kap. 3.4.2). Es fanden Heizraten im Bereich von 1.0 K/s bis 10 K/s Verwendung. Der Bereich des Kristalls, von dem die desorbierenden Teilchen nachgewiesen wurden, war durch eine Blendenanordnung begrenzt und betrug  $4 \text{ mm}^2$ . So konnte der Einfluß von Teilchen, die von anderen Oberflächen in der Nähe der Blendenöffnung desorbierten, gering gehalten werden. Zum Nachweis der Teilchen wurden die Pulse, die der Sekundärelektronenvervielfacher generierte, verstärkt und einer Zählerkarte zugeführt. Dieses Verfahren hat gegenüber Ladungsmessungen mit einem Elektrometerverstärker den Vorteil, daß eine höhere Dynamik in der Intensität erfaßt werden kann.

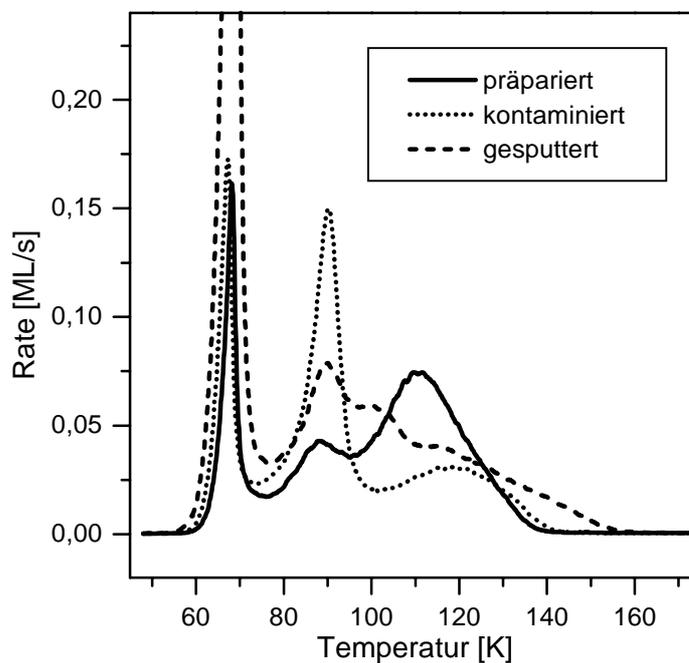


Abbildung 4.13: Einfluß der Substratpräparation auf die Thermodesorptionsspektren von Xenon

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Die Qualität der ersten Xenonschicht konnte außer mit den Meßmethoden LEED und  $\Delta\phi$  auch mit TDS beurteilt werden. Die Probe wurde nach jeder Messung auf 600 K geheizt, um Restgas von der Oberfläche zu entfernen. Abb. 4.13 zeigt drei Xe-TD-Spektren, die nach unterschiedlicher Vorbehandlung des Kristalls gemessen wurden. Die durchgezogene Linie stellt das Spektrum dar, das nach Präparation einer wohldefinierten, sauberen Oberfläche entsteht.

Die gepunktete Linie zeigt das Spektrum einer mit Restgas (vorwiegend Wasserstoff) kontaminierten Oberfläche. Hier wurde auf der reinen Oberfläche erst 180 Sekunden nach dem Abkühlen der Probe auf 30 K Xenon dosiert. Der durch die Restgasadsorption in dieser Zeitspanne resultierende Peak bei 90 K konnte bei schlechten Vakuumbedingungen von einem Zustand bei 88 K im TD-Spektrum der gut präparierten Oberfläche nicht unterschieden werden. Beide Spektren besitzen die gleiche Anfangsbedeckung nach gleicher Dosis. Die Kontamination der Oberfläche mit Wasserstoff hat weitreichende Konsequenzen, was die Ordnung der ersten Schicht und den Wachstumsmodus der nächsten Lage betrifft. Darauf wird in Kap. 4.5 näher eingegangen.

Das Spektrum der frisch gesputterten, aufgerauten Oberfläche wurde mit gleichen Parametern nach einer höheren Xenondosis aufgenommen, was sich in Abb. 4.13 nur auf die Intensität des 68 K-Peaks der zweiten Lage auswirkt. Man erkennt Xenondesorption, die vermutlich von Stufenkanten und Kinken stattfindet, bei Temperaturen zwischen 120 und 150 K. Xe-Untersuchungen an regelmäßig gestuften Oberflächen zeigen solche in der Desorptionstemperatur höherliegenden Zustände [Sch92], [Wid98], [Wan81], [Sid90]. Die Ursache für das Auftreten des 101 K-Zustands wurde nicht untersucht.

#### 4.2.2 Thermodesorptionsspektren

Die dosisabhängigen Thermodesorptionsserien, die in Abb. 4.14 dargestellt sind, wurden bei einer Adsorptionstemperatur von 30 K aufgenommen. Sie unterscheiden sich bezüglich der Heizrate, die für die oberste Serie 2.3 K/s, für die mittlere 4.6 K/s und für die unten abgebildete 9.2 K/s beträgt. Rechts daneben sind die jeweils gleichen Serien in einer logarithmischen Auftragung der Desorptionrate über einer reziprok skalierten Temperaturachse zu sehen (nach [Sch92] „LogTPD“-Plot). Die logarithmische Darstellung ist gut zur Identifizierung schwach populierter Zustände geeignet. Außerdem wird eine Desorption 0. Ordnung in diesen Plots als eine Gerade abgebildet. Der eingangs erwähnte, durch Kontamination der Oberfläche verursachte 90 K-Peak ist geringfügig in den beiden unteren LogTPD-Plots von Abb. 4.14 vertreten. In diesen beiden Serien erscheint außerdem ein Zustand, der eine niedrigere Desorptionstemperatur als Peak  $\alpha$  besitzt. Er wird durch den bei zunehmenden Heizraten erhöhten Druckstoß verursacht, der durch Desorption von den Haltedrähten des Kristalls entsteht und von der Blende des Massenspektrometers mit erfaßt wird. Ein Zustand bei ca. 71 K ist in der obersten Serie zu

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

vermuten. Er liefert einen Beitrag zur Gesamtbedeckung von maximal 0.005 ML und beeinflusst die Auswertungen nicht.

Die Angabe der Desorptionsrate in Monolagen pro Sekunde (ML/s) ist sehr instruktiv. Sie entspricht der Rate, die zur jeweiligen Bedeckung in einem rekursiven Verfahren direkt aus der Polanyi-Wigner-Gleichung erhalten wird. Die Auftragung in ML/s ist nach einer Eichung der relativen Bedeckung mit Hilfe eines Layer-Plots möglich, die im nächsten Kapitel vorgenommen wird.

In den Serien sind drei Desorptionszustände zu erkennen, die mit  $\alpha$ ,  $\beta_1$ , und  $\beta_2$  bezeichnet sind. Im folgenden werden die einzelnen Zustände in der Reihenfolge der Desorption beschrieben. Die zu den einzelnen Spektren gehörenden Dosen sind am rechten Rand der linearen Plots angegeben.

Bei Peak  $\alpha$  liegen die Anstiegsflanken für unterschiedliche Dosen übereinander. Zieht man die LogTPD-Auftragung heran, so sieht man aufgrund des linearen Anstiegs, daß für die Desorptionrate in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur ein einfaches Exponentialgesetz gilt. Dieser Zustand desorbiert also nach 0. Ordnung. Vorgreifend wird diesem Zustand Desorption aus der zweiten Xenon-Lage zugeordnet, während die erste Lage durch Peak  $\beta_1$  und  $\beta_2$  repräsentiert wird. Die Desorption der zweiten Lage geht mit dem Verschwinden von charakteristischen Überstruktureflexen und dem Erscheinen der Monolagenstruktur im Beugungsbild einher.

Das Erscheinen von Peak  $\beta_1$  ist einem Übergang von einer uniaxial kommensurablen zu einer biaxial kommensurablen (2x5)-Phase zuzuordnen, die im LEED-Bild nach Desorption dieses Zustands erscheint. Er zeigt eine Sättigung bei einer Desorptionsrate von 0.028 ML/s. Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Population des Zustands von ca. 90 K zu 88 K.

Wie Peak  $\beta_1$  erreicht auch Peak  $\beta_2$  eine Sättigung in der Desorptionsrate und verbreitert sich, bevor Peak  $\beta_1$  als Schulter sichtbar wird. Mit zunehmender Dosis nimmt die Temperatur, bei der das Ratenmaximum von Peak  $\beta_2$  durchlaufen wird, von ca. 135 K auf ca. 112 K ab. Durch die Auftragung in ML/s kann man leicht die Proportionalität zwischen Heizrate und Desorptionsrate für eine Kinetik erster Ordnung aus der Höhe des Peaks erkennen, da sich die Heizrate von Serie I zu Serie III jeweils verdoppelt. Eine Deutung der Temperaturverschiebung als assoziative Desorption bzw. Kinetik höherer Ordnung als 1 ist für Edelgase auszuschließen. Auch ist die Form von Peak  $\beta_2$  asymmetrisch um das Ratenmaximum. Die Abnahme der Desorptionstemperatur mit zunehmender Bedeckung ist auf repulsive Wechselwirkung der Xenonatome zurückzuführen. Dies wird auch durch das Auftreten einer gemeinsamen Abstiegsflanke und die Breite des Peaks im Vergleich zu Desorptionszuständen, denen keine oder attraktive Wechselwirkung zugrundeliegt [Nag86], [Wid98], [Sch91], deutlich.

4 Resultate zur Xenon-Adsorption

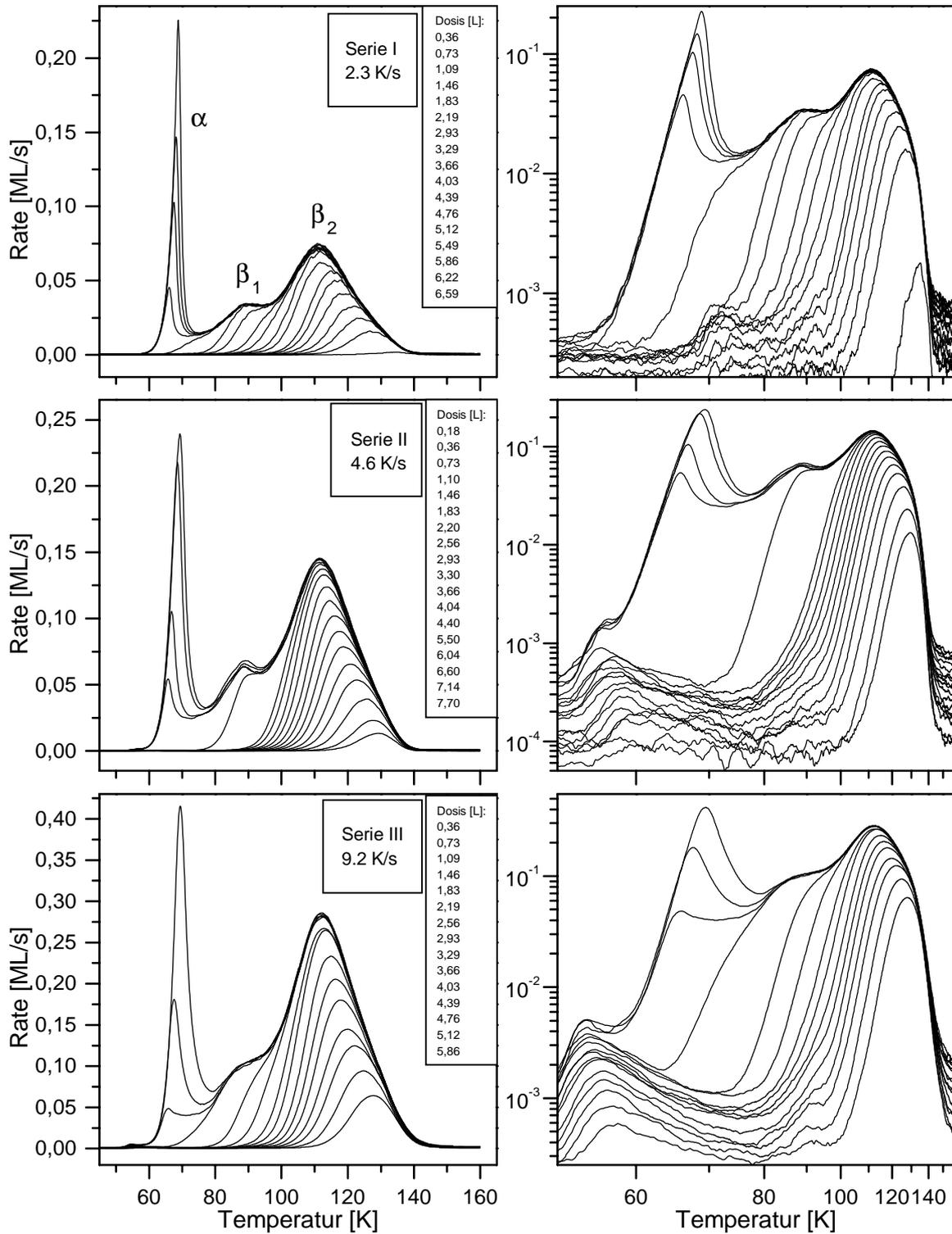


Abbildung 4.14: Thermodesorptionsspektren von Xe bei jeweils verdoppelten Heizraten.

Oben: 2.3 K/s, Mitte: 4.6 K/s, unten 9.2 K/s. Rechts die zugehörigen logTPD-Plots

### 4.2.3 Bedeckungseichung

Die Angabe der Bedeckungsgrades kann relativ oder absolut bezüglich der Zahl der adsorbierten Teilchen erfolgen. Die relative Bedeckung  $\Theta$  ist als Anteil der adsorbierten Teilchen  $n_{ad}$  bezüglich der maximal möglichen Teilchenzahl  $n_{max}$  in der ersten Lage bzw. des Monolagenäquivalents im Falle dreidimensionalen Wachstums definiert:

$$\Theta = n_{ad} / n_{max} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Oft lassen sich mit Thermodesorptionsexperimenten alle diejenigen Zustände bestimmen, die Desorption aus der Monolage entsprechen. Integration der Spektren liefert Zahlenwerte, die zu der Anfangsbedeckung proportional sind. Die relative Bedeckung erhält man aus der Division dieser Werte durch die Zahl, die bei der Integration über alle Desorptionszustände der Monolage erhalten wird. Der relative Bedeckungsgrad für Teilchen innerhalb der ersten Lage ist also maximal 1.

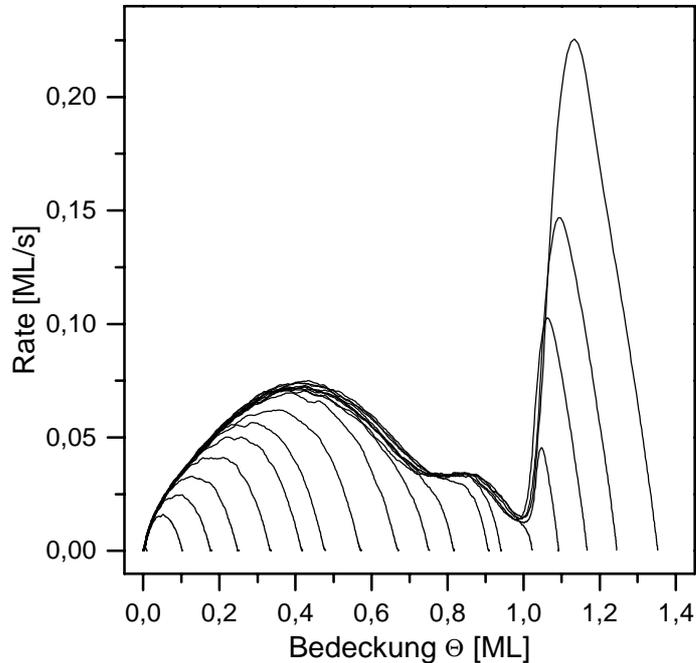
Die absolute Teilchenzahl auf der Oberfläche kann beispielweise durch LEED-Experimente ermittelt werden, wenn geordnete Adsorbatphasen vorliegen und plausible Strukturmodelle entwickelt werden können. In diesem Fall erhält man die absolute Bedeckung  $\Theta$  aus der Zahl  $n_{ad}$  der Adsorbatteilchen in der Elementarzelle, die durch  $n_s$  Substratatom aufgespannt wird:

$$\Theta_{Xe/Ru} = n_{ad} / n_s \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Aus Thermodesorptionsdaten läßt sich dann nach Bestimmung der relativen Bedeckung der geordneten Phasen die absolute Anzahl der aus ungeordneten Phasen desorbierenden Teilchen errechnen. Der absolute Bedeckungsgrad der Monolage kann größer als 1 sein, wenn mehr als ein Adsorbatatom an ein Substratatom angelagert wird.

Durch die Auftragung der Desorptionsrate über der Restbedeckung erhält man einen „Menzel-Plot“ [Sch92]. Diese Darstellung ermöglicht eine genaue relative Bedeckungseichung, wenn die Zustände, die zu verschiedenen Lagen gehören, in den TD-Spektren genügend separiert sind. Ein Minimum der Rate im Menzel-Plot kennzeichnet die simultane Desorption aus Zuständen unterschiedlicher Bindungsenergie. Für lagenweise Desorption können sich folglich scharfe Minima ergeben, wenn keine oder nur geringe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lagen bestehen [Pay96]. Diese Minima werden dann dem Abschluß bzw. Anfang der Desorption aus zwei verschiedenen Lagen zugeordnet. Die Eichung gilt streng genommen nur für eine bestimmte Lage, da die Teilchendichte in den einzelnen Lagen unterschiedlich sein kann. In Abb. 4.15 sind die Daten der Desorptionsserie I aus Abb. 4.14 als Menzel-Plot dargestellt. Die Festlegung der Monolage auf das - mit zunehmender Bedeckung - zweite Minimum wurde durch UPS-, LEED- und  $\Delta\phi$ -Daten abgesichert.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption



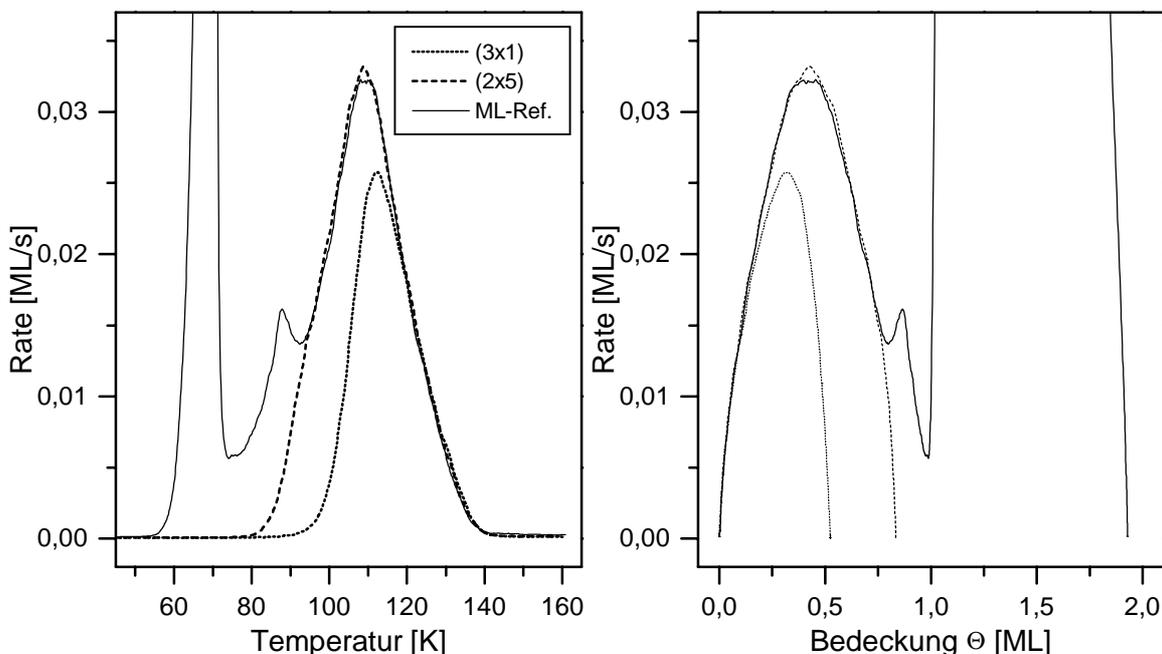
**Abbildung 4.15:** Menzel-Plot der TD-Daten aus Serie I

Die in Kapitel 4.1 vorgestellten LEED-Phasen wurden auf zwei verschiedene Weisen im Hinblick auf den Bedeckungsgrad untersucht. Eine Methode bestand darin, optimale LEED-Strukturen bezüglich Schärfe und Intensität zu erzeugen und anschließend ein Thermodesorptionsspektrum zu messen. Ein zweites Thermodesorptionsspektrum mit einer Bedeckung von etwas mehr als einer Monolage wurde unmittelbar danach als Referenz zur Monolageneichung aufgenommen. Mit diesem Verfahren wurden Bedeckungsgrade von 0.52 ML für die (3x1)-Phase und 0.82 ML für die (2x5)-Phase erhalten. Die zugehörigen Thermodesorptionsspektren (Heizrate 1 K/s) und ein Menzel-Plot sind in Abb. 4.16 gezeigt.

Die andere Methode machte von der Tatsache Gebrauch, daß der Haftkoeffizient für die Xenonadsorption auf Ru(10-10) mindestens für den Bedeckungsbereich zwischen 0.01 ML und 1.8 ML konstant ist (Kap. 4.2.4). Die LEED-Reflexe wurden mit einer Videokamera aufgezeichnet und ein konstanter Xenondruck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar eingestellt, während die Zeit zu Beginn und am Ende der Dosierung notiert wurde. Messungen bei konstanter Elektronenenergie, bei denen sich die Reflexpositionen nicht änderten, ließen außerdem direkte Intensitätsmessungen der einzelnen Reflexe zu. Aus diesen Daten konnten auch die Existenzbereiche der Phasen

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

ermittelt werden. Die relativen Bedeckungsgrade betragen danach für die (3x1)-Phase 0.51 ML und für die (2x5)-Phase 0.74 ML.



**Abbildung 4.16:** TD-Spektren und Menzel-Plot bei einer Heizrate von 1 K/s nach augenscheinlicher Einstellung der (3x1)- und (2x5)-Phase

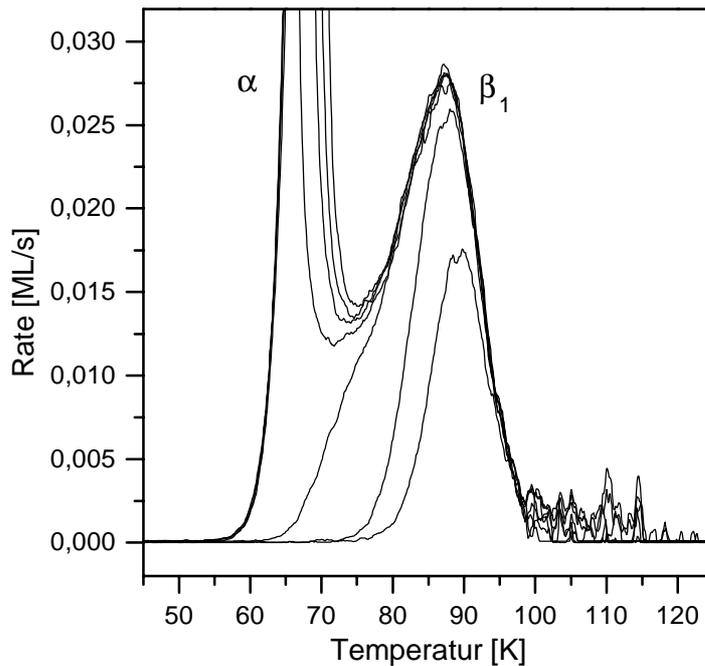
Bei gleicher Gewichtung der Bedeckungsgrade, die aus den beiden Methoden erhalten wurden, erhält man im Mittel für die (3x1)-Phase  $\Theta=0.51(4)$  ML und für die (2x5)-Phase  $\Theta=0.78(7)$  ML.

Aus den LEED-Daten wurde für die Monolage ein absoluter Bedeckungsgrad von 0.65 (Xe/Ru-Atomverhältnis) entnommen. Dies entspricht  $5.61 \cdot 10^{18}$  Xe-Atomen/m<sup>2</sup>. Der absolute Bedeckungsgrad für die (3x1)-Phase beträgt demnach 0.33 ( $\sim 2.84 \cdot 10^{18}$  Xe-Atome/m<sup>2</sup>) und der für die (2x5)-Phase 0.50 ( $\sim 4.49 \cdot 10^{18}$  Xe-Atome/m<sup>2</sup>).

In Abb. 4.17 sind TD-Spektren der Serie I nach Subtraktion von Peak  $\beta_2$  dargestellt. Der Peak  $\beta_1$  entspricht Xe-Spezies in einer uniaxial komprimierten Phase. Er zeigt ähnliche Merkmale wie der  $\beta_2$ -Zustand, also eine leichte Verschiebung zu tieferer Temperatur, eine Sättigung in der Rate und eine leichte Verbreiterung mit zunehmender Bedeckung. Die Abstiegsflanken liegen ebenfalls übereinander, so daß hier wiederum Merkmale von repulsiver Wechselwirkung vorliegen. Dem

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Peak kann man mit den Daten aus Abb. 4.16 rechts bzw. Abb. 4.17 eine Bedeckung von 0.22 ML zuordnen.



**Abbildung 4.17:** Peak  $\beta_1$  nach Subtraktion von  $\beta_2$

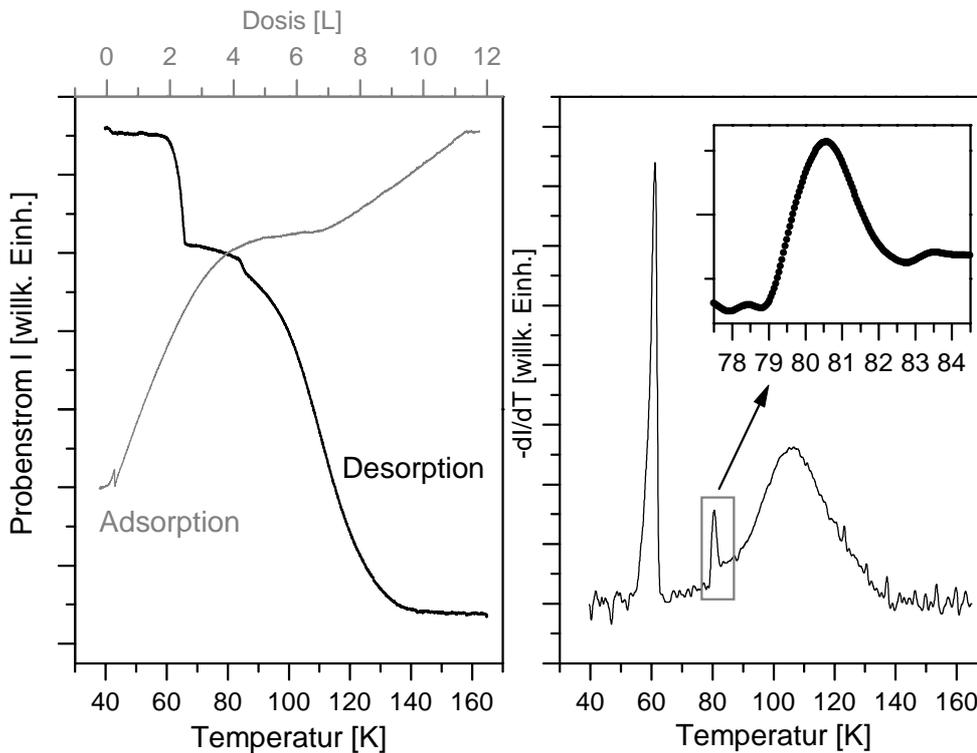
Eine verbesserte Auflösung des  $\beta_1$ -Peaks sollte durch Messungen des Probenstroms während der Desorption erreicht werden, da hier gegenüber den Messungen mit dem Massenspektrometer die Pumpgeschwindigkeit im Bereich der Filterstäbe nicht eingeht, sondern nur die Pumpgeschwindigkeit der Kammer. Auch die bei kleineren Heizraten geringeren Druckstöße erschwerten bei unserem Massenspektrometer<sup>3</sup> den Nachweis, während dies bei einer Bedeckungsmessung keine Rolle spielt. Readsorptionsphänomene werden aber auch durch diese Messung nicht vermindert. Als Elektronenlieferant wurde die Kanone der LEED-Optik benutzt und der Probenstrom über ein  $\mu\text{A}$ -Meter von Keithley verstärkt. Zur Potentialtrennung wurde der

---

<sup>3</sup> Wegen chronischer Fehlfunktion des RF-Generators

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Kristall indirekt über eine Wendel mit einer Heizrate von 0.25 K geheizt, womit auch Temperaturgradienten über die Probe minimiert werden. Auf diese Weise konnte über den Probenstrom ein - allerdings nicht proportionales - Maß für die Bedeckung abgegriffen werden. Neben unterschiedlichen Streueigenschaften der reinen und bedeckten Oberfläche ist für die Änderung des Probenstroms mit zunehmender Bedeckung im wesentlichen die Zunahme der emittierten Sekundärelektronen durch die Austrittsarbeiterniedrigung bei Xenonadsorption verantwortlich. Diese Zunahme ist auch in den UPS-Spektren an der Sekundärelektronenkante gegenüber der reinen Oberfläche deutlich zu sehen.



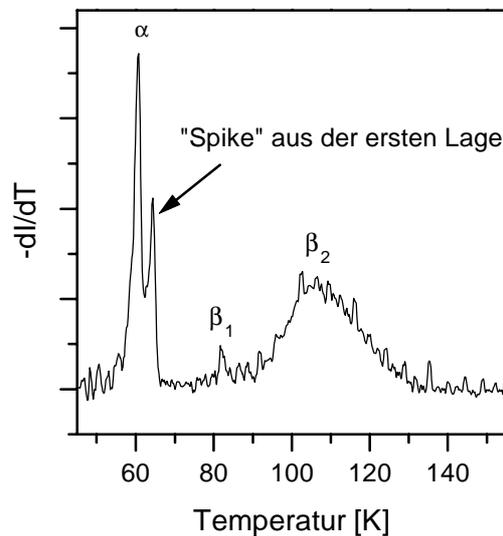
**Abbildung 4.18:** Verlauf des Probenstroms bei Adsorption (grau) und Desorption (schwarz) und “TD-Spektrum” durch negative Ableitung des Probenstroms nach  $T$ . Im Inlet des rechten Teilbildes ist der  $\beta_1$ -Peak etwas vergrößert dargestellt

Abb. 4.18 zeigt links den Probenstrom bei Adsorption und Desorption und rechts die negative Ableitung des Probenstroms nach der Temperatur, die die Eigenschaften eines TPD-Spektrums besitzt. Die Adsorptionskurve wurde bei 30 K bis zu einer Bedeckung von ca. 1.9 ML aufgenommen, bei der Desorptionskurve änderte sich natürlich die Temperatur des Kristalls. Allein dieser Umstand kann bewirken, daß der Probenstrom in der Desorptionskurve einen niedrigeren Wert bei 160 K, wo die reine Oberfläche vorliegt, als in der Adsorptionskurve bei 30 K

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

K annimmt. Weiterhin tragen die bei einer höheren Temperatur emittierten Elektronen aus der Wendel einen Anteil zum Sekundärelektronenstrom des Kristalls bei. Die Daten wurden wegen des relativ hohen Rauschanteils aufgrund der geringen Stromänderungen (ca. 250 nA) geglättet.

Das Inlet im rechten Teilbild zeigt eine vergrößerte Darstellung des  $\beta_1$ -Peaks. Die Halbwertsbreite beträgt ungefähr 2 K. In einem Menzel-Plot der Daten aus Abb. 4.18 wurde nur ein Anteil von 0.12 ML statt 0.22 ML im  $\beta_1$ -Peak gefunden. Allerdings spielt in dieser Auftragung die Linearität zwischen Probenstrom und Bedeckung, die nicht exakt ist, eine Rolle. Man sieht an der Adsorptionskurve, daß gerade im Bereich der Monolagenbedeckung der Probenstrom unterproportional zunimmt, die tatsächliche Bedeckung also größer ist als die über den Probenstrom ermittelte. Insofern ist der Anteil von 0.12 ML im  $\beta_1$ -Peak, aber auch die Halbwertsbreite von 2 K eine untere Grenze.



**Abbildung 4.19:** “TD-Spektrum” bei einer Heizrate von 0.15 K/s. Durch den längeren Elektronenbeschuß finden Umlagerungsprozesse statt

Vorwiegend bei Heizraten unter 0.25 K/s wurden mit dieser Methode gelegentlich Prozesse beobachtet, bei denen “Spikes” bei einer etwas höheren Temperatur ( $\sim 64$  K) als dem Desorptionsmaximum ( $\sim 61$  K) der zweiten Lage entstehen (Abb. 4.19 bei 170 eV). Das Auftreten solcher Spikes wurde von Payne und Kreuzer [Pay95] für den Fall repulsiver Wechselwirkung in der ersten und Attraktion in der zweiten Lage diskutiert. Da die zweite Lage noch vorhanden ist, wenn die erste Lage allein bereits anfangen würde zu desorbieren, desorbiert die erste Lage anfangs mit einer sehr hohen Rate. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Prozeß auch hier stattfindet

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

und - begünstigt durch Elektronenbeschuß - bereits bei ca. 60 K Atome aus der ersten Lage desorbieren, so daß ein geringerer Anteil im  $\beta_1$ -Peak desorbiert.

#### 4.2.4 Haftkoeffizient

Der Haftkoeffizient  $S$  ist definiert als Verhältnis der Teilchenstöße, die zum Haften auf der Oberfläche führen, zur Gesamtzahl der Stöße aus der Gasphase:

$$S = Z^{-1} \cdot \Delta\Theta / \Delta t \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Die Stoßzahl  $Z$  hängt unter anderem von der Masse  $m$  der Gasteilchen, dem Gasdruck  $p$  und der Gastemperatur  $T$  ab

$$Z = p / \sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Beim Einstellen der Stoßzahl über den Gasdruck  $p$  erhält man also den Haftkoeffizienten aus der zeitlichen Änderung der Bedeckung. Er ist im allgemeinen bedeckungsabhängig.

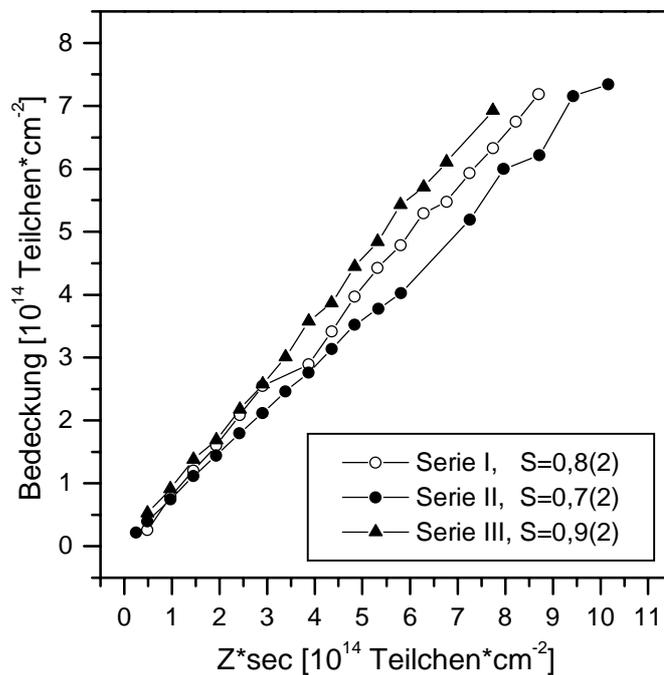


Abbildung 4.20: Verlauf der Bedeckung über der Dosis für die drei TD-Serien aus Abb. 4.14

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Die Stoßzahl für Stickstoff bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar ist  $1.32 \cdot 10^{16} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Um die Stoßzahl für Xe zu erhalten, muß dieser Wert durch die Ionisierungswahrscheinlichkeit von Xenon in der Druckmeßröhre dividiert werden, die 2.73 beträgt [Wut82].

Aus den TD- und LEED-Messungen kann man die Bedeckung und die absolute Teilchenzahl ermitteln, die nach einer bestimmten Dosis auf der Oberfläche vorliegt. Diese Daten sind für die drei Serien aus Abb. 4.14 in Abb. 4.20 gezeigt. Es handelt sich um Nullpunktgeraden, deren Steigung mittels linearer Regression ermittelt wurde. Der Haftkoeffizient für Xe/Ru(10-10) ist also in dem gezeigten Bedeckungsbereich bis  $\Theta \sim 1.3$  ML konstant, weitere Meßpunkte bis 1.8 ML wurden aus TD-Einzelmessungen mit Eichung durch die LEED-Phasen erhalten (Abb. 4.16) und liegen im Rahmen des Fehlers auch auf dieser Geraden.

Die unterschiedlichen Werte aus den drei Serien sind auf Umbauten an der Kammer und damit unterschiedliche Strömungsbedingungen bei den einzelnen Messungen zurückzuführen.

Als Mittelwert für den Haftkoeffizienten mit Maximalfehler ergibt sich  $S=0.8(2)$ .

#### 4.2.5 Energetik der Desorption

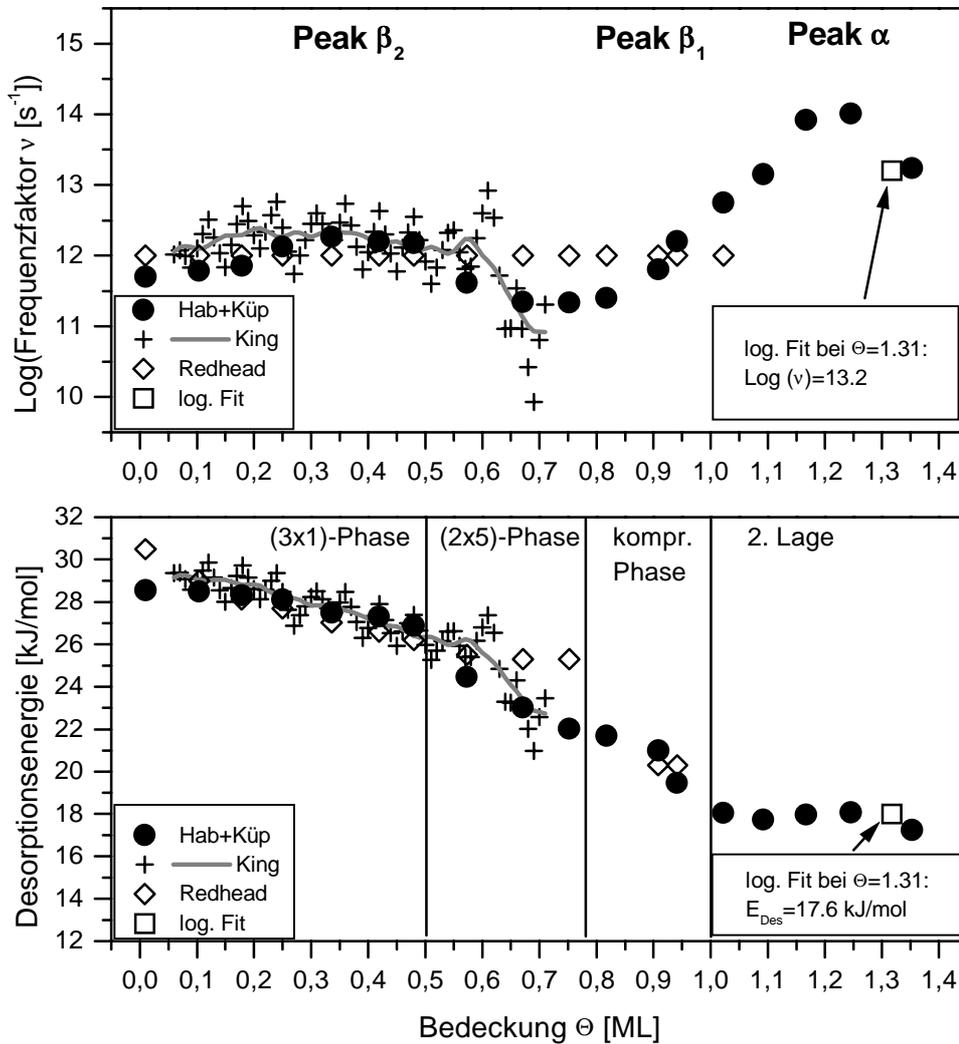
Zur energetischen Auswertung der Thermodesorptionsdaten wurden mehrere Verfahren benutzt. Eine Auswertung mit einer vollständigen Isosteren-Methode ist wegen der ausgeprägten Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionstemperatur von Peak  $\beta_2$  angemessen.

Die Entwicklung im Submonolagenbereich konnte bis zu einer Bedeckung von 0.71 ML mit den vollständigen Methoden von King [Kin75] und Bauer [Bau75] verfolgt werden. Die beiden Auswertemethoden lieferten sehr ähnliche Ergebnisse, so daß im folgenden stellvertretend für die Bauersche Auswertung die Daten aus der Kingschen Methode gezeigt werden.

Die Methode von Habenschaden et al. [Hab84] lieferte im Bedeckungsbereich von 0.015 ML bis 1.25 ML besonders stabile Ergebnisse für die Serie I aus Abb. 4.14. Das Verfahren wurde zwischen der unteren Rauschgrenze von 0.003 ML/s und mit maximal 4% Änderung in der Bedeckung durchgeführt. Die Serien II und III liefern ähnliche Daten.

Redheads Abschätzung der Desorptionsenergie [Red62] wurde benutzt, um rückwirkend den Einfluß des eventuell bedeckungsgradabhängigen Frequenzfaktors zu beurteilen. Aufgrund der Ergebnisse der vollständigen Methode und des Habenschaden-Verfahrens wurde für die Berechnung der Energie ein konstanter Frequenzfaktor von  $1 \cdot 10^{12}/\text{s}$  angenommen.

Abb. 4.21 zeigt die Ergebnisse der Auswertung von Serie I für den Bereich  $0.015 \text{ ML} < \Theta < 1.35 \text{ ML}$ . Der obere Plot zeigt den Frequenzfaktor in Abhängigkeit von der Bedeckung, der untere den Verlauf der Desorptionsenergie für die verschiedenen Auswerteverfahren. Aus den stark streuenden Kingschen Daten wurden Mittelwerte gebildet und als Linien eingezeichnet.



**Abbildung 4.21:** Verlauf des Frequenzfaktors und der Desorptionsenergie mit der Bedeckung für unterschiedliche Auswertemethoden

In allen Auswerteverfahren ergibt sich eine Abnahme der Desorptionsenergie mit steigender Bedeckung. Die Methoden von Habenschaden und King zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf der Energie von anfänglich 29(3) kJ/mol bei  $\Theta=0.015$  ML bis ca. 22(3) kJ/mol bei  $\Theta=0.75$  ML. Im Bereich zwischen  $0 < \Theta < 0.25$  ML ist nur eine geringfügige Abnahme um ca. 1 kJ/mol zu erkennen, während sie für  $\Theta \sim 0.5$  ML ca. 3 kJ/mol und bei  $\Theta=0.75$  ML bereits ca. 7 kJ/mol beträgt. Eine weitere Abnahme um ca. 3 kJ/mol findet zwischen  $\Theta=0.75$  ML und  $\Theta=1$  ML, also im Desorptionsbereich von Peak  $\beta_1$  statt.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Die Auswertung nach Redhead zeigt für kleine Bedeckungen einen steileren Abfall der Desorptionsenergie als das Habenschaden-Verfahren. Bei höheren Bedeckungen ergibt sich dagegen ein flacherer Verlauf. Die Konstanz des Frequenzfaktors produziert bei dieser Methode einen falschen Trend im Verlauf der Desorptionsenergie, was in Kap. 4.7.1 diskutiert wird.

Bei der Habenschaden-Methode kann der Fehler der Energie aus ihrer Variation mit dem gewählten Intervall für die Bedeckungsänderung ermittelt werden. Er beträgt maximal  $\pm 3$  kJ/mol bei kleinsten Bedeckungen, ist aber für hohe Bedeckungen aufgrund des besseren SNR eher kleiner anzusetzen. Bei King ist der gegenläufige Trend festzustellen. Bedingt durch die abnehmende Zahl der Spektren und damit der Temperatur-Raten-Wertepaare für steigende Bedeckungsgrade wird die lineare Regression ungenauer.

Aufgrund der Modellunabhängigkeit der Verfahren von Habenschaden und King und der Konformität der Ergebnisse werden im folgenden die Daten aus der Habenschaden-Auswertung verwendet.

Die Variation des Frequenzfaktors mit der Bedeckung ist im Monolagenbereich nicht besonders ausgeprägt. Er zeigt zwischen  $0.015 \text{ ML} < \Theta < 0.5 \text{ ML}$  eine leichte Zunahme und liegt bei ca.  $10^{12}/\text{s}$ . Für  $0.5 \text{ ML} < \Theta < 0.8 \text{ ML}$  nimmt er stark ab, ebenso die Desorptionsenergie. Dies deutet auf einen ausgeprägten Kompensationseffekt [Wit80] hin, was sich auch aus Rechnungen von Zhdanov [Zhd89] beim Vorhandensein repulsiver Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn ergibt. Ab  $\Theta \sim 0.8 \text{ ML}$ , also im Bereich, wo keine äquivalenten Adsorptionsplätze mehr belegbar sind, nimmt der Frequenzfaktor wieder zu. In der zweiten Lage erreicht er einen Wert von ca.  $10^{14}/\text{s}$ .

Zum Bedeckungsbereich zwischen  $0.78 \text{ ML}$  und  $0.82$  ist folgendes anzumerken: Da in diesem Bereich der  $\beta_1$ -Peak weniger als 4% zur Bedeckung beiträgt, liefert die Habenschaden-Methode Energien und Frequenzfaktoren, die einem gemischten  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Peak entsprechen. Der Datenpunkt für  $\Theta = 0.81 \text{ ML}$  ist insofern nicht aussagekräftig. Das gleiche gilt für den Datenpunkt  $\Theta = 1.02 \text{ ML}$  bei Desorption des  $\alpha$ -Peaks, der von der Kurvenform des  $\beta_1$ -Peaks beeinflusst wird, und für den 1. Meßpunkt bei  $\Theta = 0.015 \text{ ML}$ .

Eine andere Möglichkeit, die Bedeckungsabhängigkeit des Frequenzfaktors und der Desorptionsenergie mit systemspezifischen Parametern abzuschätzen, ergibt sich aus dem Verlauf des von Chan et al. [Cha78] eingeführten Y-Faktors. Er ist definiert als das Verhältnis von Peakbreite zu Temperatur im Ratenmaximum:

$$Y = FWHM / T_{Max} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Diese Methode wurde ursprünglich für nicht wechselwirkende Teilchen entwickelt und liefert nur für gegen Null gehende Bedeckungsgrade korrekte Ergebnisse [Jon90]. Weil für die Serie II besonders viele Spektren im Submonolagenbereich zur Verfügung stehen, wurde eine weitere

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Auswertung nach der Chan-Aris-Weinberg-Methode und der Vergleich mit Habenschaden und Redhead für diese Serie vorgenommen.

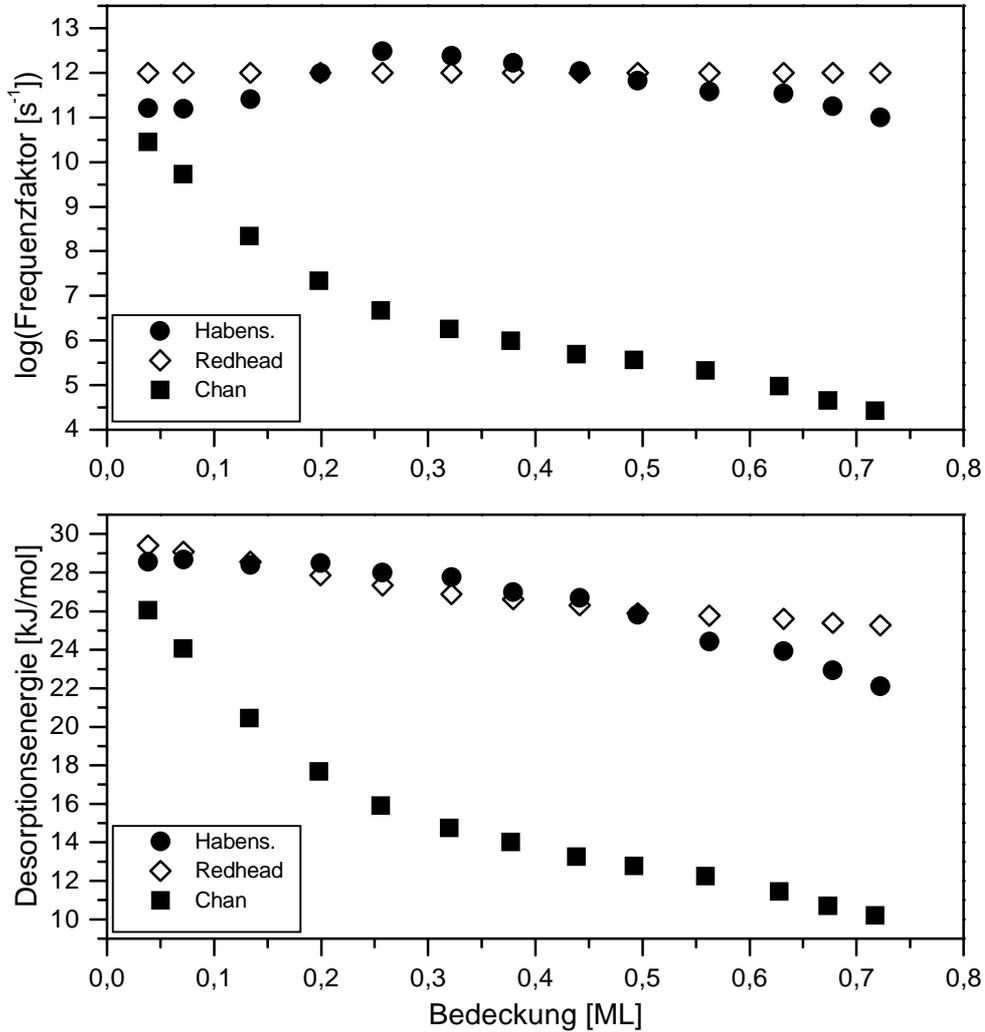
Tabelle 4.1 zeigt die Daten zu Peak  $\beta_2$  aus Serie II in Abb. 4.14.

Bedeckung [ML]	T <sub>Max</sub> [K]	FWHM [K]	Y-Faktor
0,038	129,4	12,4	0,0958
0,071	128	13,1	0,1023
0,132	125,8	14,8	0,1176
0,198	122,8	16,2	0,1319
0,255	120,6	17,3	0,1434
0,319	118,7	18	0,1516
0,376	117,5	18,5	0,1574
0,438	116,2	19,1	0,1643
0,492	114,5	19,2	0,1676
0,558	113,9	19,8	0,1738
0,627	113,2	20,8	0,1837
0,673	112,3	21,8	0,1941
0,717	111,8	22,6	0,2021

**Tabelle 4.1:** Parameter für die Auswertung nach Chan

Die Daten zur Auswertung nach Chan sind zusammen mit der Habenschaden und Redhead-Auswertung in Abb. 4.22 gezeigt. Bei dem Verfahren von Chan et al. zeigt sich eine unrealistisch hohe Abnahme der Desorptionsenergie bis auf 10.5 kJ/mol bei 0.72 ML (Die Sublimationsenergie für Xe beträgt nach [Ung79] 15.54 kJ/mol). Diese Beobachtung wurde auch beim Vergleich der verschiedenen Auswertemethoden von [Jon90] gemacht.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption



**Abbildung 4.22:** Vergleich der Auswertemethode nach Chan mit der von Redhead und Habenschaden-Küppers

Eine Analyse von Wandelt et al. [Gum89] ergab, daß der Y-Faktor bezüglich der Bedeckung kaum variiert, wenn Frequenzfaktor und Desorptionsenergie nicht von der Bedeckung abhängen. Beim Vorhandensein von Bragg-Williams-artigen Wechselwirkungsenergien mit  $E_{Des} = E_0(1 + q_{ww} * \Theta)$  zeigen sich dagegen deutliche Veränderungen. Hier soll nun der Fall einer Desorption nach erster Ordnung betrachtet werden. Hängt der Frequenzfaktor nicht von der Bedeckung ab, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Y-Faktors von der Anfangsbedeckung, wobei die Größe des Frequenzfaktors lediglich in den Achsenabschnitt

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

eingeht. Das Vorzeichen des Proportionalitätsfaktors  $\alpha$  zwischen Y-Faktor und Bedeckung ist dem des Bragg-Williams-Wechselwirkungsparameters  $q_{ww}$  entgegengesetzt.  $\alpha$  nimmt also für repulsive Wechselwirkungen ein positives Vorzeichen an. Der Betrag von  $\alpha$  ist wie  $q_{ww}$  mit der Stärke der Wechselwirkung korreliert.

Im Fall, daß sowohl Energie als auch Frequenzfaktor von der Bedeckung abhängen, ist der Verlauf des Y-Faktors unbestimmt.

In Abb. 4.23 ist der Y-Faktor über der Bedeckung aufgetragen. Da der Verlauf nicht im gesamten Bedeckungsbereich linear ist, wurde nur für den linearen Bereich bis 0,25 ML eine Regressionsgerade  $Y$  zwecks Extrapolation auf Bedeckung  $\Theta=0$  durchgelegt. Nach [Gum89] ergibt sich aus dem Achsenabschnitt des Y-Faktors (0,087) ein Frequenzfaktor von  $2 \cdot 10^{11}/s$  in guter Übereinstimmung mit den Daten der anderen Auswertemethoden. Andererseits kann man aus der Abweichung von der Linearität schließen, daß im Bereich ab ca. 0,25 ML Änderungen in der Desorptionsenergie und im Frequenzfaktor auftreten. Dies ist auch in den anderen Auswertungen (Abb. 4.21) zu sehen. Bei dieser Bedeckung ist ein Sechstel der Adsorptionsplätze der Oberfläche mit Xe-Atomen belegt.

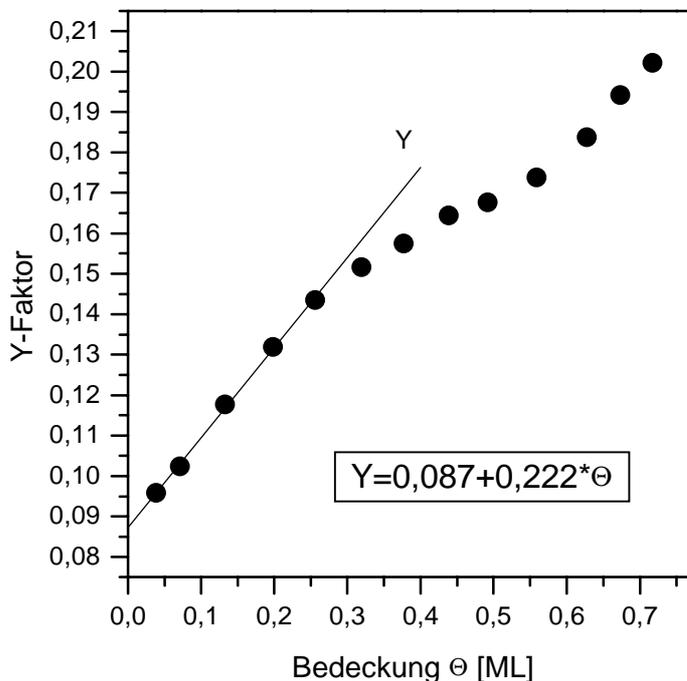
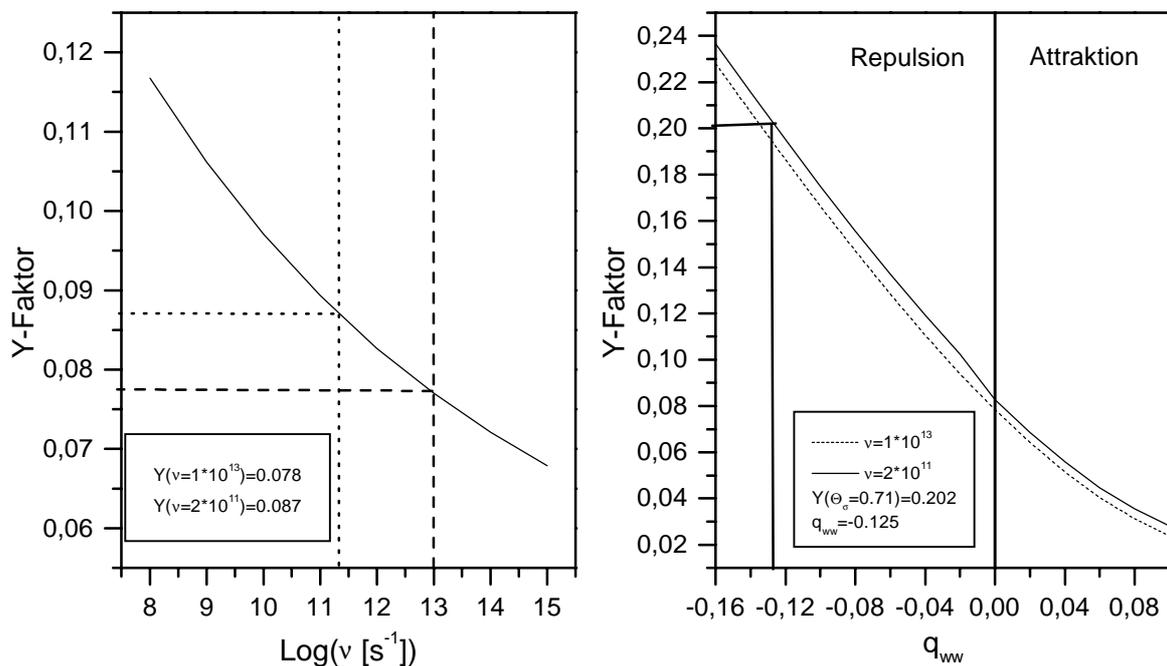


Abbildung 4.23: Verlauf des Y-Faktors über der Bedeckung im Submonolagenbereich

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Als weiterer Punkt wurde von [Gum89] die Abhängigkeit des Y-Faktors vom Wechselwirkungsparameter  $q_{ww}$  in Abb. 4.24 vorgestellt. Als Referenz ist die Kurve für  $v=1 \cdot 10^{13}/s$  mit dem entsprechenden Achsenabschnitt für den Y-Faktor (0.078) eingezeichnet. Verschiebt man den Achsenabschnitt dieser Kurve auf den experimentell ermittelten Y-Faktor 0.087, der  $v=2 \cdot 10^{11}/s$  entspricht, so kann man mit Tabelle 4.1 für  $\Theta=0.25$  ML ( $Y=0.1434$ )  $q_{ww}$  zu 0.06 bestimmen. Dies suggeriert für  $E_0=29$  kJ/mol eine repulsive Wechselwirkungsenergie bei dieser Bedeckung von 1.7 kJ/mol, entspricht also der Abnahme, die auch mit den vollständigen Methoden gefunden wurde. Für höhere Bedeckungen ist das Verfahren nicht geeignet. Bei  $\Theta=0.717$  ML ist der Y-Faktor 0.2021 und  $q_{ww}=12.5\%$ , entsprechend einer Wechselwirkungsenergie von 3.6 kJ/mol. Der Vergleich mit der Abnahme der Desorptionsenergie von ca. 6 kJ/mol (21%), die mit den anderen Methoden gefunden wurde, zeigt an, daß dieses Verfahren für stark bedeckungsabhängige Wechselwirkungen signifikante Abweichungen ergibt.



**Abbildung 4.24:** Konstruktion des Frequenzfaktors und der Wechselwirkungsenergie aus dem Y-Faktor nach Wandelt [Gum89]

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Das Habenschaden- und King-Verfahren benutzen beide als letzten Schritt die Konstruktion einer Arrheniusgeraden aus den Parametern Rate und Temperatur, während Chan bzw. Wandelt den Y-Faktor aus der Peakbreite und der Peakposition als Grundlage für die Berechnungen nutzen. Die Auswertung der Desorption und des Frequenzfaktors bei der Chan-Methode liefert lediglich für geringe Bedeckungen eine Übereinstimmung mit den anderen Methoden, für höhere Bedeckungen bzw. starke Wechselwirkungen ist sie - wie auch von den Autoren vorweggenommen - nicht geeignet.

Andererseits liefert das Verfahren, das Wandelt vorgeschlagen hat, brauchbare Werte für eine grobe Abschätzung der Wechselwirkungsenergie. Im Bereich, in dem keine große Abweichung in der Linearität des Y-Faktors auftritt, ergibt sich trotz der sehr unterschiedlichen Herangehensweisen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Habenschaden- und King-Methode.

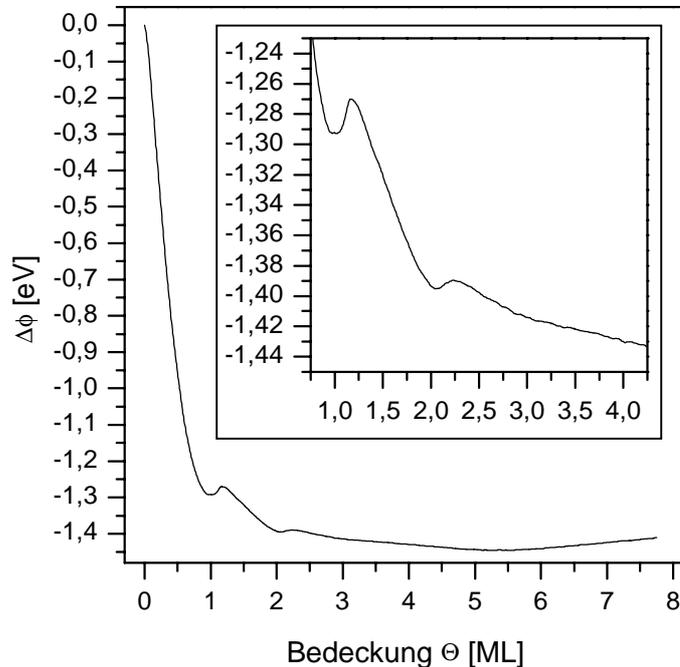
Die Desorptionsenergie von ca. 17.5 kJ/mol in der zweiten Lage zeigt an, daß sich der Einfluß des Substrats nicht nur auf die Monolage auswirkt, da von [Ung79] ein Wert von 15.54 kJ/mol für dicke Xe-Schichten gefunden wurde.

### 4.3 Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeytmessungen stellten das wichtigste Hilfsmittel zur Bestimmung der Xe-Bedeckung auf der Ru(10-10)-Oberfläche dar. Sie wurden bei 30 K Adsorptionstemperatur über den Sekundärelektroneneinsatz bei Beleuchtung mit UV-Licht gemessen.

In Abb. 4.25 ist der Verlauf der Austrittsarbeit über der relativen Bedeckung gezeigt, die der Dosis proportional ist. Das Inlet stellt eine Vergrößerung des Bereichs von -1.24 bis -1.44 eV dar. Bei kleinen Bedeckungen ist eine starke, annähernd lineare Abnahme zu erkennen. Ab ca. 0.6 ML wird die Kurve flacher und erreicht ein Minimum. Dieses wurde dem Abschluß des Monolagenwachstums zugeordnet, was UPS-, TDS- und LEED-Messungen verifizierten. Ein ähnlicher Verlauf wurde bereits in anderen Arbeiten [Pal71], unter Verwendung eines Kelvin-Schwingers [Chr82] und mit einer Dioden-Methode [Ost96] gefunden und eine Eichung der Monolagenbedeckung auf das Minimum vorgenommen. Nach Erreichen des Minimums steigt die Austrittsarbeit um ca. 20 meV an, durchläuft ein Maximum bei 1.20 ML und fällt dann mit einer etwas geringeren Steigung als im Monolagenbereich ab, bevor ein zweites Minimum bei einer Bedeckung von 2.06 ML erreicht wird. Anschließend wird wieder ein Maximum bei 2.25 ML durchlaufen. Höhere Bedeckungen bewirken eine nur noch geringfügige Abnahme der Austrittsarbeit, bevor sie nach ca. 5.5 ML wieder leicht ansteigt. Ein konstanter Endwert wurde (wie auch bei [Ost96]) in den Messungen nicht beobachtet, da bei dickeren Xe-Schichten Aufladungseffekte die Austrittsarbeytmessung beeinflussen.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption



**Abbildung 4.25:** Austrittsarbeitsänderung bei Xenonadsorption über der Bedeckung

Die Austrittsarbeitsänderung bei Erreichen der Monolagenbedeckung beträgt -1.29 eV. Dieser Wert hängt empfindlich von der Qualität der Oberfläche ab. Geringfügige Restgaskontamination führt größtenteils zu einer unwesentlichen Erhöhung der Austrittsarbeit der reinen Oberfläche, hat aber drastische Auswirkungen auf die Austrittsarbeitsänderung bei Xe-Adsorption. Unter schlechten Vakuumbedingungen wurden nach der Standardpräparation teilweise Änderungen von nur -0.7 eV erreicht. In den Experimenten wurden Werte ab -1.2 eV für die Durchführung weiterer Messungen toleriert. Das erste Minimum in der  $\Delta\phi$ -Kurve konnte mit dieser Meßmethode auf 0.05 ML genau eingestellt werden, weil eine Differenz von ca. 3 meV in der Austrittsarbeitsänderung auflösbar war.

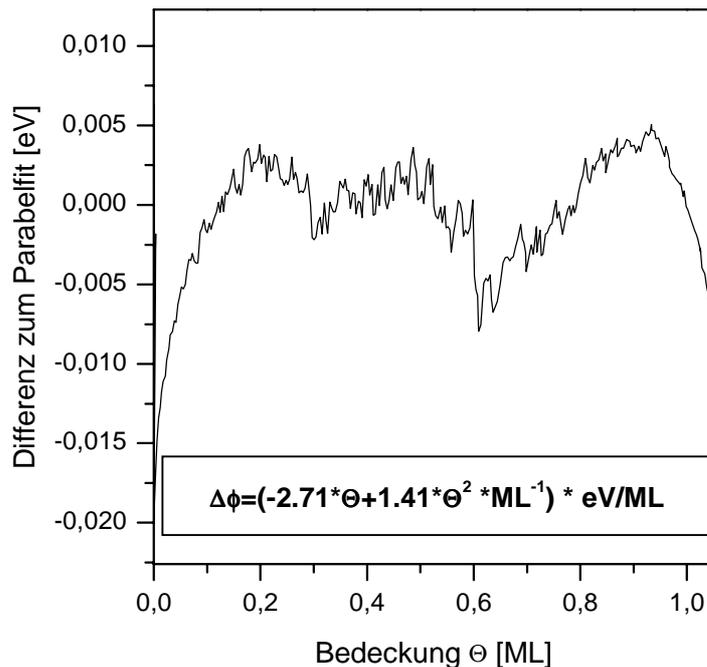
Ordnet man dem zweiten Minimum den Abschluß der zweiten Lage zu, so erhält man eine Austrittsarbeitsänderung in der zweiten Lage um weitere 100 meV. Die Lage des Minimums gibt Aufschluß über die Dichte der Xe-Teilchen in der Schicht. Sie ist mit 1.06 ML 6% höher als die der Monolage, weil der Haftkoeffizient für Xe in der zweiten Lage (zumindest bis zu 1.8 ML) gleich dem der ersten Lage ist. Diese Schicht enthält also  $5.95 \cdot 10^{18}$  Xe-Atome/m<sup>2</sup>. Für den Abschluß der zweiten Lage liegen keine Thermodesorptionsdaten vor. Weil Xe auf Ru(10-10) mit

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

der fcc(100)-Oberfläche aufwächst, die  $5.26 \cdot 10^{18}$  Xe-Atome/m<sup>2</sup> enthält, muß in den nachfolgenden Schichten eine Expansion um 13% gegenüber der 2. Lage resultieren.

Das dritte Minimum bei 5.5 ML könnte den Übergang zur kondensierten Phase anzeigen. Ostertag et al. [Ost96] fanden auf Pt(111) eine  $\Delta\phi$ -Kurve mit ähnlichem Verlauf und interpretieren das breite Minimum als einsetzendes Multilagenwachstum. Es tritt dort beim Abschluß der dritten Lage auf. Das Ansteigen der  $\Delta\phi$ -Kurve nach dem Minimum bei 5.5 ML ist wahrscheinlich durch Aufladung der Xenon-Schichten bestimmt, was auch in den LEED-Daten sichtbar wird.

Bemerkenswert ist, daß die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Bedeckung bis zur Monolage fast exakt durch ein Polynom 2. Grades beschrieben wird. In Abb. 4.26 ist die Differenz zwischen gemessener und mit einer Parabel angenäherten Kurve gezeigt. Die Abweichung beträgt maximal 15 meV.



**Abbildung 4.26:** Differenz zwischen der experimentell bestimmten und mit einer Parabel angefitzten Austrittsarbeitkurve

Aus der Änderung der Austrittsarbeit kann das Dipolmoment pro Adteilchen nach Gl. 3.13 berechnet werden. Depolarisierende Wechselwirkungen der Teilchen können jedoch eine

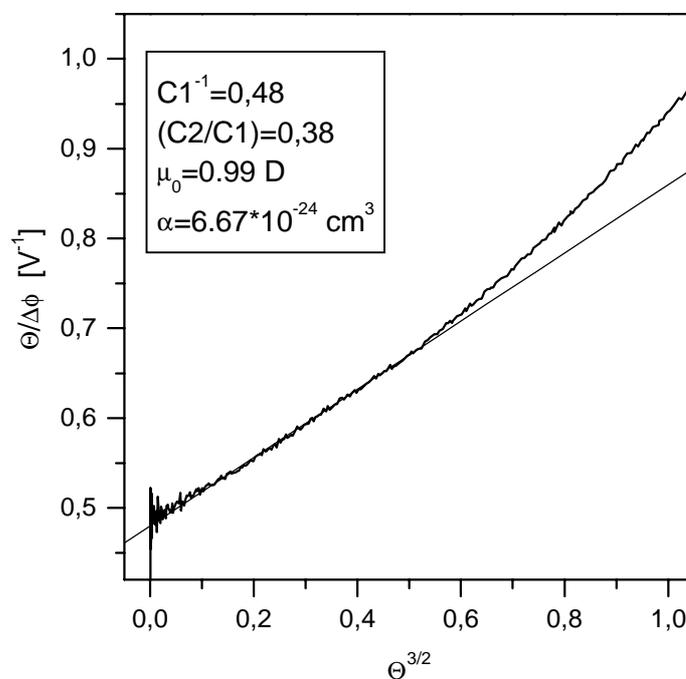
#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

geringere Ladungstrennung in der Dipolschicht und damit einen kleineren Potentialsprung bewirken. Die Änderung des Dipolmoments pro Teilchen läßt dann umgekehrt keine lineare Korrelation der Bedeckung mit der Austrittsenergieänderung zu. Ist die Teilchendichte so gering, daß depolarisierende Wechselwirkungen keine Rolle spielen, kann Gl. 3.13 zur Berechnung des Anfangsdipolmoments verwendet werden. Ein linearer Fit im Bereich  $0.05 < \Theta < 0.15$  ML ergibt den Wert

$$\mu_0 = 1.05 \text{ D}$$

(1 D entspricht ungefähr  $0.2 \text{ \AA} \cdot e^- = 3.2 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$  in SI-Einheiten).

Eine andere Auswertung nach dem Topping-Modell [Top27] schließt explizit Depolarisierungseffekte ein. Mit diesem Modell kann man die Polarisierbarkeit und das Anfangsdipolmoment aus einer geeigneten Auftragung ermitteln, die in Abb. 4.27 vorgenommen wurde. Macdonald and Barlow [Mac63] haben dieses Modell erweitert. Danach ergibt eine Auftragung von  $\Theta/\Delta\phi$  über  $\Theta$  einen linearen Plot bei immobilen Atomen im Layer, während  $\Theta/\Delta\phi$  über  $\Theta^{3/2}$  für mobile Atome linear verläuft. Die Auftragung  $\Theta/\Delta\phi$  über  $\Theta$  ergab eine über den gesamten Bedeckungsbereich konkave Funktion, so daß auf die weitere Auswertung dieser Funktion verzichtet wurde.



**Abbildung 4.27:** Topping-Plot mit Werten für Polarisierbarkeit und Anfangsdipolmoment

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Die Methode zur Linearisierung von Gl nach [Sch66] und Verwendung von Gl. 3.14 führt zu folgenden Beziehungen:

$$\frac{\Theta}{\Delta\phi} = C_1^{-1} + \frac{C_2}{C_1} \cdot \Theta^{3/2} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

$C_1$  und damit das Anfangsdipolmoment  $\mu_0$  wird reziprok aus dem Achsenabschnitt erhalten (Darstellung in SI-Einheiten):

$$C_1 = \left[ \frac{d(\Delta\phi)}{d\Theta} \right]_{\Theta=0} = \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \cdot n_{\max} \cdot \left[ 1 - \frac{27 \cdot \alpha \cdot n_{\max}^{3/2} \cdot \Theta^{3/2}}{2 \cdot (1 + 9 \cdot \alpha \cdot n_{\max}^{3/2} \cdot \Theta^{3/2})^2} \right]_{\Theta=0} = \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \cdot n_{\max} \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  bzw.  $C_2$  wird anschließend aus der Steigung entnommen.

$$C_2 = 9 \cdot \alpha \cdot n_{\max}^{3/2} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Im Topping-Plot (Abb. 4.27) wurde der lineare Bereich bis  $\sim 0.63$  ML ( $\Theta^{3/2}=0.5$ ) ausgewertet.

Für das Anfangsdipolmoment ergibt sich in Übereinstimmung mit der Auswertung nach der Helmholtzgleichung  $\mu_0=0.99$  D.

Als Polarisierbarkeit wurde

$$\alpha = 6.67 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

(in SI-Einheiten  $6.0 \cdot 10^{-40} \text{ F m}^2$ )

ermittelt. Die Polarisierbarkeit in gasförmigen Xenon beträgt zum Vergleich  $4 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  ( $3.5 \cdot 10^{-40} \text{ F m}^2$ ) [Con67].

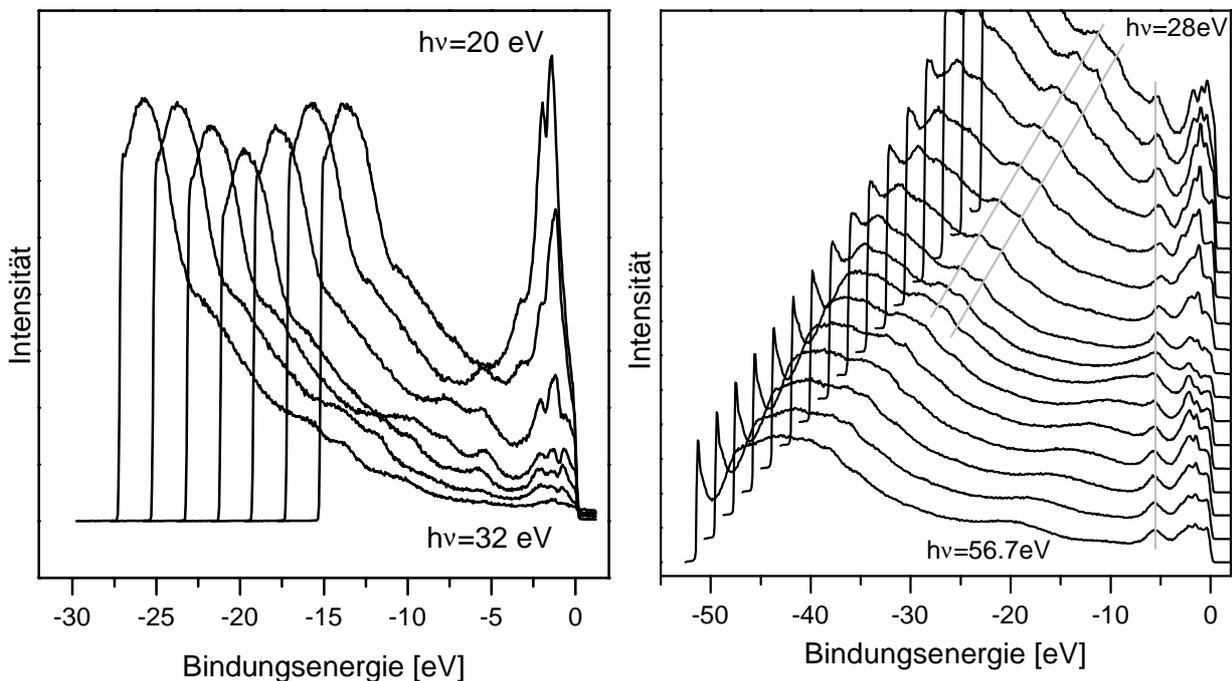
Die parabelförmige Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Bedeckung und damit natürlich die Abweichung von einer linearen Beziehung bei Bedeckungen größer als 0.5 ML im Topping-Plot zeigt an, daß die Beschreibung mit Punktdipolen und einer nichtkorrigierten Oberfläche für dieses System nicht ausreicht. Die ursprüngliche Topping-Analyse geht von einer triangularen Anordnung von Punktdipolen mit identischen Werten für Dipolmoment und Polarisierbarkeit aus. Weiterhin wird eine homogene Unterlage, also eine bedeckungsunabhängige, einheitliche Depolarisierung durch das Substrat vorausgesetzt. Es ist zu vermuten, daß diese Annahmen bereits für den Fall der (2x5)-Phase und erst recht für die UC-Phase nicht mehr gelten. In der (2x5)-Phase sind die Störungen gegenüber einer reinen (2x1)-Phase für lokal unterschiedliche Depolarisierungsfelder verantwortlich, in der UC-Phase werden unterschiedliche

Adsorptionsplätze eingenommen, die Polarisierbarkeit und Dipolmoment der einzelnen Xenonatome aufgrund der unterschiedlichen Metallelektronendichte beeinflussen. Christmann und Demuth [Chr82] fanden auf Ni(100) bei höherer Bedeckung ebenfalls eine Abweichung von einer linearen Beziehung, ebenso wie Palmberg [Pal71] auf Pd(100), der als Ursache für die Abweichung teilweise die vereinfachende Annahme von Punktdipolen sah.

## 4.4 UPS-Messungen

### 4.4.1 Reine Oberfläche

Die Photoionisationsquerschnitte für die Xe5p-Level sind sehr hoch im Bereich von 15-28 eV [Mar82]. Dies gilt auch für das Ru4d-Band. Das TGM2-Strahlrohr bei BESSY I lieferte für das niederenergetische Gitter (Gitter 3) höchste Photonenergien im Bereich von 22-26 eV. In diesem Bereich sind die Photonenergien höherer Ordnungen außerdem sehr gering. Die Gesamtauflösung (an der Fermikante gemessen) betrug ca. 140 meV, mit dem höherenergetischen Gitter 2 wurde bei Photonenergien um 35 eV eine Auflösung von ca. 200 meV erzielt. Gitter 1, das für noch höhere Energien geeignet ist, wurde für die UPS-Messungen nicht benötigt.



**Abbildung 4.28:** Spektren der reinen Ru(10-10)-Oberfläche bei unterschiedlichen Photonenergien

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Abb. 4.28 zeigt Spektren der reinen Oberfläche in zwei verschiedenen Energiebereichen, die durch das Gitter im Monochromator voreingestellt wurden. Im linken Teilbild (Gitter 3) wurde die Photonenenergie von 20 eV bis 32 eV in 2 eV-Schritten variiert, im rechten Teilbild (Gitter 2) von 28 eV bis 56.7 eV in 1.8 eV-Schritten. Die EDCs wurden unter Normalemission aufgenommen und im rechten Bild zur übersichtlichen Darstellung mit einem vertikalen Offset versehen. Zur Vermeidung von ungewünschten Analysatoreffekten (siehe weiter unten) wurde eine Vorspannung von -10 V an den Kristall angelegt. Neben der durch die hohe d-Zustandsdichte bedingten Intensität im Bereich von 1-4 eV zeigt das 4d-Band bereits ab einer Photonenenergie von 22 eV Emission in einem Bereich um 5 eV, der relevant für Messungen von adsorbatinduzierten Leveln ist. Die Zustände im Energiebereich zwischen 1-4 eV zeigen zwar ausgeprägte Intensitätsvariationen, aber kaum Dispersion bei den unterschiedlichen Photonenenergien. Auffallend ist ein Zustand, bestehend aus zwei Peaks, der auch bei Messungen an der Ru(0001)-Oberfläche bei konstanter kinetischer Energie von ca. 16.5 eV und 18 eV gefunden und als Endzustandseffekt gedeutet wurde [Lin86]. Weiter fanden die Autoren auf dieser Fläche bei einer Bindungsenergie von ca. 5.8 eV einen Zustand, der sowohl Volumen- als auch Oberflächenanteile besitzt. Auch auf Ru(10-10) ist ein Zustand bei  $\sim 5.8$  eV Bindungsenergie zu sehen (siehe auch [Rec97]), der mit zunehmender Photonenenergie intensiver wird. Dieser Zustand ist bereits bei kleineren Photonenenergien im linken Bild zu erkennen und im rechten Bild mit einer grauen Linie gekennzeichnet. Er zeigt geringfügige Dispersion in Abhängigkeit von der Photonenenergie und hat folglich einen Volumenanteil. Der Zustand mit konstanter kinetischer Energie ist bei der Darstellung des Valenzbandes durch Bindungsenergien als Doppelpeakstruktur zu erkennen, die mit zunehmender Photonenenergie zu höheren Bindungsenergien wandert. Im rechten Bild ist der Verlauf des Doppelpeaks in dem Bereich, in dem sich der Sekundärelektronenuntergrund nicht sehr verändert, mit zwei grauen Linien angedeutet.

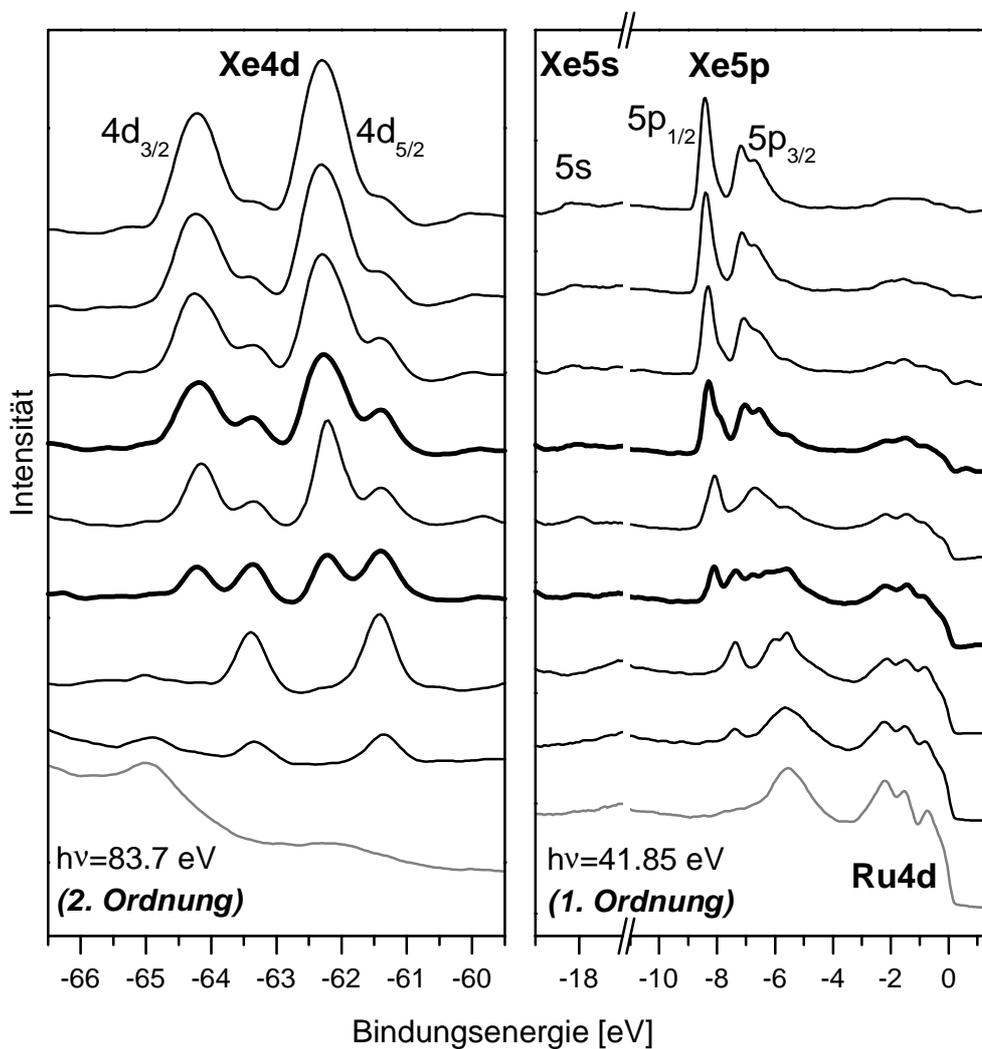
#### 4.4.2 Lagenweise Verschiebung der Xe4d- und 5p-Level

Abb. 4.29 zeigt eine Xe-Dosisserie für Dosen zwischen 1.83 L und 12.8 L und die (grau gezeichneten) Spektren der reinen Oberfläche mit nachfolgend erläuterten Eigenschaften. Um für das Adsorbat gleichzeitig die 4d-Rumpfniveaus, den 5s Level (der einen sehr geringen Photoionisationsquerschnitt besitzt) und die 5p Valenzzustände aufzunehmen, wurde eine Photonenenergie von 41.85 eV (mit Gitter 2) gewählt. Bei dieser Energie besitzt der TGM2-Monochromator einen hohen Photonenfluß in 2. Ordnung, so daß ausreichend Intensität bei 41.85 eV und 87.3 eV zur Verfügung stand.

Das im linken Teilbild gezeigte Xe4d-Dublett weist eine gut aufgelöste Spin-Bahnaufspaltung von 1.99 eV zwischen den  $4d_{3/2}$  (63.34 eV) und  $4d_{5/2}$ -Peaks (61.35 eV) auf, was auch bei XPS-Messungen auf Pt(110) von Trischberger et al. [Tri97a] gefunden wurde und dem Gasphasenwert ( $1.98 \pm 0.01$ ) eV [Gel74] von Xe entspricht. Im rechten Teilbild ist die Situation für den 5s- und

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

die 5p-Level dargestellt. Bei dieser hohen Photonenenergie ist allerdings der Ru-Volumenzustand [Rec97],[Lin86] bei einer Bindungsenergie von  $\sim 5.8$  eV sehr intensiv, so daß die  $5p_{3/2}$ -Komponente bei kleinen Bedeckungen nicht erkennbar ist. Der  $5p_{1/2}$ -Zustand liegt bei 7.3 eV, die Energien des bei höherer Bedeckung deutlich erkennbar aufgespaltenen  $5p_{3/2}$ -Peaks bei 6.0 und 5.6 eV. Letztere Energiewerte sind von der Bedeckung abhängig. In beiden Teilbildern sieht man die bekannte Verschiebung der Xe-Peaks zu höherer Bindungsenergie jeweils mit dem Beginn einer neuen Lage. Die Übergänge zwischen den einzelnen Lagen sind durch fette Graphen dargestellt. Bei den 4d-Zuständen beträgt die Verschiebung ca. 0.8 eV, bei den 5p-Levels ca. 0.7 eV.



**Abbildung 4.29:** *Lagenweise Verschiebung der Xe4d- und Xe5p-Level zu höherer Bindungsenergie*

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Im Spektrum der reinen Oberfläche im linken Teilbild ist bei einer Bindungsenergie von 65 eV Struktur zu sehen, die aber durch die Photoenergie in 1. Ordnung erzeugt wird, also bei 23.15 eV liegt. Durch Variation der Photonenenergie konnte festgestellt werden, daß dieser Peak (der sich bei anderen Photonenenergien als Doppelpeakstruktur zeigt) auf den Endzustandseffekt zurückzuführen ist. Wie auch bei [Lin86] beschrieben, ist dieser Peak empfindlich bezgl. Adsorbatbelegung, wie man im 2. Spektrum von unten sehen kann, bei dem die Bedeckung ca. 0.2 ML beträgt und die Struktur verschwunden ist.

#### 4.4.3 Peaksplitting $5p_{3/2}$

Eine weitere Dosisserie, die bei einer Photonenenergie von 20 eV aufgenommen wurde, zeigt Abb. 4.30. Bereits bei kleinen Bedeckungen ist eine Aufspaltung des  $5p_{3/2}$ -Zustands von ca. 170 meV vorhanden. In der Monolage ist die Aufspaltung mit ca. 550 meV deutlich zu sehen. Der  $5p_{1/2}$ -Zustand ist dagegen nicht aufgespalten, so daß hier nur eine Xe-Spezies vorliegt. Die Bedeckung in ML und die zugehörigen Zahlenwerte der Aufspaltung in meV (Angabe neben der Bedeckung in Klammern) wurden aus einem Least-Square-Fit mit drei Lorentzfunktionen erhalten. Die Monolagenbedeckung wurde über die Austrittsarbeit bestimmt.

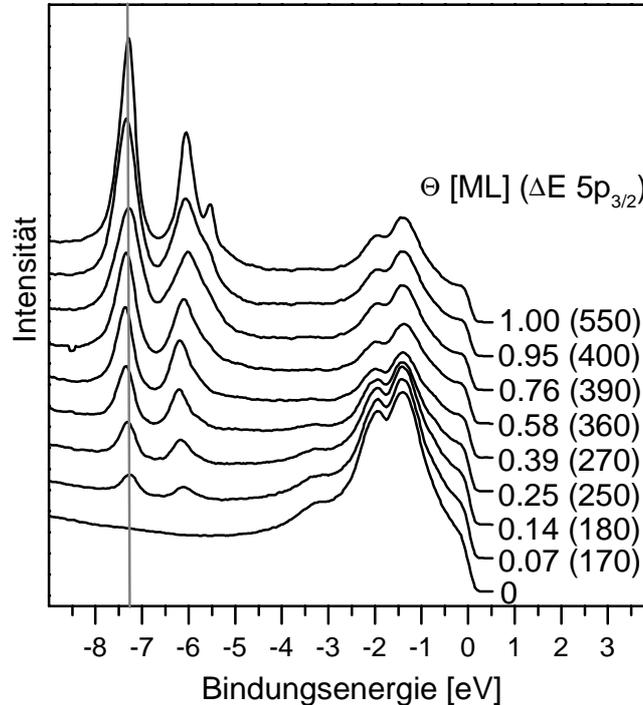


Abbildung 4.30: Aufspaltung des  $Xe5p_{3/2}$ -Peaks durch laterale Wechselwirkung

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Die Beobachtung, wonach der  $5p_{3/2}$ -Zustand auch bei kleinen Bedeckungen gegenüber dem  $5p_{1/2}$ -Zustand verbreitert ist, wurde auch auf der Ru(0001)-Oberfläche [Wan81], auf Pd [Küp79a], [Wan84b], Ni(100) [Chr82], W(110) [Opi83] u. a. gemacht. Im Gegensatz dazu wurde bei Xe/Ag(111) [Jab86] und Cu(110) [Mar82] erst bei höherer Bedeckung eine Aufspaltung gefunden. Es sind hier zwei Effekte zu unterscheiden: Einerseits die durch laterale Wechselwirkung der Xe-Orbitale bewirkte Aufspaltung bei höheren Bedeckungen [Hor78], andererseits eine mögliche (aber wesentlich geringere) Aufspaltung bereits bei niedrigen Bedeckungen, die allgemein durch den Einfluß des Substrats hervorgerufen wird, auf das die zwei beteiligten  $5p_{3/2}$ -Zustände unterschiedlich reagieren, da am  $\Gamma$ -Punkt der  $5p_{3/2}$  ( $m_j=3/2$ )-Zustand keine z-Komponente, der  $5p_{3/2}$  ( $m_j=1/2$ )-Zustand aber eine  $(2/3)z$ -Komponente besitzt. Henk und Feder [Hen94] zeigten allerdings, daß der Einfluß des Substrats auf die  $5p_{3/2}$ -Aufspaltung nur eine geringe Rolle spielt. Obwohl in unserem System mit LEED- oder TPD-Messungen keine Anzeichen für Inselbildung bei kleinen Bedeckungen zu finden sind, kann eine Bildung von Xe-Pärchen in [0001]-Richtung aufgrund schwacher attraktiver Wechselwirkungen senkrecht zu den Gräben nicht ausgeschlossen werden; dies könnte die Aufspaltung von 170 meV bei kleinen Bedeckungen bewirken.

Die Separation der beiden  $5p_{3/2}$ -Peaks nimmt bis zu einer Bedeckung von 0.95 ML stetig zu, dann steigert sie sich sehr in dem kleinen Bedeckungsintervall von 0.95 ML bis zur Monolage. Die bereits bei Bedeckungen von 0.58 ML erhebliche Aufspaltung von 390 meV ist konsistent mit unseren LEED-Beobachtungen, wonach sich durch schwache attraktive Wechselwirkung in c-Achsen-Richtung und einsetzende Repulsion in [1-210]-Richtung ab ca. 0.3 ML eine  $(3 \times 1)$ -Phase ausbildet. Die etwas schwächere Zunahme ab 0.58 ML bis 0.95 ML ist bis 0.76 ML darauf zurückzuführen, daß sich die Überlappung von den  $5p_{3/2}$ -Orbitalen senkrecht zu den Gräben beim Übergang von der  $(3 \times 1)$ - in die  $(2 \times 5)$ -Phase nicht ändert und die Xe-Atome bei dieser Bedeckung einen Abstand von 5.41 Å in [1-210]-Richtung haben, was nur einen geringen Beitrag zum Überlapp der Orbitale leisten kann. Andererseits ist die Besetzung äquivalenter Plätze nach 0.78 ML nicht mehr möglich, es bildet sich eine mit der Unterlage in [1-210]-Richtung inkommensurable Phase, und die Orbitale überlappen mehr in dieser Richtung. Die starke Zunahme um ~60 meV in der Aufspaltung von 0.95 ML bis 1.0 ML hängt mit der annähernd exponentiellen Zunahme des Überlappungsintegrals zusammen und spiegelt die Abstandsänderung von ca. 4.38 Å auf 4.16 Å wider.

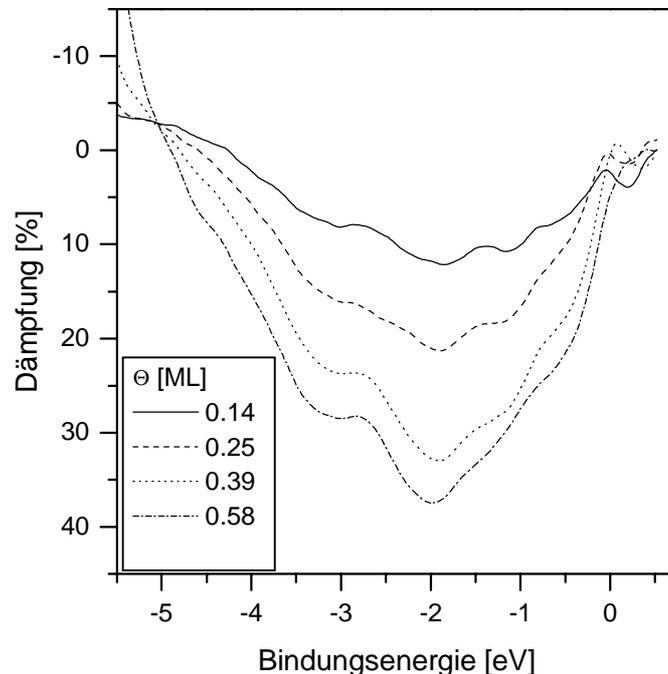
Die Spin-Bahn-Aufspaltung in den Valenzzuständen des adsorbierten Xenons ist wegen der Aufhebung der Entartung durch die laterale Wechselwirkung der 5p-Level nicht direkt vergleichbar mit Ergebnissen aus Messungen in der Gasphase, die eine Aufspaltung von 1.31 eV zwischen  $5p_{1/2}$ - und  $5p_{3/2}$ -Level ergeben [Tur70]. Im Limit kleiner Bedeckungen sollte sich aber der Gasphasenwert ergeben. Die Bindungsenergien für den  $5p_{1/2}$ -,  $5p_{3/2}(m_j=1/2)$  und den  $5p_{3/2}(m_j=3/2)$ -Zustand liegen für 0.07 ML bei 7.31, 6.12 und 5.95 eV. Das Zentrum des  $5p_{3/2}$ -Zustands liegt bei gleicher Gewichtung dieser Zustände bei 6.04 eV. Daraus ergibt sich eine Spin-

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Bahn-Aufspaltung von 1.28 eV mit einem Fehler von ca. 0.2 eV, bedingt durch die Ungenauigkeit beim Fit der bei dieser Bedeckung geringen und schlecht separierbaren  $5p_{3/2}$ -Intensitäten.

##### 4.4.4 Veränderungen im d-Band

Die Veränderungen im Ru4d-Band bei unterschiedlicher Xe-Bedeckung äußern sich im wesentlichen durch eine Dämpfung aller Zustände. In Abb. 4.31 sind von  $\Theta=0.14$  bis  $\Theta=0.58$  ML "Differenz"-Spektren zu Abb. 4.30 gezeigt, die auf folgende Weise gewonnen wurden: Die Spektren mit Xe-Bedeckung wurden durch das Spektrum der reinen Oberfläche dividiert. Anschließend wurde die Zahl 1 subtrahiert und das entstandene Spektrum mit 100 multipliziert. Dadurch erhält man die Dämpfung der Intensität relativ zur reinen Oberfläche in Prozent (50% Dämpfung entspricht der Hälfte der Intensität vom Spektrum der reinen Oberfläche). Deutlich ist eine Dämpfung der Ru4d-Emission im Energiebereich von 1 eV bis 4.5 eV bei wachsender Xe-Bedeckung zu sehen. Die Erhöhung der Intensität (ausgedrückt durch negative Dämpfung) zwischen 4.5 und 5.5 eV Bindungsenergie ist durch den  $5p_{3/2}$ -Ausläufer des Xenons verursacht. Bis auf geringe Struktur an der Fermikante, die jedoch durch das Rauschen bei niedriger Intensität verursacht wird, sind keine Energiebereiche mit selektiver Dämpfung zu erkennen.



**Abbildung 4.31:** Dämpfung der Intensität im Ru4d-Band bei unterschiedlicher Xe-Bedeckung

Im Gegensatz dazu wurde bei Palladium auf den drei niedrigindizierten Oberflächen [Wan84b], [Wan84a], [Gum89] eine starke Abschwächung der Intensität an der Fermikante und - abhängig von der Oberfläche - Intensitätserhöhung im Bereich von 0.9 eV bis 2.2 eV gefunden und einer teilweisen Besetzung des 6s-Zustands im Xenon zugeordnet. Dort konnten also zweifelsfrei chemische Beiträge zur Bindung festgestellt werden.

#### 4.4.5 Bindungsenergie 5p<sub>1/2</sub>

Die Bindungsenergie des 5p<sub>1/2</sub>-Levels ist bei den verschiedenen Bedeckungen im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant und beträgt 7.30 ( $\pm 0.05$ ) eV. Untersuchungen, die die Lage des Xe5p<sub>1/2</sub>-Levels auf verschiedenen Metalloberflächen betreffen [Küp79a], haben in vielen Fällen ergeben, daß die Summe aus Austrittsarbeit der reinen Oberfläche und 5p<sub>1/2</sub>-Bindungsenergie (bezüglich der Fermikante  $E_F$ ) eine Konstante ergeben. Diese Erkenntnis führte Wandelt zu der Entwicklung der sogenannten PAX-Methode (Photoemission of Adsorbed Xenon) [Wan84a]. Aufgrund des großen Durchmessers des Xe-Atoms und der schwachen Wechselwirkung mit dem Substrat kann es als von der Oberfläche entfernt betrachtet werden; die Bindungsenergie ist an das Vakuumniveau gepint. Folglich skalieren die bezüglich  $E_F$  gemessenen Bindungsenergien  $E_B^F$  mit der Austrittsarbeit der reinen Oberfläche. Eine Verfeinerung des Modells sieht einen zusätzlichen Term vor, der die Stärke  $f$  der Wechselwirkung der Elektronen beim Durchgang durch die Oberflächendipolschicht  $D$  berücksichtigt. Dieser Term ist aber nur für stärker gebundene oder nahe an der Oberfläche liegende Adsorbate relevant; für Xe als typisches, schwach gebundenes Physisorbat kann eine Adsorption außerhalb der Dipolschicht ( $f=0$ ) angenommen werden. Weitergehende Annahmen, wonach ein Xe-Atom nicht die gemittelte Austrittsarbeit der reinen Oberfläche  $\phi_c$ , wie sie durch integrierende Messungen gefunden wird, sondern die lokale, am Adsorptionsplatz des Xenons herrschende Austrittsarbeit ( $\phi_c + \Delta\phi^{loc}$ ) spürt, wurden unter anderem durch Messungen an gestuften Oberflächen verifiziert. So wurde beispielsweise die Stufendichte auf einkristallinen Oberflächen bei Xenon-Adsorption auf einer gestuften und gekinkten Ru(0001)-Oberfläche von Wandelt et al. [Wan81] bestimmt. Der Anteil der an Stufenkanten adsorbierten Xe-Atome konnte relativ zu den auf den Terrassenplätzen befindlichen durch den Vergleich der Intensitäten der bei unterschiedlichen Bindungsenergien liegenden Xe5p-Level ermittelt werden. Insgesamt spiegelt sich eine Position mit hoher, lokaler Austrittsarbeit daher in einer niedrigeren Bindungsenergie der Xe-Level bezüglich der Fermikante wider.

Es existiert jedoch noch eine weitere Ursache für eine Verschiebung der Xe-Level, die extraatomare Relaxation. Die Abschirmung des Photoionisationsloches durch das Metallelektronengas hängt von den dielektrischen Eigenschaften des Substrats und der Entfernung des Lochs von der Oberfläche ab, kann aber auch durch polarisierbare, benachbarte Adsorbate stattfinden. Bei kleinen Entfernungen von der Oberfläche kann man üblicherweise das

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Bildladungsmodell zur Beschreibung der Energieverschiebung durch die extraatomare Relaxationsenergie  $E_{\text{Rel}}$  verwenden:

$$E_{\text{Rel}} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{4 \cdot z_0} \quad (\text{Gl. 4.11})$$

( $e$ =Elementarladung,  $z_0$ =Abstand zur Spiegelebene,  $\epsilon_0$ =Dielektrizitätskonstante im Vakuum)

Als physikalische Konstante geht in dieses Modell die Bindungsenergie  $E_B^V$  des  $\text{Xe}5p_{1/2}$ -Zustands in der Gasphase ein, die 13.4 eV beträgt. Bezüglich dieses Niveaus summieren sich die oben angeführten Beiträge wie folgt:

$$E_B^V = E_B^F - f \cdot D + (\phi_c + \Delta\phi^{\text{loc}}) + E_{\text{Rel}} \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Messungen auf diversen metallischen Substraten ergaben, daß der Term  $E_B^{F+\phi_c}$ , der die Bindungsenergie des adsorbierten Xe bezüglich dem Vakuumniveau repräsentiert, nahezu konstant 12.3 eV beträgt, so daß Wandelt et al. gegenüber dem Gasphasenwert eine - allen Metalloberflächen gemeinsame - Relaxationsverschiebung von  $E_{\text{Rel}} \sim 1.1$  eV bei winkelintegrierenden Messungen annahmen. Für winkelaufgelöste Messungen am  $\Gamma$ -Punkt, die über einen wesentlich kleineren Ausschnitt der Oberflächenbrillouinzone mitteln (und damit für 5p-Level eine niedrige Bindungsenergie  $E_B^F$  ergeben), sollte nach dem PAX-Modell ein Wert von  $E_B^{F+\phi_c} \sim 11.8$  eV resultieren. Diese beiden Zahlenwerte beherbergen aber einen Konflikt, da im Limit kleinster Bedeckungen keine Bandstruktur existiert. Die Zahlenwerte für  $E_B^{F+\phi_c}$  sollten für diesen Fall im Rahmen des PAX-Modells für winkelaufgelöste und winkelintegrierende Messungen eigentlich identisch sein.

Für Xe auf Ru(10-10) ergibt sich als Bindungsenergie bezüglich des Vakuumniveaus am  $\Gamma$ -Punkt ein Wert von  $(E_B^F=7.3 \text{ eV}) + (\phi_c=5.3 \text{ eV})=12.6 \text{ eV}$ , der etwas größer als bei anderen untersuchten Oberflächen ist. Für die größere Bindungsenergie des  $5p_{1/2}$ -Peaks kommen zwei Ursachen in Frage, deren Anteil mit UPS-Messungen prinzipiell nicht geklärt werden kann:

Die erste Möglichkeit bezieht sich auf das oben genannte PAX-Modell. Die höhere Bindungsenergie ist danach im Anfangszustand zu suchen, d. h. unter Berücksichtigung des lokalen Potentials. Betrachtet man die lokale Austrittsarbeit auf einer relativ offenen Oberfläche, so führt der erhöhte „Spill-Out“ der Elektronen in Grabenpositionen dort zu einer lokal höheren Austrittsarbeit als auf den On-Top-Positionen, also zu kleiner Bindungsenergie bezüglich der Fermikante. Dieser Effekt würde also umgekehrt bei einer höheren Xe5p-Bindungsenergie Adsorption auf On Top-Plätzen nahelegen.

Die zweite Erklärung beruht darauf, die Relaxationsenergie als nicht konstant anzunehmen und das Bildladungsmodell mit entsprechenden Loch-Abschirmungseigenschaften anzuwenden. Die Differenz in der Bindungsenergie von Xe5p<sub>1/2</sub> in der Gasphase (13.4 eV) und auf Ru(10-10) (12.6 eV) entspricht einer Relaxationsenergie von 0.8 eV. Auf den anderen Oberflächen wurde dagegen

ein größerer Wert für die Relaxationsenergie von 1.1 eV bei winkelintegrierenden Messungen und bis zu 1.6 eV bei winkelauflösenden Messungen gefunden. Da die Xe-Bindungsenergie auch bei kleinsten Bedeckungen konstant 7.3 eV beträgt, kann die Abschirmung des Lochs durch benachbarte Xe-Atome keine große Rolle spielen. Das könnte so gedeutet werden, daß das Metallelektronengas der Ru(10-10)-Oberfläche eine Photoionisation des Xe-Atoms schlecht abschirmt, weil es weit von der Spiegelebene (siehe auch Diskussionsteil) entfernt ist.

Beide Möglichkeiten weisen also auf einen großen Xe-Abstand von der Oberfläche hin.

#### 4.4.6 Bandstruktur

Für die Messungen der Xe-Bandstruktur mußte ein Kompromiß zwischen Photonenfluß, Photonenenergie, Meßzeit und der abzubildenden Bereiche der Brillouinzone der Xenonschicht gefunden werden. Weil bei Photonenenergien  $> 26$  eV der Ru-Volumenzustand die Entfaltung der Xe5p-Level empfindlich beeinflusste und andererseits ein möglichst großer Impulsbereich für eine genaue Bestimmung der SBZ (Surface Brillouin Zone) erfaßt werden sollte, wurden die Spektren für die Messungen der Bandstruktur mit 22 eV aufgenommen. Mit dieser Energie wurde außerdem ein hoher Photonenfluß und damit kurze Meßzeiten (ca. 17 Minuten/Winkelserie) erzielt. Bei längerer Meßdauer veränderte sich nämlich die Beschaffenheit der Xe-Schicht durch Restgasadsorption, was sich durch Verbreiterung der 5p-Peaks, Abnahme der Bandbreite in der Dispersion und unscharfe Reflexe im LEED-Bild nach der Messung zeigte. Dies machte sich besonders im Submonolagenbereich bemerkbar. Ideal für noch kürzere Meßzeiten wären Messungen bei 20 eV Photonenenergie gewesen. Bei dieser Energie ist außerdem die Intensität des Ru-Zustands bei 5.8 eV sehr gering, und der Endzustandseffekt wirkt sich für die Entfaltung der Xe5p-Level nicht aus, da er bei  $h\nu=20$  eV im Bereich um 2-4 eV Bindungsenergie liegt. Diese Photonenenergie konnte jedoch nicht verwendet werden, da der Analysator Mängel aufwies. Dies zeigte sich derart, daß die Einsatzschwelle der Sekundärelektronen sehr flach verlief und sich über einen Bereich von ca. 5 eV erstreckte, so daß der Xe5p<sub>1/2</sub> Level bereits im Bereich dieser verfälschten Sekundärelektronenflanke lag.

Ausreichend geordnete LEED-Phasen im Submonolagenbereich konnten an der ADES400-Kammer am TGM2 nicht erzeugt werden. Einerseits wurde dort während des Strahlbetriebs die LEED-Optik durch Magnetfelder beeinflusst, so daß die Intensität der Spots relativ gering war und Verzerrungen in der Abbildung auftraten, die nur zum Teil durch das Anlegen eines weiteren, äußeren Magnetfelds mittels einer Spule ausgeglichen werden konnten. Besonders die geringe Intensität der Xe-induzierten LEED-Spots wurde dadurch noch weiter reduziert. Die Intensität konnte durch Anlegen eines negativen Potentials (bis -100 V) an den Kristall etwas gesteigert werden. Jedoch waren LEED-Messungen zum Ordnungsgrad der Xenonschicht nur im Bereich der komprimierten Phase aussagekräftig. Es ist denkbar und aufgrund der Laborerfahrungen wahrscheinlich, daß auch der Restgasdruck mit  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar zu hoch war, so daß die bezüglich

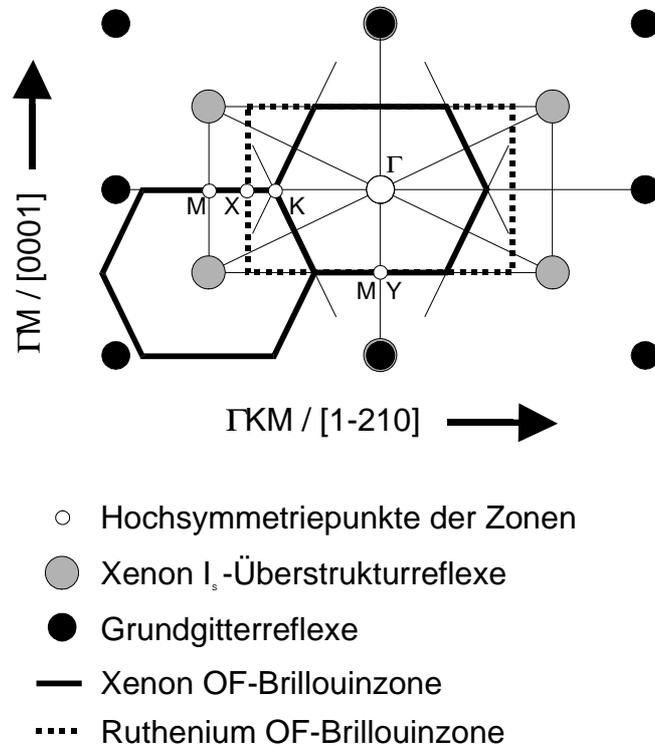
#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Kontamination aus dem Restgas sehr empfindlichen Xe-Submonolagenphasen ((3x1)- und (2x5)-Struktur) nicht eingestellt werden konnten. Als Hilfsmittel zur simultanen Bestimmung der Bedeckung während der Dosierung konnten ausschließlich Austrittsarbeitsmessungen verwendet werden. Diese Messungen wurden bei geöffnetem Beamlineventil und Xe-Drücken bis zu  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar durchgeführt. Wie bei den Labormessungen wurde eine digitale Regelung zum Nachführen der Energie des Analysators verwendet (Kap. 3.3). Ein ähnlich großes Signal/Rauschverhältnis wie im Labor konnte an der TGM2-Apparatur aufgrund zahlreicher Störquellen nicht erzielt werden.

Aus Labormessungen ist bekannt, daß bereits kurz nach dem Erreichen des Austrittsarbeitsminimums eine Schulter an der höherenergetischen Flanke in den UPS-Spektren sichtbar wurde, im LEED-Bild Spots der zweiten Lage auftauchten und die TPD-Spektren eine Schulter zeigten, die das beginnende Wachstum der zweiten Lage anzeigten. In den Messungen von Mariani, Horn und Bradshaw [Mar82] von Xe/Cu(110) wurde der Übergang von einer kommensurablen  $c(2 \times 2)$  in eine inkommensurable Phase mit UPS untersucht und dabei Umklappprozesse detektiert, die auch auf Pd(100) [Sch79] und auf Al(111) [Man88] beobachtet wurden. Diese äußern sich wie in LEED dadurch, daß durch Mehrfachstreuung die  $k_{\parallel}$ -Erhaltung aufgehoben wird und in den Spektren bei bestimmten Energien Intensität aus verschiedenen Punkten der SBZ inkohärent addiert wird, die bei Xe/Cu(110) an der hochenergetischen Flanke der 5p-Emissionen als gaußförmige Strukturen zu erkennen waren. Um solche Effekte auch im Falle des Xe/Ru-Systems zu detektieren, wurde ein Fitprogramm nach dem bekannten Marquardt-Levenberg-Algorithmus konzipiert, das neben den Lorentzfunktionen für die 5p-Level auch zusätzlich gaußförmige Kurven verarbeiten konnte. Eine einfache, additive Überlagerung beider Kurvenformen (also keine Voigt-Funktionen) zum Fitten der drei 5p-Level wurde vorgesehen, jedoch führte die Anwendung dieser Formen (u. a. auch durch Struktur im Untergrund durch einen Zustand des Rutheniums bei 5.8 eV) zu Instabilitäten im Fitverfahren, so daß für alle 5p-Level Lorentzfunktionen verwendet wurden, die die Spektren ausreichend genau approximierten. Im Rahmen des Fitprozesses konnten keine Zusatzemissionen für die uniaxiale kommensurable Monolagenstruktur verifiziert werden, so daß derartige Effekte bei der weiteren Auswertung nicht in Betracht gezogen wurden. Teilweise wurden auch Oberflächendefekte [Cas88] und lokale Störungen in der Adsorbatschicht [Man85] für das Auftreten dieser Effekte erörtert. Bei Messungen der quasihexagonalen, inkommensurablen Xe-Phase auf der wasserstoffvorbelegten Ni(110)-Oberfläche wurden derartige Effekte ebenfalls nicht beobachtet [Tri97b].

Bis auf den schwach dispergierenden Ru-Zustand im Bereich der Xe5p<sub>3/2</sub>-Level, der bei 20-24 eV Photonenenergie jedoch keine allzu hohe Intensität zeigte, wurde die Entfaltung der Xe-Peaks also nicht durch derartige Umklappprozesse erschwert. Das Erscheinen von Peaks bei ca 700 meV

höherer Bindungsenergie ist also ausschließlich auf das beginnende Wachstum der zweiten Lage und nicht auf Prozesse im Monolagenbereich zurückzuführen.



**Abbildung 4.32:** Oberflächenbrillouinzone für Ru(10-10) (gestricheltes Rechteck) und die Xe-Monolage (quasihexagonale "Wabenstruktur")

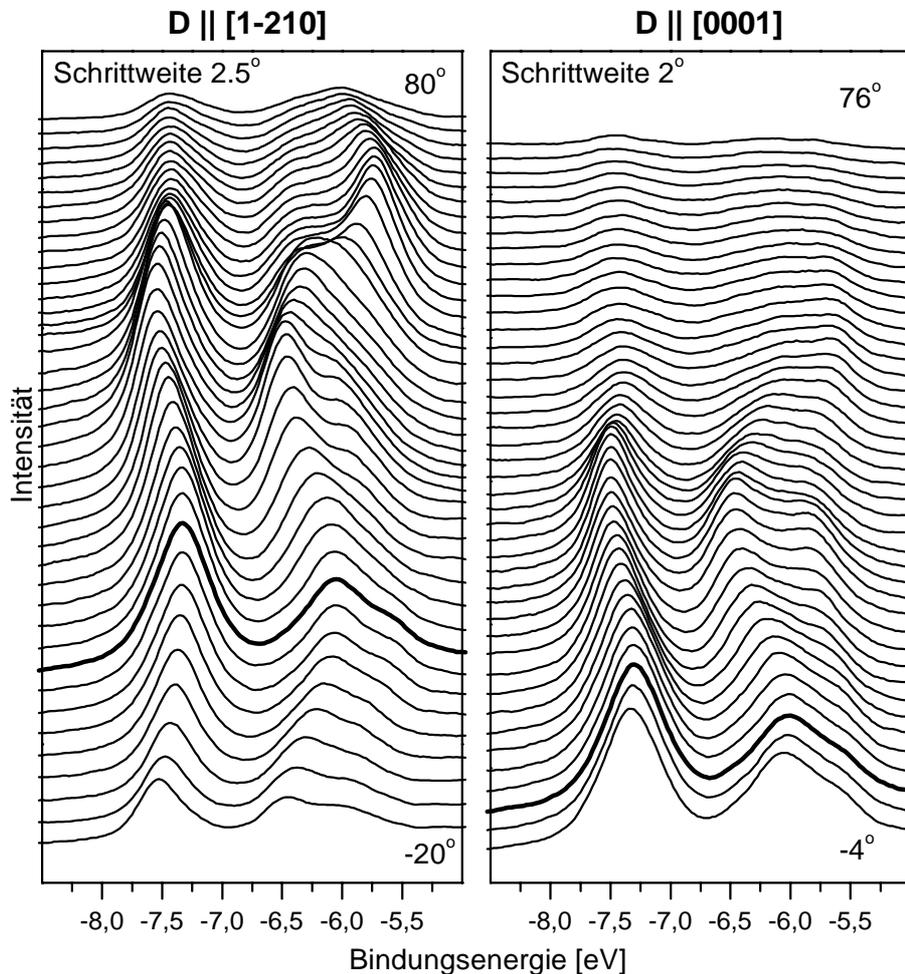
Abb. 4.32 zeigt die rechteckige Oberflächenbrillouinzone für die reine Oberfläche (gepunktet) und die quasihexagonale für die Xenonschichten zusammen mit den Hochsymmetriepunkten der Zonen und den LEED-Spots für die Monolage (ohne Doppelstreureflexe). Die Kennzeichnung der Hochsymmetriepunkte mit einem Querstrich, wie es für Oberflächenbrillouinzone üblich ist, wurde aus technischen Gründen weggelassen.

### Bandstruktur 0.95 ML

Abb. 4.33 zeigt zwei Serien von ARUPS-Spektren für eine verdünnte Xe-Schicht ( $\Theta=0.95$  ML) in den jeweiligen Kristallhauptachsenrichtungen  $[1-210]$  und  $[0001]$ , aufgenommen bei einer Photonenenergie von 24 eV in XZ-Mischpolarisation (Winkel zwischen Probe $[1-210]$ -Richtung- und einfallendem Licht= $45^\circ$ ) bei 30 K. Die Photonenenergie wurde so gewählt, um möglichst hohe Auflösung bei kurzen Meßzeiten zu erreichen. Die Einstellung der Bedeckung wurde mit einer kontinuierlichen Messung der Austrittsarbeit bei geöffneter Beamline und konstantem Xe-

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Druck ( $1 \cdot 10^{-7}$  mbar) durchgeführt und über das Flächenverhältnis der Xe5p<sub>1/2</sub>-Peaks am  $\Gamma$ -Punkt bezüglich der Monolage verifiziert.

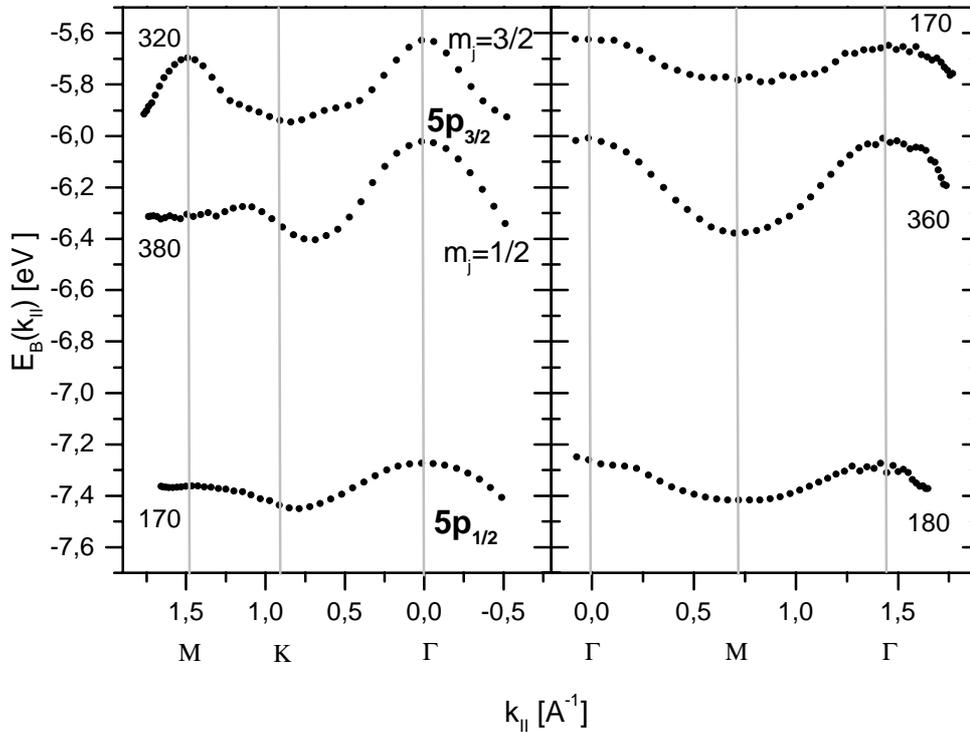


**Abbildung 4.33:** ARUPS-Spektren für eine Bedeckung von 0.95 ML,  $h\nu=24$  eV

Im Energiebereich zwischen 7.5 eV und 5.5 eV sind 3 Peaks zu sehen, die Emission aus den Xe-5p-Orbitalen entsprechen. Der Emissionswinkel wurde im linken Teilbild von  $-20^\circ$  bis  $+80^\circ$  in  $2.5^\circ$ -Schritten verändert, im rechten von  $-4^\circ$  bis  $76^\circ$  in  $2^\circ$ -Schritten. Die beiden Spektren, die Normalemission der Elektronen entsprechen, sind fett gezeichnet. In beiden Spektrenserien ist eine Variation der Bindungsenergie der einzelnen Zustände mit dem Emissionswinkel festzustellen, d. h. die Ausbildung einer Bandstruktur. Die Spektren wurden mit 3 Lorentzkurven durch ein Fitprogramm mit guter Übereinstimmung approximiert. Die Lorentzbreite der beiden  $m_j=1/2$ -Peaks beträgt  $\sim 500$  meV, die des  $m_j=3/2$ -Peaks etwa 600 meV. Die LEED-Daten zeigen,

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

daß eine in [1-210]-Richtung uniaxial kommensurable Phase bei dieser Bedeckung vorliegt. Die (2x5)-Phase existiert nur bis zu einer Bedeckung von 0.92 ML.



**Abbildung 4.34:** Bandstruktur zu den Spektren aus Abb. 4.33. Links:  $\Gamma$ KM-Richtung, rechts  $\Gamma$ M-Richtung

In Anlehnung an Horn et al. [Hor78] wurde die energetische Reihenfolge der Xe-Level auch für das System Xe/Ru(10-10) übernommen und als Grundlage für die Symmetriebetrachtungen der Bandstruktur eine quasihexagonale SBZ, wie in Abb. 4.32 für die Monolage skizziert, angenommen. Die Bandstruktur für beide Richtungen ist in Abb. 4.34 dargestellt. Die Zahlen bei den jeweiligen Bändern geben die Bandbreite an. In der  $\Gamma$ M-Richtung (parallel zur c-Achse, Abb. 4.34 rechts) sieht man die Symmetrie der Bandstruktur um den M-Punkt bei  $0.733 \text{ \AA}^{-1}$ , der mit dem Y-Punkt der Ru(10-10)-SBZ zusammenfällt. Dies spiegelt die aufgrund der LEED-Daten erwartete Koinzidenz der  $\Gamma$ -Punkte der Xenonschicht mit denen des Substrats wider. In der  $\Gamma$ KM-Richtung sind die Bandbreiten vor allem beim Xe $5p_{3/2}$  ( $m_j=3/2$ )-Zustand etwas größer, was den größeren Überlapp dieser Valenz in [1-210]-Richtung anzeigt. Der K-Punkt liegt bei  $0.905 \text{ \AA}^{-1}$ . Der aus der  $\Gamma$ KM-Bandstruktur am Zonenrand M zu  $1.46 \text{ \AA}^{-1}$  ermittelte Impuls weicht

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

geringfügig von den aus LEED Daten bei gleicher Bedeckung ermittelten  $1.43 \text{ \AA}^{-1}$  ab, der Fehler in der Bestimmung des Zonenrandes ist jedoch in der Größenordnung dieser Abweichung. Der Abstand zweier nächster Nachbarn in [1-210]-Richtung beträgt bei einer Bedeckung von 0.95 ML nur  $4.38 \text{ \AA}$ . Daraus resultiert ein Abstand von  $4.80 \text{ \AA}$  zu den nächsten Xe-Atomen in den benachbarten Reihen und ein demzufolge geringerer Überlapp in [0001]- bzw.  $\Gamma\text{M}$ -Richtung.

Auffällig ist, daß die Energie an den Symmetriepunkten M in den beiden Richtungen nicht exakt gleich ist. Am deutlichsten ist die Differenz am  $5p_{3/2}(m_j=3/2)$ -Level zu sehen, wo sie ca. 90 meV beträgt. Dies ist kein Effekt, der auf eine Fehlorientierung des Kristalls zurückzuführen ist, denn die Symmetrie um den M-Punkt in der  $\Gamma\text{M}$ -Richtung und das Erreichen der gleichen Energie an den  $\Gamma$ -Punkten der ersten und zweiten Brillouinzone ( $1.467 \text{ \AA}^{-1}$ ) sind evident. Der Kristall wurde vor Beginn des Strahlbetriebs mit LEED auf  $\pm 2^\circ$  genau justiert, während der Strahlzeit war an der TGM2-Apparatur (bedingt durch Magnetfelder) nur ein intensitätsschwaches, rotiertes LEED-Bild erkennbar. Es ist unklar, woher diese Differenz der Energien am M-Punkt stammt. Da die Reproduzierbarkeit dieser Phase mit einer Genauigkeit von 0.01 ML (entsprechend einer Xe-Xe-Abstandsänderung von  $0.05 \text{ \AA}$ ) unter den gegebenen Bedingungen schwierig war, wurden die Messungen in  $\Gamma\text{M}$  und  $\Gamma\text{KM}$ -Richtung unmittelbar hintereinander an der gleichen Schicht durchgeführt (Meßdauer insgesamt 34 Minuten). Es ist denkbar, daß sich in dieser Zeit die Lage etwas veränderte. Möglicherweise spielen auch geschwindigkeitsabhängige Kräfte durch ein Magnetfeld in der Kammer eine Rolle, allerdings gibt es für die ADES400-Kammer am TGM2 keine ähnlichlautenden Erfahrungen anderer Gruppen.

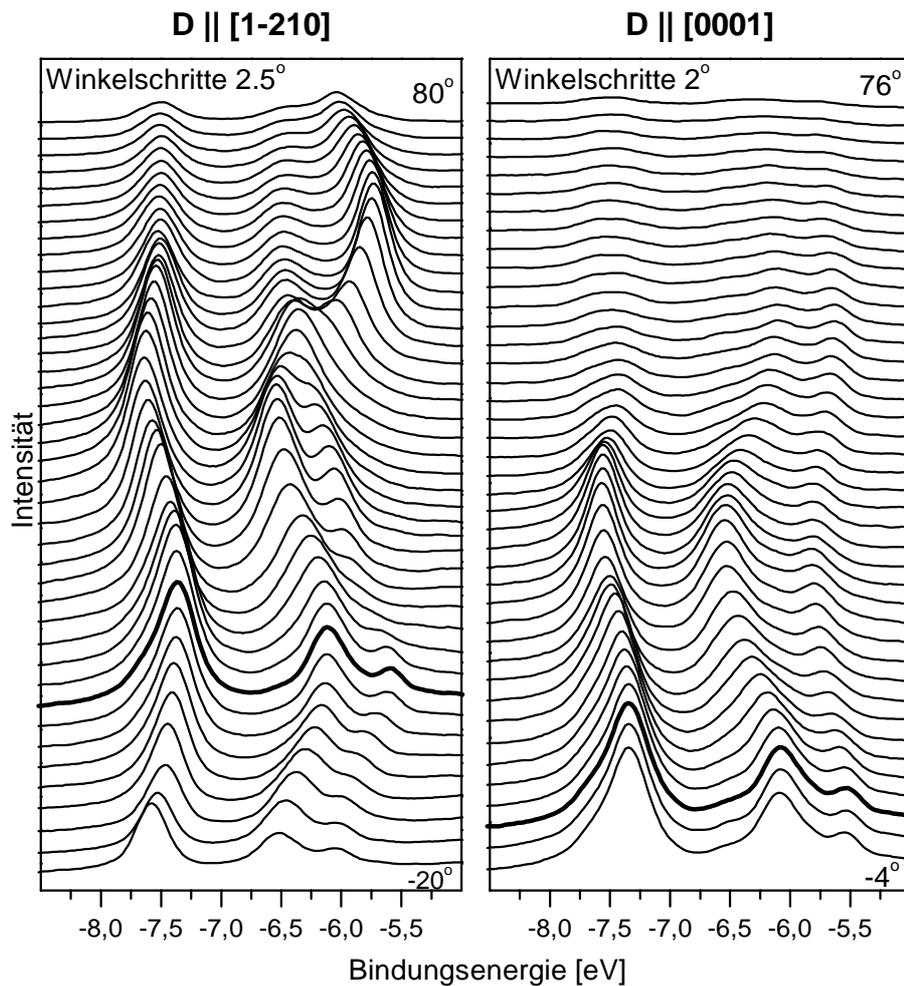
Die Bindungsenergie der drei Zustände ist nicht wie bei den Linear Rigorous Cellular (LRC)-Rechnungen von Hermann [Her80] und den Tight Binding (TB)-Rechnungen von Kambe [Kam81] für eine hexagonale Schicht am K-Punkt, sondern bei einem etwas kleineren Impuls am höchsten.

#### Bandstruktur 1 ML

Abb. 4.35 zeigt die Spektren der Xe-Monolage. Sie sehen auf den ersten Blick ähnlich aus wie für die relaxierte Lage, jedoch zeigen sich bei näherem Hinsehen bedeutende Unterschiede. Die Peaks sind schärfer als in der relaxierten Lage. Diese verminderte Inhomogenitätsverbreiterung ist eine Folge der besseren Ordnung in der Monolage, die auch in LEED beobachtet wurde. Die Monolagenüberstrukturreflexe zeigen eine weniger ausgeprägte Elongation in [0001]-Richtung, weil die „Verzahnung“ zwischen den Reihen größer ist. Die Peakbreite aller Level beträgt am  $\Gamma$ -Punkt ca. 350 meV und vergrößert sich für den  $5p_{3/2}(m_j=3/2)$ -Zustand in der Umgebung des K-Punktes. Weiter sieht man wie bereits in der Dosisserie aus Abb. 4.30 die größere Aufspaltung des  $5p_{3/2}$ -Peaks, die aus dem verminderten Abstand der Xe-Atome in [1-210]-Richtung und demzufolge größerer Wechselwirkung des  $5p_{3/2}$ -Level herrührt. Aus den LEED-Daten wissen wir,

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

daß der Übergang von den oben gezeigten Spektren der relaxierten Schicht zur Monolage mit einer Verminderung des Xe-Xe-Abstands in [1-210]-Richtung von 4.38 Å auf 4.16 Å einhergeht, während die Wechselwirkung zu den Xe-Atomen in benachbarten Reihen durch die geringe Abnahme des Abstands von 4.80 Å auf 4.76 Å keinen großen Einfluß haben sollte. Eine interessante Beobachtung ist die energetische Lage der beiden  $5p_{3/2}$ -Level bei einem Winkel von  $35^\circ$ . Hier konnten die beiden Zustände von dem Fitprogramm nicht eindeutig zugeordnet werden, da sie direkt übereinander liegen.



**Abbildung 4.35:** ARUPS-Spektren der Monolage,  $h\nu=24$  eV

Die Bandstruktur (Abb. 4.36) zeigt für alle Level größere Bandbreiten in beiden Richtungen, wobei die Situation für den  $5p_{3/2}(m_j=3/2)$ -Zustand besonders augenfällig ist. In [1-210]-Richtung

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

ist die Bandbreite 750 meV, in [0001]-Richtung dagegen nur 280 meV. Dies reflektiert die hohe Anisotropie der Oberfläche bzw. die unterschiedlichen Xe-Xe-Abstände in den beiden Richtungen. Man sieht (wie schon in den Spektren) deutlich, daß sich die beiden  $5p_{3/2}$ -Zustände in  $\Gamma$ KM-Richtung bei ungefähr  $1 \text{ \AA}^{-1}$  sehr nahe kommen. Der K-Punkt liegt bei  $0.933 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Lage des Zonenrandes M in  $\Gamma$ KM-Richtung ist bei  $1.505 \text{ \AA}^{-1}$  und entspricht dem aus LEED-Daten bekannten Xe-Xe-Abstand von ca.  $4.16 \text{ \AA}$  in [1-210]-Richtung. Auch bei der Xe-Monolage fällt der M-Punkt in  $\Gamma$ M-Richtung mit dem Y-Punkt der Ru(10-10)-SBZ zusammen. Allerdings treffen sich auch hier die Energien am M-Punkt in den verschiedenen Richtungen nicht; sie differieren bis zu ca. 100 meV. Die Bindungsenergie ist wie bei der relaxierten Schicht nicht bei K, sondern bei einem kleineren Impuls am größten.

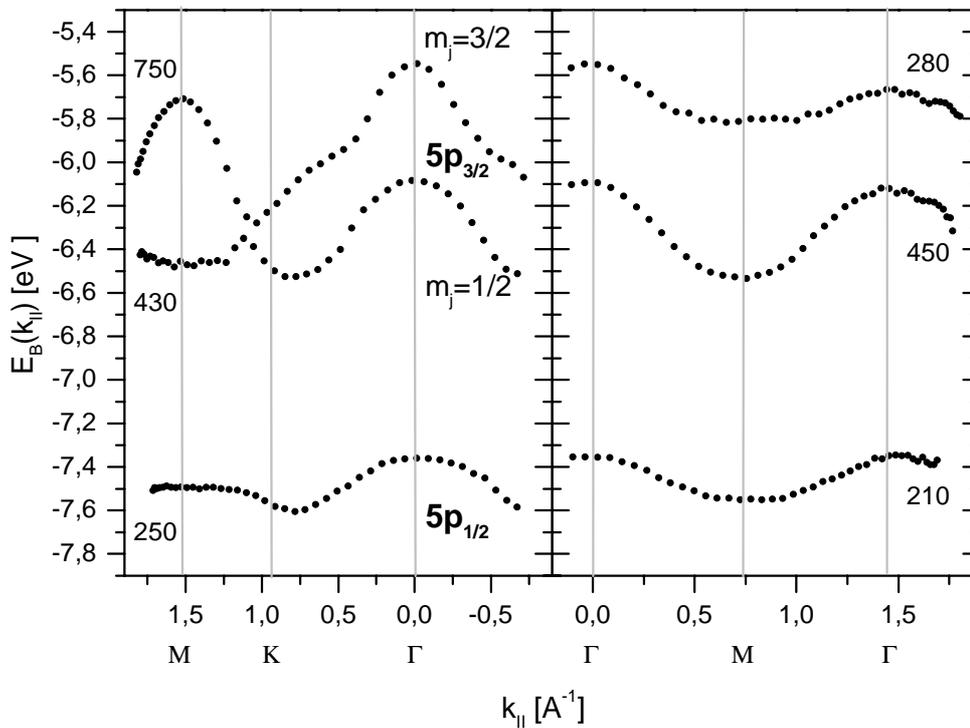


Abbildung 4.36: Bandstruktur zu Abb. 4.35

#### 4.5 LEED- und TDS-Messungen nach Präadsorption von Wasserstoff

Die bisher untersuchten offenen Oberflächen mit Grabenstruktur zeigen bei Sättigungsbedeckung mit Xenon ein LEED-Bild, das durch eine (quasi-) hexagonale Anordnung der Xe-Atome in Ketten parallel zu den Gräben entsteht. Im Gegensatz dazu wurde im Submonolagenbereich ( $\Theta \sim 0.5$  ML) bisher nur bei wenigen Systemen über Ordnungsphasen von Xe berichtet. In diesen Fällen spielen vorwiegend attraktive Wechselwirkungen der Xe-Atome und Inselbildung eine Rolle. Auf Pd(110) wurden die Messungen bei Temperaturen um 90 K durchgeführt [Küp79b], demzufolge konnten keine Submonolagenphasen beobachtet werden. Da auf dieser Oberfläche Xenonatome eine sehr hohe Bindungsenergie haben und ebenfalls repulsive Wechselwirkungen gefunden wurden, wäre eine Untersuchung der Eigenschaften im Submonolagenbereich bei tieferen Temperaturen auf dieser Oberfläche interessant.

TPD-Spektren auf Al(110) [Sch91] zeigen im Bereich bis zu 0.1 ML Desorption nach 1. Ordnung, bei höheren Bedeckungen jedoch Desorption nach 0. Ordnung. Auf Ni(110) wird im Monolagenbereich eine Veränderung der Kinetik von 1. Ordnung auf der reinen Oberfläche zu 0. Ordnung auf der wasserstoffmodifizierten Oberfläche gefunden [Tri97b].

Um den Trend, wonach eher attraktive Wechselwirkungen bei niedriger Xenon-Substrat-Bindungsenergie auftreten, auch für das System Xe/Ru(10-10) zu untersuchen und weil die Ergebnisse der Xe-Adsorption auf der reinen Ru(10-10)-Oberfläche bezüglich der Beobachtungen im Submonolagenbereich stark von der Qualität der Oberfläche abhängen, wurden Experimente mit typischen Restgasmolekülen durchgeführt. Weitergehende Untersuchungen konzentrierten sich auf die Xe-Adsorption auf der wasserstoffvorbelegten Ru(10-10)-Fläche, deren Eigenschaften aus Messungen von Lauth, Schwarz und Christmann gut bekannt sind [Lau89b]. Einerseits enthält das Restgas in einer UHV-Apparatur zum großen Teil Wasserstoff, so daß es sinnvoll ist, den Einfluß auf die Xenonadsorption bei der H-kontaminierten Oberfläche zu charakterisieren. Andererseits bietet die Passivierung der Oberfläche durch Wasserstoffadsorption die Möglichkeit, die Wechselwirkung des Xenons mit dem Substrat gezielt zu modifizieren.

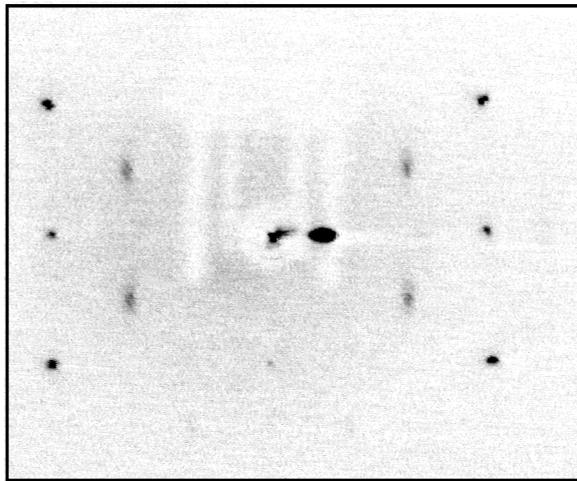
Als Wasserstoffbedeckung, die bereits eine grundlegende Veränderung der Xe-Adsorption bewirkte, reichte  $\Theta_{\text{H/Ru}}=1$  (1 H-Atom/Ru-Atom) aus. Sie wurde bei einer Adsorptionstemperatur von 80 K präpariert. Bei dieser Bedeckung ist eine  $c(2 \times 8)$ -LEED-Phase zu sehen, die durch weitere Wasserstoffbelegung in eine  $(1 \times 2)$ -Phase übergeht. Die Überstruktureflexe dieser beiden Phasen sind relativ gering, wie es generell bei nichtrekonstruierenden Oberflächen wegen des schwachen Streuvermögens des Wasserstoffs erwartet wird. Attraktive Wechselwirkungen der Wasserstoffatome bewirken die Bildung von Inseln, so daß bei Bedeckungen  $\Theta_{\text{H/Ru}} < 1$  auch Bereiche der reinen Oberfläche vorliegen. Die Intensität in den Überstruktureflexen der  $c(2 \times 8)$ -Phase zeigt deshalb einen annähernd linearen Verlauf über der Bedeckung, so daß  $\Theta_{\text{H/Ru}}=1$  mit dieser Methode nur ungenau bestimmt werden kann. Aufgrund technischer Probleme während

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

dieser Meßperiode<sup>4</sup> konnte keine exakte Einstellung der Bedeckung beispielsweise über Austrittsarbemessungen oder Thermodesorptionsspektroskopie erreicht werden.

##### 4.5.1 LEED

Die Beugungsbilder bei Xenonadsorption an der wasserstoffmodifizierten Oberfläche sind gegenüber Adsorption auf der reinen Oberfläche verändert. Es zeigte sich, daß die Vorbelegung mit Wasserstoff eine Ordnung der Xe-Atome im Submonolagenbereich unterdrückt. Mit zunehmender Wasserstoffvorbedeckung wurden die Intensitäten der (3x1)- und (2x5)-Phase geringer und waren bei  $\Theta_{\text{H/Ru}} \sim 1$  nicht mehr zu sehen.



**Abbildung 4.37:** LEED-Bild der Xenon Monolage auf der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche bei 96 eV

Was durch die Passivierung der Oberfläche erreicht wurde, ähnelt den Ergebnissen bei Oberflächen, auf denen die Xe-Atome eher attraktiv wechselwirken. Die LEED-Struktur der Monolage wurde durch die Vorbelegung mit Wasserstoff nicht geändert.

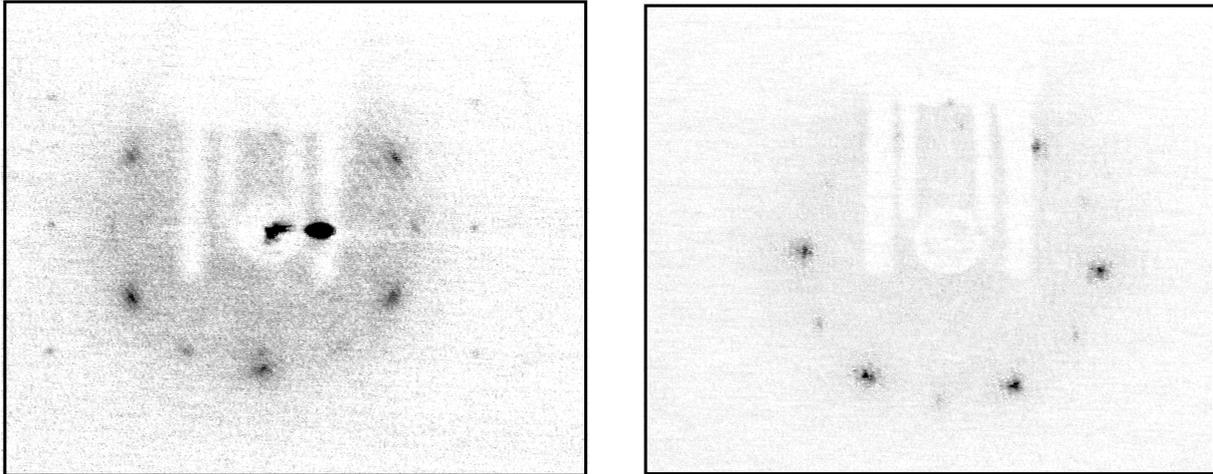
Abb. 4.37 zeigt das LEED-Bild. Es ist dem der Xe-Monolage auf der reinen Oberfläche ähnlich und zeigt die typischen Reflexe einer quasihexagonalen, uniaxial komprimierten Phase, allerdings ist das Verhältnis des Abstands des  $I_S$ -Reflexes vom (0,0)-Reflex bezüglich der [1-210]-Substratgitterreflexe 0.59, ergibt also einen wesentlich niedrigeren Bedeckungsgrad. Der Abstand der Xe-Atome in [1-210]-Richtung beträgt damit ca. 4.58 Å. Der Reflex wandert nach dem

---

<sup>4</sup> Das Massenspektrometer konnte Massen  $< 10$  amu nicht nachweisen und die Methode der kontinuierlichen Austrittsarbemessung durch UV-Spektroskopie an der Sekundärelektronenkante bei gleichzeitigem Heizen des Kristalls während der H-Adsorption/Desorption beinhaltete Potentialprobleme

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Erscheinen bei  $\Theta \sim 0.8$  ML etwas vom (0,0)-Reflex weg, seine Intensität wächst mit zunehmender Xe-Bedeckung. Die Intensität der  $I_D$ -Doppelstreu-Reflexe ist schwächer als bei Belegung der reinen Oberfläche. Die nächsten Lagen wachsen hexagonal mit fcc(111)-Orientierung auf, wie in Abb. 4.38 links bereits bei einer Bedeckung von ca. 3 ML (man sieht noch die Grundgitterreflexe) und rechts bei einer dickeren Xe-Schicht zu sehen ist. Die schwächeren Reflexe stammen von Domänen, die um Vielfache von  $30^\circ$  rotiert sind.



**Abbildung 4.38:** Multilagen von Xe auf der wasserstoffvorbekleideten Oberfläche. Xe wächst in fcc(111)-Schichten mit mehreren Domänen auf

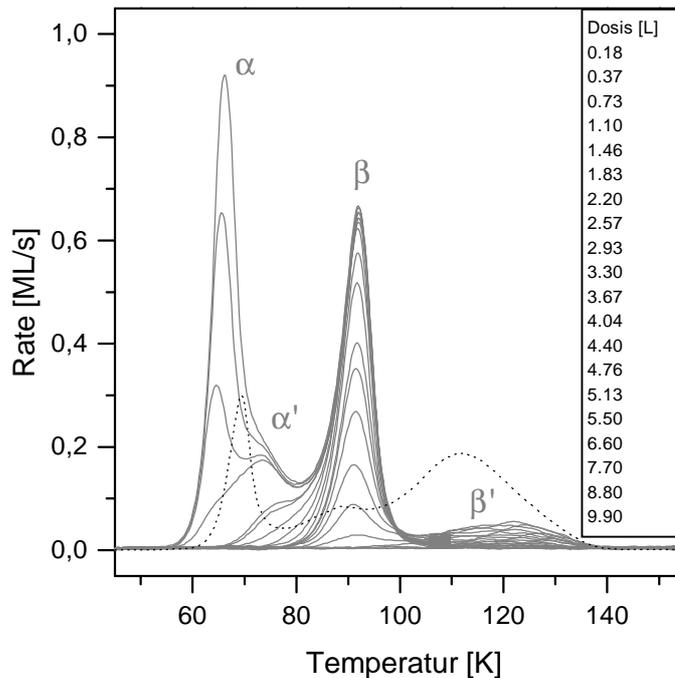
Die Passivierung der Oberfläche mit Wasserstoff bewirkt also auch gravierende Veränderungen im Multilagenbereich. Es findet fcc(111)-Wachstum der Xenon-Schichten statt, während auf der reinen Oberfläche fcc(100)-Wachstum gefunden wurde.

#### 4.5.2 Thermodesorption

Thermodesorptionsspektren von Xenon auf der wasserstoffvorbelegten Oberfläche zusammen mit einem - gestrichelt gezeichneten - Spektrum von der reinen Oberfläche zeigt Abb. 4.39. Die Heizrate betrug 5.9 K/s. Die Veränderung gegenüber der reinen Oberfläche zeigt sich durch das Auftreten eines prägnanten Peaks  $\beta$  bei ca. 91 K, dessen Maximum mit zunehmender Xe-Bedeckung zu höherer Temperatur wandert und dessen Anstiegsflanken nicht zusammenfallen, hier also keine Desorption nach 0. Ordnung, sondern nach 1. Ordnung vorliegt. Ein besonders ausgeprägter Zustand  $\alpha$  ist bei ca. 65 K zu sehen, dem wegen der gemeinsamen Anstiegsflanke Desorption 0. Ordnung aus der zweiten Lage zugeordnet wird. Ein weiterer Zustand  $\beta'$  ist im Temperaturbereich zwischen 110 und 140 K zu beobachten. Erst nach dessen Sättigung erfolgt Desorption aus Peak  $\beta$ . Peak  $\beta'$  zeigt mit zunehmender Bedeckung genau die Temperaturabhängigkeit des Maximums, das für den  $\beta_2$ -Zustand auf der reinen Oberfläche gefunden wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Oberfläche wegen der oben genannten

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Meßungenauigkeit nicht vollständig mit Wasserstoff belegt war und den Spektren in Abb. 4.39 demzufolge Xe-Desorption von der reinen Oberfläche überlagert ist. Eine Darstellung als Lagenplot (Abb. 4.40) zeigt, daß der Beitrag von  $\beta'$  ca. 0.25 ML beträgt.



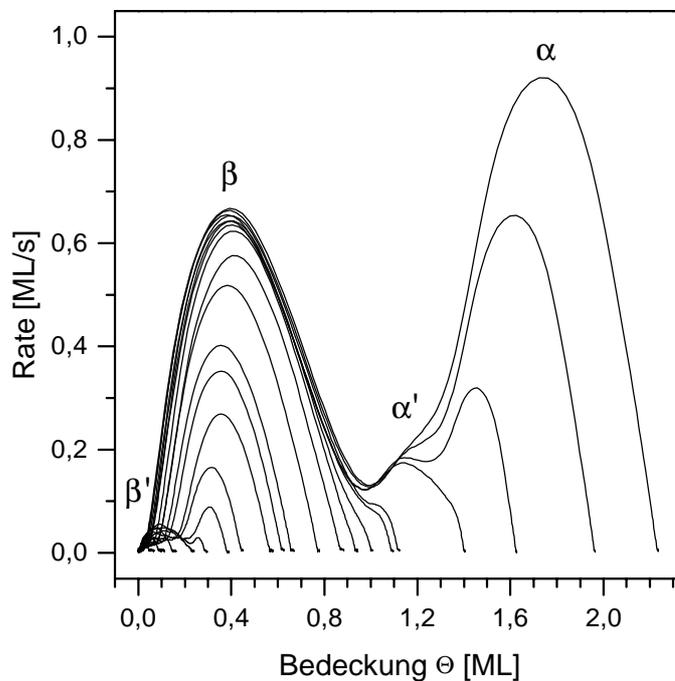
**Abbildung 4.39:** Thermodesorptionsspektren von Xenon auf der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche. Die repulsive Wechselwirkung ist nicht mehr präsent

Ein weiterer Zustand  $\alpha'$  zeigt sich als Schulter auf der Niedertemperaturseite von Peak  $\beta$  und desorbiert bei einer Temperatur von ca. 74 K. Er tritt erst nach Sättigung von  $\beta$  (und  $\beta'$ ) auf, der zusammen mit den LEED-Daten als Monolagenzustand identifiziert wurde. Es kann sich also um Desorption aus der zweiten Lage von den Bereichen der reinen Oberfläche handeln. Sein Beitrag zur Gesamtbedeckung beträgt wie der von Peak  $\beta'$  ungefähr 0.25 ML, was sich im Lagenplot zwischen 1.0 ML und 1.25 ML ablesen läßt. Die Bedeckung der Ru(10-10) Oberfläche mit Wasserstoff war also ca.  $\Theta_{\text{H/Ru}}=0.75$ . Die Angabe in ML/s für die wasserstoffbedeckte Oberfläche ist aufgrund der höheren Dichte in den xenonbedeckten Bereichen der reinen Oberfläche mit einem Fehler von ca. 3% behaftet.

Der Haftkoeffizient, der aus der Auftragung der Bedeckung über die Dosis ermittelt wurde, verhielt sich wie auf der reinen Oberfläche.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Sieht man von den Beiträgen der reinen Oberfläche im wasserstoffvorbelegten System ab, so ergeben sich auch in den TD-Spektren durch die Passivierung der Oberfläche einige Unterschiede. Die Peaks der Submonolage auf der reinen Oberfläche werden mit zunehmender Bedeckung breiter und schieben zu tieferer Temperatur, während sie auf der H/Ru(10-10)-Fläche wesentlich schmalere sind, deswegen eine höhere Desorptionsrate zeigen und das Peakmaximum geringfügig zu höherer Temperatur schiebt. Das Desorptionsmaximum bei kleiner Bedeckung liegt bei der passivierten Oberfläche um ca. 40 K niedriger, während die sich die Kinetik nicht verändert und in beiden Fällen einer Desorption 1. Ordnung folgt.



**Abbildung 4.40:** Menzel-Plot für die TD-Spektren aus Abb. 4.39. Die Oberfläche war nicht vollständig mit Wasserstoff bedeckt, deshalb ist die Eichung auf ML/s in der Rate der TD-Spektren durch das Vorliegen dichter Xe-Bereiche auf der sauberen Oberfläche nicht ganz korrekt; die Rate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Peaks ist gegenüber einer vollständig mit Wasserstoff vorbedeckten Oberfläche ( $\Theta_{\text{H/Ru}}=1.0$ ) um  $\sim 3\%$  zu gering.

Die Desorptionsenergie für Peak  $\beta$  beträgt nach Redhead bei einem Frequenzfaktor  $\nu$  zwischen  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  und  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  21.6 - 23.8 kJ/mol und steigt bis zur Monolage um ca. 0.3 kJ/mol an. Wie

von den anderen Systemen bekannt, überwiegt also auch hier bei kleinerer Adsorptionsenergie die attraktive Wechselwirkung zwischen den Xe-Atomen.

Aus einer logTPD-Auftragung des Peaks der zweiten Lage ergibt sich eine Desorptionenergie von 16.2 kJ/mol, also eine um ca. 1.3 kJ/mol geringere Energie als bei der zweiten Lage auf der reinen Oberfläche.

## 4.6 Diskussion

### 4.6.1 Strukturmodelle zu den LEED-Phasen

Die Strukturmodelle zeigen die Position der Xe-Atome in den Gräben und vorwiegend auf hoch koordinierten Plätzen. Diese Wahl der Darstellung trägt einem Hartkugelmodell der Xe-Atome mit einer minimierten potentiellen Energie Rechnung: Der in den Muldenplätzen geringere Abstand zur Oberfläche maximiert die van der Waals-Attraktion, die in asymptotischer Näherung für eine strukturlose Oberfläche proportional zu  $z^{-3}$  ist ( $z$ =Abstand zwischen Zentrum des Xe-Atoms und vdW-Ebene in der Oberfläche) und damit langreichweitigen Charakter hat, während die Pauli-Repulsion im Gegensatz dazu eine kurze Reichweite besitzt. Dieses Argument gilt auch, wenn man eine höhere Elektronendichte in den Muldenplätzen als auf On-Top-Plätzen berücksichtigt. Das Hartkugelmodell muß trotz der Kugelsymmetrie der Xe-Atome keine gute Beschreibung für die Wahl eines bestimmten Adsorptionsplatzes sein, da sowohl richtungsabhängige Kräfte durch Überlapp von Wellenfunktionen (chemische Wechselwirkung) als auch substratinduziert anisotrope, coulombsche Wechselwirkungen auftreten können. Allgemein gilt, daß mit zunehmender Bedeckung der Einfluß des Substrats durch die lateralen Wechselwirkungen des Adsorbats geringer wird und im Fall der Physisorption van der Waals-Kräfte für eine möglichst hohe Koordination innerhalb der Adsorbatschicht verantwortlich sind. Dieser Umstand führt auch bei den rauen, anisotropen fcc(110)- und hcp(10-10)-Oberflächen zu einer quasihexagonalen Anordnung der Xe-Atome bei Sättigungsbedeckung, auch wenn für die Xe-Adsorption auf Ru(10-10) - bedingt durch die große c-Achse - eine quadratische Anordnung plausibel wäre.

LEED-I/V-Messungen auf Ru(0001) kommen zu dem Ergebnis, daß Xe-Atome On-Top und mit einem sehr geringen Abstand adsorbieren [Nar97], [Nar98]. Auf Pd(111) [Hil95] und Pt(111) [Pot95] wurde mit spinpolarisierten LEED-Messungen für die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase eine Besetzung der Muldenplätze gefunden, während in der verdünnten Xe-Schicht auf Pd(111) Adsorption On-Top stattfindet. Rechnungen [Mül90] zur Xe-Adsorption auf Pt(111) favorisieren On-Top-Adsorption. Beiträge einer "chemischen" Wechselwirkung in Form starken Überlapps zwischen den besetzten Metallzuständen und den Xe5p-Zuständen sind zwar in erster Näherung repulsiv, jedoch sind auch angeregte Zustände des Xenons und eine teilweise Besetzung des 6s-

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Orbitals zu berücksichtigen, die attraktive Beiträge liefern können. Bertel [Ber96] bezog in Rechnungen die Rolle von den weit ausgedehnten sp-Oberflächenzuständen auf Pt(111) und Pd(111) für die Wechselwirkung mit Xe ein, die zur Repulsion auf Pt(111) beitragen, da sie besetzt sind.

Bei Xe/Ru(10-10) deuten die UPS-Daten auf Adsorption außerhalb der Gräben oder zumindest relativ weit entfernt von der Oberfläche hin. Zur Veranschaulichung der Korrugation wird trotzdem die Darstellung von hochkoordinierten Xe-Atomen in den Gräben bevorzugt.

#### Kinematische LEED-Rechnung

Die Analyse der LEED-Strukturen basiert ausschließlich auf der kinematischen Theorie, weil keine I/V-Kurven gemessen wurden. Zu diesem Zweck wurde zwei Auswertungsprogramme entwickelt.

Das eine bezieht sich auf ein Gittergasmodell und setzt äquivalente Adsorptionsplätze an festen Gitterpunkten voraus. Es ermöglicht eine sehr schnelle Berechnung des Strukturfaktors, was insbesondere bei den MC-Simulationen vorteilhaft war.

Das andere Programm setzt keine äquivalenten Adsorptionsplätze voraus und berücksichtigt die vertikale Komponente  $z$  des Adsorptionsplatzes im Strukturfaktor  $F$ . Diese Komponente kann manuell eingegeben oder automatisch aus der Korrugation der Oberfläche im Rahmen eines Hartkugelmodells aus den  $(x,y)$ -Koordinaten berechnet werden. Die  $z$ -Komponente trägt also zur Phasenbeziehung in  $F$  bei.

$$F_{hk} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp \left[ 2 \cdot \pi \cdot i \cdot \left( h \cdot x_j + k \cdot y_j + \frac{z_j \cdot (1 + \cos \varphi)}{\lambda} \right) \right] \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Der den Berechnungen (nach [Ert85]) zugrundeliegende Strukturfaktor für Normalemission ist in Gl. 4.13 dargestellt.  $f_j$  entspricht dem atomaren Formfaktor des  $j$ -ten Atoms in der Elementarzelle;  $n$  bezeichnet die Zahl der Streuer in der Elementarzelle;  $\varphi$  ist der Winkel zwischen dem indizierten Reflex und der Probennormalen und  $\lambda$  ist die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen. Die Variablen  $x,y$  und  $z$  wurden hier so gewählt, daß sie die Koordinaten des  $j$ -ten Streuers in Einheiten der Substratgittervektoren bezeichnen. Die Indizes  $h$  und  $k$  der Überstruktureflexe sind also rational (bzw. reell für inkommensurable Strukturen) und  $\leq 1.0$ .

#### (3x1)-Phase

Für den Fall, daß nur schwache laterale Wechselwirkungen vorliegen und die Xenonadsorption lokalisiert ist, ergäbe sich als erste LEED-Phase eine (2x1)-Phase bei einer Bedeckung von

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

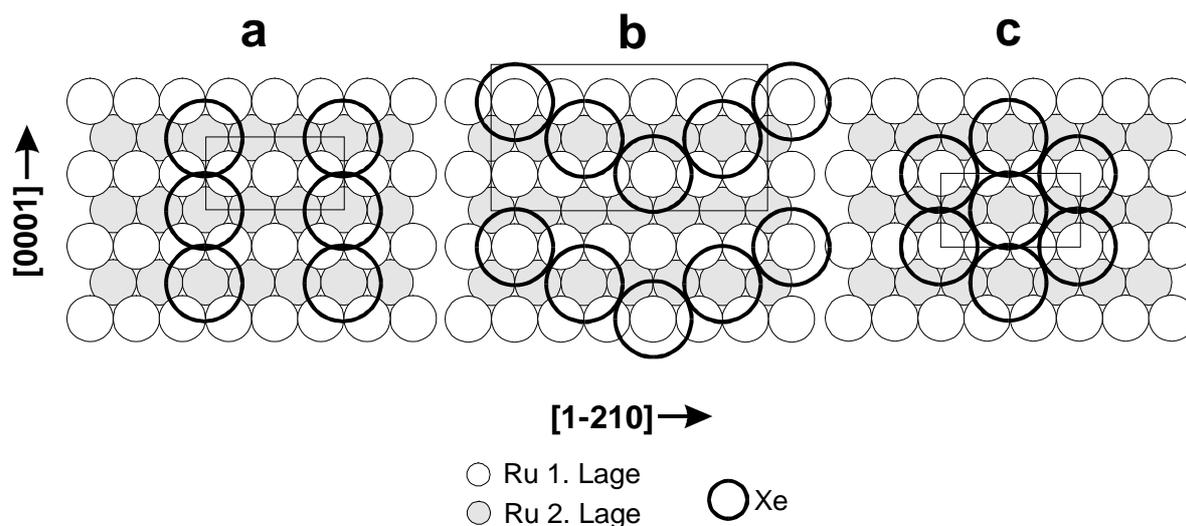
$\Theta_{\text{Xe/Ru}}=1/2$ , da jeder Nachbarplatz in  $[1-210]$ -Richtung durch den Durchmesser des Xenonatoms blockiert ist. Da als erste Phase die  $(3 \times 1)$ -Struktur beobachtet wird, muß also eine stärkere Wechselwirkung vorliegen, die sich in  $[1-210]$ -Richtung über einen größeren Bereich erstreckt.

Die  $(3 \times 1)$ -Phase könnte aufgrund der periodischen Intensitätsvariationen bei Änderung der Energie nichtäquivalente Adsorptionsplätze beinhalten. In Abb. 4.41 sind drei mögliche Strukturmodelle dargestellt.

Modell a entspricht einer primitiven  $(3 \times 1)$ -Phase.

Modell b besitzt eine  $(6 \times 2)$ -Einheitszelle. Die Atome sitzen hier On-Top und in 4-fach-koordinierten Muldenplätzen, können aber gleichwertig durch Translation um einen halben Substratgittervektor den Brückenplätzen zugeordnet werden.

In Modell c liegen die Xe-Atome in einer quasihexagonalen Anordnung vor. Diese Anordnung impliziert Inselwachstum. Auch diese Struktur besitzt eine  $(3 \times 1)$ -Einheitszelle, die lokale Bedeckung innerhalb der Inseln beträgt allerdings  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=2/3$ .



**Abbildung 4.41:** Mögliche Strukturmodelle für die  $(3 \times 1)$ -Phase

Modell c weist eine gute Übereinstimmung der kinematischen Rechnung mit dem beobachteten LEED-Bild auf, was Position und Intensitätsvariation der Überstruktureflecke mit der Energie betrifft. Wandelt et al. [Sch91] fanden auf der geometrisch ähnlichen Al(110)-Oberfläche, die eine Separation von Aluminiumatomreihen von  $4.05 \text{ \AA}$  und einen Atomabstand in den Reihen von  $2.86 \text{ \AA}$  besitzt, bei  $45 \text{ K}$  im Bedeckungsbereich zwischen  $0.1 \text{ ML}$  und  $1 \text{ ML}$  Inselwachstum der Xe-Atome in einer quasihexagonalen Anordnung unter Kettenbildung entlang der Gräben, ähnlich wie in unserem Strukturmodell für die Monolagenphase. Aus den TPD-Spektren konnte

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

dementsprechend vorwiegend attraktive Wechselwirkung hergeleitet werden. In unserem Modell c erfolgt allerdings die Kettenbildung in [0001]-Richtung, also senkrecht zu den Gräben, was in einer im wesentlichen um 30° rotierten Anordnung des Quasihexagons resultiert.

Trotz der guten Übereinstimmung mit der kinematischen Rechnung ist Modell c nicht mit den Meßergebnissen der anderen Methoden vereinbar, da sowohl die Austrittsarbemessungen als auch die TPD-Spektren Repulsion der Xe-Atome zeigen. Auch müßte sich ein (3x1)-LEED-Bild bereits bei wesentlich kleineren Bedeckungen als  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.33$  einstellen, da die Intensität bei Inselwachstum linear mit der Bedeckung anwächst. Dies wird aber durch die  $I(\Theta)$ -Kurven mit ihrem nichtlinearen Verlauf widerlegt. Es ist auch bekannt (z. B. [Göp94]), daß I/V-Kurven aus einer kinematischen LEED-Rechnung keine zuverlässige Strukturanalyse ermöglichen.

Obwohl Al(110) gegenüber Pd(110), Cu(110), Ni(110) und Ag(110) einen relativ großen Abstand der Reihen hat, also geometrisch am ehesten mit Ru(10-10) vergleichbar ist, wird das Verhalten von Xe im Submonolagenbereich auf diesen beiden Oberflächen sicherlich durch ihre unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften dominiert. Aluminium ist ein typisches sp-Metall, während auf Ruthenium das d-Band einen wesentlichen Anteil bei der Wechselwirkung mit Adsorbaten besitzt und elektronisch eher mit Pd(110) vergleichbar ist.

Die beiden anderen Modelle a und b wurden aufgrund folgender Überlegungen bei der Hälfte des Bedeckungsgrades der (3x1)-Phase, also  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=1/6$  konstruiert.

Da die Thermodesorptions- und Austrittsarbemessungen repulsiven Charakter zeigen, werden die Xenonatome ihren Abstand maximieren. Bei einer annähernd isotropen Reichweite der Wechselwirkung, die sich bis auf die nächsten Xenonnachbarn erstreckt, werden Nachbarplätze also nicht besetzt. Für den Fall strikt isotroper, ausschließlich repulsiver Wechselwirkungen wäre die Gleichgewichtskonfiguration durch eine gleichartige Maximierung des Abstands der Teilchen in beiden Kristallrichtungen gegeben. Der Reziprokwert dieses Abstands spiegelte sich im Beugungsbild in Form einer kreisförmigen Intensitätsverteilung wider. Dies wurde auch für die Systeme Xe/Ni(100) [Chr82] und Xe/Pd(100) [Pal71] gefunden.

Auf der anisotropen Ru(10-10)-Fläche läge dann als eine Möglichkeit eine p(3x2)-Phase mit einem Xe-Xe-Abstand von 8.56 Å in [0001]-Richtung und 8.13 Å in [1-210]-Richtung vor. Sie entspricht in Abb. 4.41 b der Struktur, die die Xe-Atome in den hochkoordinierten Plätzen belegen. Aus dieser p(3x2)-Phase entsteht durch die Besetzung der Nachbarplätze in [0001]-Richtung bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.33$  die p(3x1)-Phase.

Die andere Möglichkeit besteht in einer weiteren Maximierung des Abstands als in einer p(3x2)-Phase. Die *abwechselnde* Besetzung von Reihen bewirkt die Ausbildung einer c(6x2)-Phase mit 2 Atomen in der Einheitszelle, ähnlich wie bei c(2x2)-Phasen, die bei kleineren Adsorbaten auf fcc(100)- und fcc(110)-Oberflächen bei repulsiven Wechselwirkungen entstehen (und bei Attraktion unter Inselbildung). Diese c(6x2)-Phase entspricht in Abb. 4.41 b der Struktur, die die

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Xe-Atome auf den On-Top-Plätzen belegen. Der Xe-Xe-Abstand wäre in [0001]-Richtung ebenfalls 8.56 Å, in der anderen Translationsrichtung 9.17 Å. Höhere Bedeckungen führen dann wie bei der ersten Möglichkeit zur Besetzung auch der nächsten, allerdings nichtäquivalenten Nachbarplätze.

Im Experiment wurde weder eine  $p(3 \times 2)$ -Phase noch eine  $c(6 \times 2)$ -Phase bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=1/6$  beobachtet. Dies bedeutet, daß die repulsive Wechselwirkung anisotrop ist, was natürlich auch durch die Anisotropie des Substrats naheliegend ist.

Die beiden Strukturmodelle a und b sind Extremfälle, was die Richtung der Repulsion betrifft. Modell a basiert auf Repulsion in [1-210]- und Attraktion in [0001]-Richtung. In Modell b ist die Repulsion in [0001]-Richtung ausgeprägt, während in [1-210]-Richtung Attraktion vorherrscht.

Primitive Einheitszellen wie in Modell a weisen in einer kinematischen Rechnung gleiche Intensitäten für alle Überstrukturreflexe auf. Für die im Experiment beobachtete, asymmetrische Intensitätsverteilung könnten dynamische Effekte verantwortlich sein.

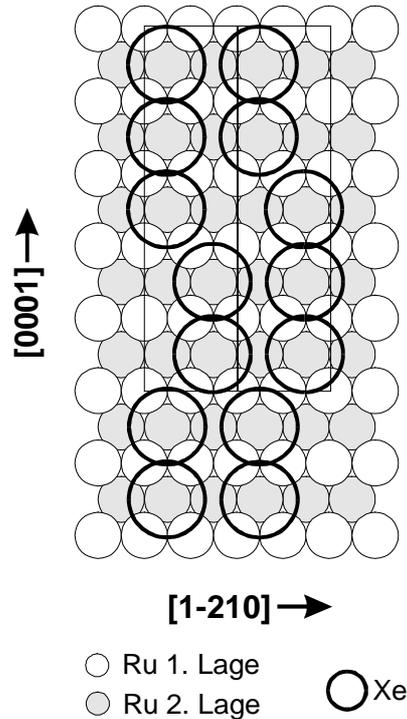
Modell b besitzt vier Streuer in der Einheitszelle. Kinematisch zeigt diese Struktur ohne Berücksichtigung der vertikalen Phasendifferenz Reflexe bei  $(\pm 2/3, 0)$  und  $(\pm 1/3, \pm 1)$  mit einer Intensität von 17.3% der Gesamtintensität. Zusätzlich erscheinen allerdings an den Positionen  $(z/6, \pm 1/2)$  mit ganzzahligem  $z$  auch Reflexe mit einer Intensität von jeweils 4.4%. Bei Berücksichtigung der vertikalen Phasendifferenz entstehen zusätzlich Reflexe an den  $(\pm 1/3, 0)$ - und  $(\pm 2/3, \pm 1)$ -Positionen wie bei der primitiven  $(3 \times 1)$ -Phase. Der asymmetrische Intensitätsverlauf aller Reflexe bei Variation der Energie ist dem Verhalten im Experiment sehr ähnlich, was aber - wie bereits oben erwähnt - kein zuverlässiges Argument ist.

Ein Argument, das gegen Modell b spricht, ist der Verlauf der Ketten. Es sollten auch Domänen auftauchen, die längere Ketten besitzen, wo sich also der Zick-Zack-Verlauf über mehrere Reihen in [0001]-Richtung erstreckt. Dies würde nach der kinematischen Rechnung zu einer noch höheren Intensität in den  $(z/6, \pm 1/2)$ -Reflexen führen, ebenso eine reine Zick-Zack-Anordnung entlang nur einer Reihe, und damit dem beobachteten LEED-Bild widersprechen.

Die weitere Entwicklung mit zunehmender Bedeckung spricht für Modell a mit attraktiver Wechselwirkungen in [0001]-Richtung und Repulsion in [1-210]-Richtung, da sich eine  $(2 \times 5)$ -Phase bei  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.5$  ausbildet. Ein Referee des eingereichten papers "The adsorption of xenon on a ruthenium(10-10) surface" (Surf. Sci.) merkte an, daß innerhalb der  $p(3 \times 1)$ -Einheitszelle ein Ru-Atom eine herausragende Rolle spielt und als schwacher zweiter Streuer interpretiert werden kann. Dieses Ru-Atom sitzt im Zentrum der in Abb. 4.41 eingezeichneten Einheitszelle von Modell a. Die Berücksichtigung dieses Aspekts führt kinematisch zu den beobachteten Intensitätsvariationen.

**(2x5)-Phase**

Ein mögliches Strukturmodell für die (2x5)-Phase mit  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.5$  ist in Abb. 4.42 gezeigt. Dieses Modell stellt gleichzeitig eine Schnittstelle zwischen dem Modell a der (3x1)-Phase und der Monolagenstruktur dar. Wie im Fall der p(3x1)-Phase werden hier äquivalente Adsorptionsplätze besetzt.



**Abbildung 4.42:** Strukturmodell für die (2x5)-Phase

Bei der Bedeckung  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.5$  wäre sowohl für den Fall isotroper Repulsion als auch Repulsion in [0001]-Richtung und Attraktion in [1-210]-Richtung die Anordnung in einer c(2x2)-Phase energetisch günstiger. Daß keine c(2x2)-Struktur beobachtet wird, ist also ein Anzeichen dafür, daß wie in Modell a bei der (3x1)-Phase Attraktion in [0001]-Richtung vorliegt.

Auf Ru(10-10) blockiert jedes adsorbierte Xe-Atom in einem Muldenplatz durch seinen Durchmesser von 4.35 Å (bei 30 K) einen äquivalenten, 2.706 Å entfernten Nachbarplatz des Substratgitters in [1-210]-Richtung. Die große Gitterkonstante c des Substrats bewirkt, daß sich Xe-Atome in benachbarten Reihen wenig beeinflussen. Von Reihe zu Reihe können die Xe-Atome also entscheiden, ob sie sich gegenüber einem in den benachbarten Reihen besetzten oder unbesetzten Platz anordnen. Dadurch wird eine langreichweitige Korrelation in [0001]-Richtung, wie sie für die Ausbildung größerer Elementarzellen oder Xe-Ketten in dieser Richtung notwendig ist, nur bei starker, attraktiver Wechselwirkung über die Reihen hinweg denkbar, die aber aus den TPD-Spektren nicht abgeleitet werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß sich die

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Repulsion, die nach den oben gezogenen Schlüssen vorwiegend in  $[1-210]$ -Richtung wirkt, bei dem verringerten Abstand in der  $(2 \times 5)$ -Phase auch auf benachbarte Reihen auswirkt und deshalb Störungen in der Kettenbildung in  $[0001]$ -Richtung auftreten, die die Ausbildung einer reinen  $(2 \times 1)$ -Phase verhindern. Dies wird auch durch das Strukturmodell der Monolage suggeriert, in dem die Xenonatome ihren Abstand durch den Versatz um eine halbe Gitterkonstante  $a$  in benachbarten Reihen wiederum gegenüber einer rechteckigen Anordnung maximieren.

Die Bedeckung  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.5$  stellt bei der Xenonadsorption die oberste Grenze für die Verteilung aller Xe-Atome auf äquivalente Adsorptionsplätze dar.

#### Monolage

Einen Vorschlag für das Strukturmodell der Monolage zeigt Abb. 4.43. Die Xe-Atome ordnen sich in  $[1-210]$ -Richtung in Ketten an. Der Xe-Xe-Abstand in den Ketten von  $4.16 \text{ \AA}$  entspricht 1.535 Substratgitterabständen. Die nächsten Nachbarn zwischen zwei Reihen sind  $4.76 \text{ \AA}$  entfernt. Diese quasihexagonale Struktur ist in  $[1-210]$ -Richtung uniaxial komprimiert und mit dem Substratgitter in  $[1-210]$ -Richtung inkommensurabel (bzw. möglicherweise hochkommensurabel (HOC), was aber im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht unterschieden werden kann, s. u.). Die Adsorption auf äquivalenten Plätzen ist damit aufgehoben.

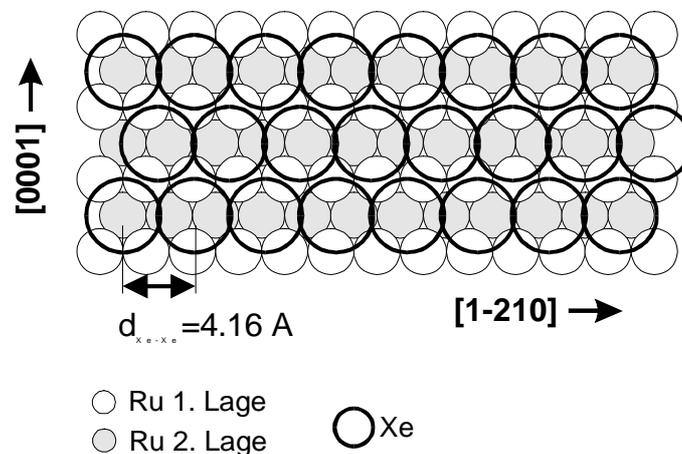


Abbildung 4.43: Strukturmodell der Xe-Monolage

Das Hartkugelmodell ergibt für die Korrugation der Xe-Atome bei Adsorption in den Gräben ohne Berücksichtigung der zweiten Lage  $0.34 \text{ \AA}$ . Bezüglich einer Ebene parallel zur Oberfläche, die die Zentren der obersten Ru-Atome schneidet, beträgt der vertikale Xe-Abstand auf den langen Brückenplätzen  $2.80 \text{ \AA}$  und in den Muldenplätzen  $2.46 \text{ \AA}$ . Einbeziehen der zweiten Lage, die  $0.78 \text{ \AA}$  unter dieser Ebene liegt [Lau89a], bewirkt eine Anhebung der Xe-Atome in den

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Muldenplätzen um 0.29 Å auf 2.75 Å und damit eine wesentlich geringere Korrugation von 0.05 Å in den Xe-Ketten.

Für eine Aufreihung der Xe-Atome *außerhalb* der Gräben auf den obersten Ru-Atomen ergibt sich ein vertikaler Abstand vom Zentrum eines Ru-Atoms von 3.53 Å auf On-Top-Plätzen und 3.26 Å auf den kurzen Brückenplätzen, also eine Korrugation von 0.27 Å. Die zweite Lage spielt hier keine Rolle.

Die Korrugation der Xe-Schicht ist also im Rahmen des Hartkugelmodells bei Adsorption auf den Reihen größer als in den Gräben.

Die Einheitszelle der reinen Oberfläche nimmt eine Fläche von  $1.158 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$  ein. Dies entspricht einer Dichte von  $8.63 \cdot 10^{18}$  Ru-Atomen pro  $\text{m}^2$ . In der Monolage mit  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.65$  befinden sich also  $5.61 \cdot 10^{18}$  Xe-Atome pro  $\text{m}^2$ . Die Dichte der Xe-Atome in der Monolage ist 8% geringer als in einer fcc(111)- und 6% höher als in einer fcc(100)-Schicht bei 30 K, wobei  $d_{\text{Xe-Xe}}=4.35 \text{ Å}$ .

Eine fast exakte Zuordnung zu einer High-Order-Commensurate (HOC)-Phase ergäbe eine Periodizität von 28 Xe-Atomen auf 43 Ru-Atome. Eine solche Zuordnung ist aber aufgrund der instrumentenbedingten Auflösung der LEED-Optik bzw. des Fehlers von 1.5% in der Abstandsbestimmung nicht vernünftig.

Beim System Xe/Cu(110) wurden derart große Elementarzellen mittels elastischer Heliumstreuung gefunden [Zep94a], [Goe95], [Zep96]. Dieses gut geordnete System wurde von Berndt [Ber89] auch hinsichtlich der Möglichkeit von nicht einheitlichen Xe-Xe-Abständen im Monolagenbereich untersucht. Abhängig von der Relation zwischen Adsorbat-Substrat- und Adsorbat-Adsorbat - Wechselwirkungsenergie ergeben sich aufgrund der Korrugation der Oberfläche Bereiche unterschiedlicher Xe-Dichte. Bei starker Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung können diese Dichteschwankungen besonders ausgeprägt sein, da die Xe-Atome dann dazu tendieren, mit dem Substrat kommensurabel zu sein. Im Extremfall ergeben sich keine Gleichgewichtsabstände der Xe-Atome, sondern es findet Adsorption an äquivalenten Plätzen des Substrats mit nicht einheitlichem Abstand statt, so daß Xe-Abstandsunterschiede mit bis zu einer Substratgitterkonstante auftreten können. Der andere Extremfall ist eine starke Wechselwirkung der Adsorbatatome im Vergleich zum Substrat, so daß äquidistante Gleichgewichtspositionen eingenommen werden.

Auf Ru(10-10) liegt sicher ein Fall starker Wechselwirkung mit dem Substrat vor, so daß durchaus unterschiedliche Xe-Abstände in [1-210]-Richtung auftreten können. Dies ist umso wahrscheinlicher, als bei einer lokalen Dichteerhöhung von  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.65$  auf  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=2/3$ , d. h. bei einer Verringerung des Abstands von 4.16 Å auf 4.059 Å, eine in beiden Richtungen "lokal kommensurable" Phase vorliegt. Diese lokale Dichteerhöhung würde durch das Fehlen einzelner Xe-Atome in unregelmäßigen Abständen wieder ausgeglichen werden. Der aus der Spotposition

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

errechnete Abstand von 4.16 Å ist insofern als gemittelter Abstand zu betrachten. Allerdings beträgt der repulsive Anteil der Wechselwirkung im Monolagenbereich bereits ~30% der Adsorptionsenergie, so daß die laterale Korrelation der Xe-Atome gegenüber der mit dem Substrat sicher eine Rolle spielt. Die LEED-Spots der Xe/Cu(110)-Phasen sind im Vergleich zu Xe/Ru(10-10) wesentlich schärfer und runder. Deshalb ist eine Zuordnung des Xe/Ru(10-10)-Systems zu bestimmten HOC-Phasen wie bei Berndt [Ber89] nicht möglich. Da sowohl Adsorptionsenergie als auch Repulsion von Xe/Ru(10-10) bei vergleichbaren Xe-Bedeckungen höher sind als bei Xe/Cu(110) [Ber89], ist das Vorliegen mehrerer HOC-Phasen auf Ru(10-10) recht wahrscheinlich.

Nicht nur auf den hexagonalen fcc(111)- und hcp(0001)-Oberflächen, sondern auch auf allen bisher untersuchten Oberflächen mit rechteckiger Elementarzelle wurde eine quasihexagonale Anordnung der Xe-Atome bei Sättigungsbedeckung gefunden, so auf Cu(110), Ag(110) [Che73], Pd(110) [Küp79b], Al(110) [Sch91] und H/Ni(110) [Tri97b].

#### Zweite Lage

Das Aufwachsen der zweiten Lage ist von einer (1x1)-ähnlichen LEED-Struktur begleitet. Die Reflexe bei den Positionen  $(0, \pm 0.3)$  und  $(0, \pm 0.4)$  könnten durch Beugung höherer Ordnung entstehen, wie dies von [Tri97b] bei Xe/Pt(110) gefunden wurde und in Abb. 4.44 skizziert ist. Aus der Position des Einfachstreureflexes bei  $(0, \pm 0.7)$  ergibt sich ein Xe-Xe-Abstand von 3.87 Å; ein Wert, der eine viel zu hohe Kompression der Xe-Atome bedeutet, wie von Berndt [Ber89] bei Xe/Cu(110) erwähnt. Auch ist ein Vergleich mit dem Pt(110)-System fragwürdig, da es sich auf Ru(10-10) nicht um Streuprozesse an der ersten, sondern der zweiten Lage handelt.

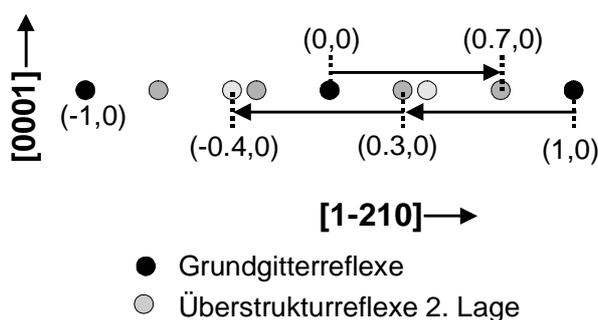
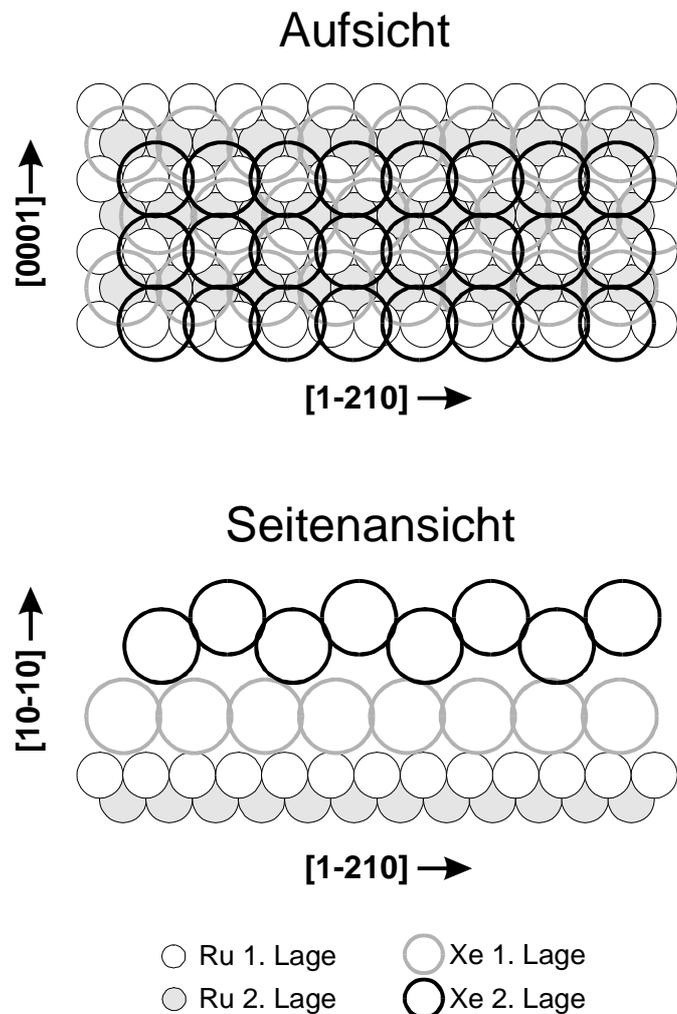


Abbildung 4.44: Schematisches LEED-Bild der zweiten Lage

Folgende Voraussetzungen gelten für die zweite Lage: Das permanente Dipolmoment der Xe-Teilchen ist in der zweiten Lage wesentlich geringer, da das metallische Substrat diese mit seiner Bildladung weniger abschirmt und die erste Lage aufgrund der Edelgaseigenschaften keine gute

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Abschirmwirkung für die zweite Lage hat. Dies sieht man auch im Verlauf der Austrittsarbeit, die zwischen erster und zweiter Lage nur noch geringfügig abnimmt. Durch das geringere Dipolmoment wird zwar die Dipol-Dipol-Abstoßung zwischen benachbarten Teilchen geringer, das Haltepotential ist jedoch mit 17.5 kJ/mol schon nahe dem Wert der Xenonsublimationsenthalpie, kann also nicht für eine derartig hohe Kompression verantwortlich sein. In ARUPS-Messungen zur zweiten Lage konnten die Peaks der Monolage und der zweiten Lage nicht genügend separiert werden, um daraus Rückschlüsse auf das Wachstum zu ziehen. Daß diese LEED-Phase nicht durch Atome in der ersten Lage verursacht wird, geht aus den TD-Spektren hervor, da der  $\alpha$ -Peak in den TD-Spektren mit der Entwicklung dieser Phase einhergeht. Es konnte für diese LEED-Struktur kein befriedigendes Strukturmodell gefunden werden. Denkbar wäre eine Anordnung wie in Abb. 4.45, bei der jede zweite, in [0001]-Richtung verlaufende Reihe um ca. 2 Å angehoben ist. Dieses *buckling* (siehe Seitenansicht Abb. 4.45) würde eine plausible Xe-Xe-Distanz von  $\sqrt{(2^2+3.87^2)} \text{ \AA} = 4.35 \text{ \AA}$  in [1-210]-Richtung bewirken, die bei 30 K auch für den nächsten Nachbarabstand in einem Xe-Festkörper gefunden wird.



**Abbildung 4.45:** Mögliches Strukturmodell für die zweite Lage

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Weiterhin begünstigt eine solche Korrugation die weitere Entwicklung zur fcc(100)-Fläche in der dritten (s. u.) und den weiteren Lagen. Allerdings sind die treibenden Kräfte für solch eine buckling-Anordnung unbekannt und können auch nicht aus einer Korrugation der Monolage hergeleitet werden.

Gegenüber der Dichte in der Monolage ( $5.61 \cdot 10^{18}$  Xe-Atome/m<sup>2</sup>) ergibt sich ein um 7-8% höherer Wert von  $6.04 \cdot 10^{18}$  Xe-Atomen/m<sup>2</sup>. Eine Erhöhung der Dichte in der zweiten Lage um ~6% wurde bereits in den Austrittsarbeitmessungen gefunden. Diese Dichte ist nicht besonders hoch für eine Xe-Schicht, auf Pd(100) wurde ein Wert von  $6.07 \cdot 10^{18}$  Xe-Atome/m<sup>2</sup>, allerdings in der ersten Lage gefunden [Moo84].

#### Multilage

Durch die nicht bekannte Struktur der zweiten Lage ist es schwierig, sich den Wachstumsmechanismus für die Multilage zu erschließen. Daß die geometrische Struktur der reinen Ru(10-10)-Oberfläche das Wachstum einer rechteckigen oder quadratischen Einheitszelle begünstigt, ist jedoch durch die gute Anpassung zwischen Xe-Durchmesser (4.35 Å) und c-Achse (4.28 Å) offensichtlich. Durch die Messungen an der wasserstoffvorbereiteten Oberfläche können weitergehende Schlußfolgerungen gezogen werden. Dort ist die Desorptionsenergie wesentlich geringer. Dies könnte bedeuten, daß die vertikale van der Waals-Anziehung durch die Modifikation geringer ist. Man kann dies einerseits durch veränderte Dielektrizitätseigenschaften der Ru(10-10)-Fläche, andererseits aber auch durch einen größeren Abstand der Xe-Atome von der Oberfläche interpretieren. Bertel [Ber96] zeigte, daß die teilweise Besetzung der Oberflächenzustände auf Pt(111) zu einer Repulsion und damit geringerer Desorptionsenergie führt, im Gegensatz zu Pd(111), das keine besetzten Oberflächenzustände besitzt. Es ist nun möglich, daß auf Ru(10-10) ein gering besetzter Oberflächenzustand vorliegt, der einerseits eine niedrigere Desorptionsenergie als auf Pd bewirkt, andererseits schwächer als bei Pt(111) besetzt ist und deshalb die Desorptionsenergie höher als auf Pt(111) ist. Die Adsorption von Wasserstoff könnte einen Beitrag zur Besetzung dieses - hypothetischen - Oberflächenzustands und damit eine Absenkung der Desorptionsenergie durch den höheren Xe-Metall-Abstand aufgrund der zunehmenden Repulsion zwischen besetztem Oberflächenzustand und Xe5p-Orbitalen bewirken. Durch diesen größeren Abstand wird der Einfluß der Korrugation des Substrats vermindert, was man auch daran erkennt, daß im Submonolagenbereich keine LEED-Phasen mehr beobachtet werden. Die laterale Wechselwirkung wird also nicht mehr durch die Repulsion dominiert. Durch die geringere Repulsion kommt die attraktive, laterale van der Waals-Wechselwirkung mehr zum Tragen und führt zu einer weniger korrugierten Monolage als bei Adsorption auf der reinen Oberfläche, so daß das Haltepotential in den folgenden Multilagen in den Muldenplätzen am größten ist, weshalb fcc(111)-Schichten aufwachsen. Im Umkehrschluß ist also für das Wachstum

der fcc(100)-Lagen zum großen Teil die Korrugation in der ersten und zweiten Schicht verantwortlich.

## 4.6.2 Energetische Betrachtungen

### Diffusionsbarriere

Die beiden LEED-Phasen im Bereich bis  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.5$  zeigen, daß Xenon an definierten Gitterplätzen mit hohen Verweilzeiten adsorbiert. Bei ausreichender Mobilität könnten sich bei ähnlichen Wechselwirkungen wie im Strukturmodell a der (3x1)-Phase bei kleineren Bedeckungen als  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=1/3$  weitere (nx1)-Phasen mit  $n>3$  ergeben. Die Tatsache, daß keine (4x1)-Phase bei einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=1/4$  beobachtet wird, deutet darauf hin, daß bei 30 K entweder die Diffusionsbarriere Teilchen an der Einnahme einer Gleichgewichtskonfiguration in Form definierter Abstände hindert oder die Reichweite des repulsiven Potentials sich auf 3 Substratgitterkonstanten in [1-210]-Richtung beschränkt. Ein Vergleich mit Xe-Adsorption auf Pt(111) zeigt, daß die Teilchen bei Temperaturen  $<27$  K nicht sehr mobil sind. Xe besitzt auf Pt(111) eine Desorptionsenergie von  $\sim 27$  kJ/mol, die Wechselwirkung der Xe-Atome ist mit  $-1.1$  kJ/mol vorwiegend attraktiv [Wid98]. Es wurde mit LEED-Messungen [Ker87] zwischen 30 und 40 K ein Übergang zu erhöhter Mobilität beobachtet und mit STM-Messungen [Hor95], [Zep94b] ein Wechsel der Morphologie ab 27 K festgestellt. Danach führt Adsorption bei 17 K zum Wachstum vieler kleiner Inseln, die sich ab 27 K durch die erhöhte thermische Mobilität zu größeren Aggregaten zusammenlagern. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Xe-Atoms wurde zu  $\sim 3$  kJ/mol abgeschätzt. Es ist bekannt, daß typische Diffusionsbarrieren bei ca. 10% [Hil46] bzw. 10-20% [Shu86], [Ehr59] der Desorptionsenergie liegen.

Die rauhere Ru(10-10)-Fläche, auf der die Xe-Atome zudem mit 29 kJ/mol stärker gebunden sind, bewirkt sicher eine etwas größere Diffusionsbarriere als bei Pt(111), zumindest in [0001]-Richtung. In [1-210]-Richtung wird sie einen ähnlichen oder sogar geringeren Betrag wie bei Pt(111) haben, abhängig vom Diffusionspfad über On-Top-Plätze oder in den Gräben. Die Barriere läge also im Bereich 2-3 kJ/mol. Die Entwicklung der (3x1)-Phase beginnt bei ungefähr  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=1/5$ . Bei dieser Bedeckung beträgt die Abnahme der Desorptionsenergie ca. 1.5 kJ/mol, die Repulsion liegt also schon in der Größenordnung der Diffusionsbarriere, so daß langreichweitige Ordnung der Xenonteilchen einsetzen kann.

### Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung

Für große Entfernungen von der Oberfläche ( $> 5$  Å) gilt das durch zeitlich fluktuierende Dipolmomente entstehende van der Waals-Potential  $E_{\text{vdW}}$  in seiner asymptotischen Form:

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

$$E_{vdW}(z \rightarrow \infty) = -\frac{C_3}{|z - z_{vdW}|^3} \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Der Koeffizient  $C_3$  enthält die Substratdielektrizitätsfunktion (die für eine freie Elektronennäherung des Metalls von der Oberflächenplasmonenfrequenz abhängt), und die Polarisierbarkeit des Adatoms. Die Variable  $z$  beschreibt das Zentrum des Adsorbats,  $z_{vdW}$  die Position der Referenz-Bildebene, deren Wahl vom verwendeten Modell und Substrat bestimmt wird. Typische Werte von  $(z - z_{vdW})$  liegen bei 2 Å, während  $C_3/\alpha = 0.5$  eV nach eine gute Näherung darstellt, so daß für  $E_{vdW}$  ein Wert von  $\sim 6$  kJ/mol resultiert [Vid91].

Bei geringeren Abständen von der Oberfläche versagt die Beziehung nach Gl. 4.14. Die Paulirepulsion überlagert sich dem attraktiven Potential. Das Adsorbat kann nicht mehr als punktförmig angenommen werden. Auch das Substrat verliert seine Eigenschaft als Kontinuum; lokale Effekte wie Korrugation und Elektronenspillout machen sich bemerkbar.

Eine Modifikation von Gl.4.14, in der mit einer Dämpfungsfunktion multipliziert und ein repulsiver Anteil addiert wird, wurde von Zaremba et al. [Chi92] vorgestellt. Das Modell lieferte für Edelgase auf den niedrigindizierten Au-, Ag-, Cu- und anderen Oberflächen gute Übereinstimmung mit Experimenten.

Eine andere Möglichkeit, Physisorption der Edelgase ohne die "Fernfeldnäherung" in Gl. 4.14 zu beschreiben, geben beispielsweise die Lennard-Jones-Potentiale. Die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Edelgasatom und Substrat mit einem solchen Potential führt auf der basalen Oberfläche von Graphit [Rou81] und auf dielektrischen Substraten (NaCl, MgO) [Ram92] zu befriedigenden Ergebnissen, versagt jedoch teilweise beim System Xe/Pt(111) [Bla89]. Obwohl derartige Paarpotentiale gelegentlich strukturelle und dynamische Eigenschaften der Edelgasadsorption gut beschreiben, ist eine generelle Anwendbarkeit im Physisorptionsfall nicht gegeben. Ramseyer et al. [Ram94] verglichen am System Xe/Cu(110) verschiedene Formen von Paarpotentialen und ein Morsepotential, das zusammen mit trigonometrischen Funktionen, die die Korrugation der Oberfläche beschreiben, verwendet wurde, mit den experimentellen Ergebnissen. Die Paarpotentiale liefern danach überhöhte Werte für die senkrechte Vibrationsfrequenz des Xenons und haben den Nachteil, daß sie grundsätzlich keine On-Top-Adsorption zulassen (siehe auch Kap. 4.6.1, erster Absatz). Auf der anderen Seite werden im Morsepotential, das sehr gut an das Experiment angepaßt werden kann, viele Parameter verwendet, so daß Rechenzeiten in komplexeren Fragestellungen größer werden und durch die zusätzlichen Freiheitsgrade eine direkte Verbindung zwischen dem Haltepotential und der Korrugation der Oberfläche nicht gegeben ist.

Außer dem attraktiven, durch fluktuierende Dipolmomente entstehenden van der Waals-Potential bewirkt auch das bei der Adsorption induzierte permanente Dipolmoment einen elektrostatischen attraktiven Beitrag  $\Delta E_{es}$  zur Bindungsenergie der Xe-Atome zum Substrat:

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

$$\Delta E_{es} = \frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot F^2 \dots \text{mit} \dots F = \mu_0 / \alpha \quad (\text{Gl. 4.15})$$

Gl. 4.15 beschreibt die potentielle Energie eines induzierten Dipols im Oberflächenfeld  $F$ . Diese einfache Betrachtungsweise ergibt im Xe/Ru(10-10)-System für  $\Delta E_{es}$  5.75 kJ/mol ( $\mu_0=3.2 \cdot 10^{-30}$  C m,  $\alpha=6 \cdot 10^{-40}$  F m<sup>2</sup>), trägt also ~20% zur Gesamtenergie von 29 kJ/mol bei. Von Schram [Sch71] vorgeschlagene Korrekturen beziehen die Schwächung des Oberflächenfeldes durch die zur Dipolschicht der reinen Oberfläche antiparallelen Adsorbatdipole und die Dipol-Dipol-Repulsion der Adsorbatatome ein. Diese Näherung wurde erfolgreich für das System Xe/Pd(110) [Küp79b] mit seinem sehr geringen Dipolmoment von 0.42 D verwendet, kann bei Xe/Ru(10-10) jedoch nicht überzeugen, da nach Schrams Rechnung bei Monolagenbedeckung keine Attraktion mehr, sondern eine Nettorepulsion von 1.4 kJ/mol resultieren würde. Weiterhin ergäbe sich bei Xe/Ru(10-10) eine lineare Abnahme der Bindungsenergie mit der Bedeckung, was einen Widerspruch zum Desorptionsenergieverlauf aus der Habenschaden-Küppers-Auswertung darstellt.

Eine andere Methode, um die Edelgas-Metall-Wechselwirkung zu beschreiben, ist auf Basis der Local Density Approximation (LDA) entstanden, die auf völlig anderen Grundlagen als die van der Waals-Bindung aufbaut. Es handelt sich um die WW zwischen einem Elektron und seinem positiven Austausch-Korrelations-Loch, die nicht direkt eine chemische WW darstellt. Vielmehr entsteht eine Bindung des Edelgasatoms an das Metall dadurch, daß die Valenzelektronen ihre Energie am meisten absenken, wenn sie so umfassend wie möglich von ihrem Austausch-Korrelations-Loch umgeben sind. Dies ist die treibende Kraft für die Polarisierung und letztendlich "Bindung" des Adsorbats. Obwohl in diese Theorie die bei Physisorption grundsätzlich gültige vdW-Wechselwirkung und das klassische Bildladungsmodell nicht einfließen, ergaben sich gute Ergebnisse für Jellium-ähnliche Systeme, wie beispielsweise für das Physisorptionspotential von Argon auf Ag(111) und das Dipolmoment von Xe/Al(111) [Lan81].

Direkten Einfluß auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung haben auch Oberflächenzustände [Ber96]. Sie können die Stärke der Bindung, den Abstand zur Oberfläche und die Wahl des Adsorptionsplatzes beeinflussen, da sie - neben der oberflächenspezifischen Elektronendichteverteilung - zum repulsiven Anteil des Physisorptionspotentials beitragen.

Neben dieser Art der Wechselwirkungen müssen aber auch chemische Beiträge zur Bindung berücksichtigt werden.

Frühere Field Emission Microscopy (FEM)-Messungen mit einkristallinen Spitzen aus Ir, Pt [Nie74a], [Nie74b] und W [Eng69] unterschiedlicher Oberflächenorientierungen ergaben kein einheitliches Bild, was den Zusammenhang zwischen Adsorptionsenergie und Koordination der Xe-Atome zum Substrat anbelangte. Jedoch wurde die höchste Adsorptionsenergie für die Flächen gefunden, die bei Xe-Adsorption die größte Austrittsarbeitänderung zeigten. Deshalb wurde ein chemischer Beitrag in Form eines Ladungstransfers zwischen Adsorbat und Substrat

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

angenommen. Die experimentellen Ergebnisse wurden im Rahmen von Mullikans Charge Transfer No Bond (CTNB)-Theorie [Mul62] gedeutet, die eine Stabilisierung des Xe-Me-Komplexes durch Ladungstransfer mit ionischem Charakter ( $\text{Me}^- + \text{Xe}^+$ ) vorsieht. Danach sollte Ladungstransfer bevorzugt an den dichtgepackten Oberflächen mit hoher Austrittsarbeit stattfinden, um die großen Anfangsdipolmomente und Adsorptionsenergien zu erklären.

Die Abnahme der Austrittsarbeit bei Xenonadsorption wurde von Flynn und Chen [Fly81] im Rahmen ihres „Optical Switch“-Modells über der Austrittsarbeit der reinen Oberfläche dargestellt und die Dipolmomente für eine konstante Zahl von  $10^{18}$  Xe-Atomen/ $\text{m}^2$  berechnet. Es zeigte sich, daß das Dipolmoment besonders bei der Adsorption von Xenon auf Alkalimetallen nur gering ist. Quantenmechanisch ist die Ausbildung eines Dipolmoments durch Mischung des Grundzustands mit angeregten Zuständen erklärbar. Der erste angeregte Zustand des Xenons ist ( $5p_{3/2} 6s$ ). Dieser gemischte Zustand mit Energie  $I^*$  kann nun bei der Physisorption mit energieähnlichen Leveln des Metallsubstrats in Wechselwirkung treten. Liegt  $I^*$  über der Austrittsarbeit  $\phi_c$  der reinen Oberfläche, können aufgrund der Paulirepulsion keine virtuell angeregten Elektronen in das Metall übertreten, der  $6s$ -Level liegt unterhalb  $E_F$  im bereits durch die Ru4d-Elektronen besetzten Bereich. Ist  $I^*$  aber kleiner als  $\phi_c$ , kommt es zu Ladungstransfer aus dem  $6s$ -Level, da diese Wellenfunktion dann Beiträge im Bereich der Metalloberfläche liefert, was ein Dipolmoment erzeugt.

Wandelt et al. fanden auf Pd einen gegenläufigen Trend von Adsorptionsenergie und Dipolmoment für die drei niedrigindizierten Flächen (111), (100) und (110) [Gum89]. Zur Erklärung wurde ein Modell herangezogen, das ähnlich wie im „Optical-Switch“-Modell von Flynn und Chen den  $6s$ -Level des Xenons für den Ladungsübertrag zum Metall verantwortlich macht, jedoch nicht von einem scharfen Übergang von polarem zu nichtpolarem Verhalten ausgeht, sondern explizit eine substratinduzierte, energetisch verbreiterte  $6s$ -Resonanz benutzt. Der abklingende Teil dieser Resonanz erstreckt sich bis weit unter  $E_F$ . Niedrige Austrittsarbeit führt zu einer hohen Besetzung dieser Resonanz und einer hohen Adsorptionsenergie. Andererseits ist die Zahl der für virtuelle Anregungen in die  $6s$ -Resonanz zur Verfügung stehenden Zustände geringer, was sich in einem kleineren Dipolmoment widerspiegelt. Unterstützung fand das  $6s$ -Resonanzmodell durch die Beobachtung, wonach direkt am Fermi-niveau nach Adsorption von Xe die Intensität stärker abnimmt als in anderen Bereichen des  $d$ -Bandes, Elektronendichte also aus dem Metall in den abklingenden Teil der Resonanz übergeht. Andererseits wurde von Pd(111) zu Pd(110) Intensitätserhöhung im Bereich von 2.2 bis 0.9 eV Bindungsenergie beobachtet, wiederum im Einklang mit dem Modell, daß die Energie der vom Fermi-niveau transferierten Elektronen bis zu einigen eV beträgt, wobei der überschüssige Energiebetrag eine Stabilisierung der „Bindung“ des Xenons an das Metall bewirkt. Auf die Existenz einer bis unter das Fermi-niveau reichenden  $6s$ -Resonanz wurde auch in STM-Messungen (bei dem im Constant Current Mode die Spitze der konstanten, lokalen Zustandsdichte am Fermi-niveau folgt) von Xe auf Ni(110) geschlossen, um den Kontrast in den

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Bildern zu erklären [Eig91]. Eine Analyse mittels Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) [Per94] ergibt für die Wechselwirkung des Xe6s-Levels mit Al(100) chemische Beiträge, die der Hälfte der gesamten Bindungsenergie entsprechen. Für die Wechselwirkung von Xe mit Ni erwarten die Autoren eine Schwächung der Wechselwirkung und eine wesentlich kürzere Xe-Ni-Distanz als auf Al. Narloch und Menzel fanden in einer LEED-IV-Analyse auch solche Hinweise auf chemische Wechselwirkung von Xe und Kr auf einer Ru(0001)-Oberfläche [Nar97], [Nar98]. Dort wurde die Stärke dieser Wechselwirkung eher gering eingeschätzt; jedoch führt sie zu On-Top-Adsorption und einer sehr geringen Distanz zwischen Adsorbat- und Substratomen.

Eine erste Aussage über die Größenordnung der chemischen Beiträge für das Xe/Ru(10-10)-System läßt sich durch die Abschätzung des Substrat-Adsorbat-Abstands ableiten. Antoniewicz [Ant74], [Ant75] leitete für ein Jellium/Edelgassystem mit einer Lennard-Jones- Wechselwirkung einen Ausdruck für das durch Bildladung induzierte statische Dipolmoment her:

$$\mu_0 = \frac{0.37 \cdot e \cdot \sqrt{a_0} \cdot \sqrt{\alpha^3}}{z_0^4} \quad (\text{Gl. 4.16})$$

( $\alpha$  Gasphasenpolarisierbarkeit,  $e$  Elementarladung,  $a_0$  Bohrscher Radius)

Für das Anfangsdipolmoment  $\mu_0=1.0$  D und  $\alpha=4 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup> erhält man  $z_0=1.8$  Å, für die aus dem Topping-Modell gewonnene Polarisierbarkeit  $\alpha=6.67 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup> ist  $z_0=2.2$  Å. Der Abstand des Zentrums eines Xe-Atoms von der Referenzebene ist auf Ru(10-10) nach Gl. 4.16 also annähernd doppelt so groß wie der Wert  $z_0=1.17$  Å, der für Xe/Pd(110) gefunden wurde [Gum89]. Den Hinweis, daß Xe auf Ru(10-10) eine größere Distanz zur Oberfläche (bzw. ihrer Referenzebene) als auf Pd(110) einnimmt, kann man aber auch aus der unterschiedlichen Relaxationsenergie  $E_{\text{Rel}}$  in den UPS-Spektren entnehmen, wenn man das Bildladungsmodell (Gl. 4.11) benutzt. Hohe Relaxationsenergien deuten auf eine effiziente Abschirmung und einen kurzen Abstand des Adsorbatatoms zur Oberfläche hin. Da die Relaxationsenergie von Xe/Pd(110) nach [Gum89]  $\sim 1.1$  eV beträgt, die von Xe/Ru(10-10) jedoch nur 0.8 eV, ist für das letztere System ein großer Abstand des Xenons von der Elektronendichte des Substrats wahrscheinlich. Der unmittelbare Vergleich der Relaxationsenergien zwischen den beiden Systemen bietet sich an, weil die Austrittsarbeit von Pd(110) mit 5.25 eV fast der von Ru(10-10) (5.3 eV) gleich ist.

Ein weiteres Argument für einen großen Xe-Ru(10-10)-Abstand läßt sich aus einer Betrachtung der Adsorptionsenergie erschließen. Sie ist bei Xe auf Pd(110) mit 42.6 kJ/mol wesentlich höher als auf Ru(10-10) mit 29 kJ/mol, obwohl das effektive van der Waals-Potential auf Ru(10-10) größer ist als auf Pd(110), da der Koeffizient  $C_3$  nach [Sch86] für Ru mit 3.337 eV um 13% höher ist als für Pd (2.819 eV). Der chemische Beitrag zur Bindung des Xenons muß auf Pd(110) also wesentlich stärker als auf Ru(10-10) sein. Dies kann man auch den UPS-Spektren im Bereich des d-Bandes entnehmen: Während auf den niedrigindizierten Pd-Oberflächen durch die Xe-

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Adsorption spezifische d-Band-Bereiche unterdrückt werden, ist auf Ru(10-10) eine im wesentlichen gleichmäßige Dämpfung zu erkennen, so daß keine starke, chemische Wechselwirkung zwischen bestimmten Metallbändern und der Xe6s-Resonanz beobachtet werden kann. Eine solche liegt sicherlich aufgrund der hohen Desorptionsenergie von 29 kJ/mol dennoch vor, jedoch konnte sie mit den verwendeten Meßmethoden nicht quantifiziert werden.

#### Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung

Die laterale Wechselwirkung ergibt sich aus der Differenz der Wechselwirkung zwischen zwei einzelnen Teilchen mit dem Substrat und der zweier Teilchen mit dem Substrat. Die wichtigsten Beiträge kommen von der Dipol-Dipol-Repulsion durch permanente Dipole, den substratvermittelten Dispersionsenergien, und von der van-der-Waals Attraktion, deren Eigenschaften im folgenden kurz skizziert werden:

##### *Dipol-Dipol-Repulsion*

Die Verknüpfung zwischen dem Haltepotential des Xenonatoms zum Substrat und dem Dipolmoment besteht in der Ladungsumverteilung bei der Adsorption. Die Repulsion dieser dabei entstehenden permanenten Dipole wurde zuerst durch Miller [Mil46] beschrieben; der Einfluß von Bildladungen auf die laterale Wechselwirkung wurde jedoch nicht explizit berücksichtigt. Daß das Feld des Bildladungsdipols die laterale Wechselwirkung der Dipole beeinflusst, wurde von Kohn und Lau [Koh76] gezeigt. Diese elektrostatische Zweiteilchen-Wechselwirkung verdoppelt sich bei der Adsorption:

$$E_{Dip} = -2 \cdot F_{Dip1} \cdot p_{Dip2} = -2 \cdot \frac{2 \cdot \mu_{Dip1}}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^3} \cdot \mu_{Dip2} \quad (\text{Gl. 4.17})$$

Gl. 4.17 gilt für parallele Dipole, wobei  $F_{Dip1}$  das Feld von Dipol 1 am Ort von Dipol 2 ist.

Antoniewicz zeigte, daß im depolarisierenden Feld, welches das effektive Dipolmoment eines Adatoms bestimmt, bei Anwesenheit einer perfekt abschirmenden Oberfläche Bildladungen eine Rolle spielen [Ant78]. Für im Vergleich zum Substratabstand große Adatomabstände führen die Felder dieser Bildladungen zu einer effektiven Verdopplung der Polarisierbarkeit von Xe-Atomen auf der Oberfläche, was die von Palmberg gefundene hohe Polarisierbarkeit von Xe/Pd(100) erklärte.

Aus der paarweisen Wechselwirkung der Dipolmomente (mit  $\mu_{Dip1} = \mu_{Dip2} = \mu_0 = 1 \text{ D}$ ) wurde aus der Rechnung (vom direkten, nächsten Nachbarn bis zum 20. Nachbarn, bei dem die Repulsion keine Rolle mehr spielt) ohne Berücksichtigung von Depolarisierungseffekten für die verschiedenen Xe-Phasen auf Ru(10-10) folgender Beitrag zur Repulsion erhalten: 3.2 kJ/mol für die (3x1)-

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Phase, 4.9 kJ/mol für eine (2x1)-Phase (die strukturell der (2x5)-Phase verwandt ist) und 7.2 kJ/mol für die Monolage.

##### McLachlan-Energie

Eine Möglichkeit, die substratvermittelte Wechselwirkungs-Energie zu quantifizieren, wurde von Sinanoğlu, Pitzer und McLachlan ausgedrückt [McL64]. Sie berechneten sie durch die zeitlich fluktuierenden Dipole mit Hilfe der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten des Substrats und der dynamischen Polarisierbarkeit des Adsorbates. In einer vereinfachten Geometrie wird für beide Adsorbatatome der gleiche Abstand  $z$  vom Substrat angenommen. Mit dem lateralen Abstand  $d$  beträgt die McLachlan-Energie  $E_{Mc}$

$$E_{Mc} = C_{s1} \cdot \left[ \frac{1}{d \cdot \sqrt{d^2 + 4 \cdot z^2}} \right]^3 \cdot \left[ \frac{4}{3} - \frac{4 \cdot z^2}{d^2 + 4 \cdot z^2} \right] - \frac{C_{s2}}{(d^2 + 4 \cdot z^2)^3} \quad (\text{Gl. 4.18})$$

$C_{s1}$  und  $C_{s2}$  sind dabei Koeffizienten, die in erster und zweiter Ordnung von der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten und Polarisierbarkeit abhängen. Die substratvermittelte McLachlan-Energie beträgt nach Bruch [Moo84] für das System Xe/Ag(111) 1.2 kJ/mol und für Xe/Pd(100) 0.7 kJ/mol.

Die Rechnungen für Ru(10-10) mit  $C_{s1}=110.2 \text{ eV} / \text{Å}^6$  und  $C_{s2}=85.65 \text{ eV} / \text{Å}^6$  [Sch86] ergeben für die Monolage ( $d=4.16 \text{ Å}$ ) folgende Werte:  $E_{Mc}=0.29 \text{ kJ/mol}$  für  $z=2.46 \text{ Å}$  (Muldenplatz) und  $E_{Mc}=0.13 \text{ kJ/mol}$  für  $z=3.53 \text{ Å}$  (On-Top), wobei diese  $z$ -Werte dem Hartkugelmodell entstammen.

##### van der Waals-Attraktion

Die laterale van der Waals-Attraktion entsteht aufgrund der Londonschen Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen durch ihre fluktuierenden Dipolmomente. Sie wird in Verbindung mit der Paulirepulsion oft durch ein paarweises (6,12)-Lennard-Jones-Potential genähert,

$$E_{LJ} = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[ \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right] \quad (\text{Gl. 4.19})$$

wobei der zu  $r^{-6}$  proportionale Term die Attraktion und der  $r^{-12}$ -Term die Repulsion enthält. Andere Potentiale besitzen für die Repulsion höhere Exponenten oder die Exponentialfunktion, um ein steileren Anstieg zu erzielen. Die Werte der Parameter  $\varepsilon$  und  $\sigma$  für die Xe-Gasphase betragen 2.400 kJ/mol und 3.885 Å [Bar76]. Die van der Waals-Attraktion sollte die Hälfte der Sublimationsenergie des Xenonfestkörpers ergeben, also ca. 7.7 kJ/mol. Bruch [Bru83] errechnete durch paarweise Summation des Barker X2-Gasphasenpotentials Werte von 7.46 kJ/mol für Xe/Ag(111) und 7.49 kJ/mol für Xe/Pd(100). Ähnliche Werte sollten auch für Xe auf Ru(10-10) gelten.

### Resultierende Wechselwirkung

Dipol-Dipol-Repulsion und substratvermittelte Wechselwirkungsenergie sind beide repulsiver Natur und gehen auf die Wechselwirkung mit dem Substrat zurück. Die Adsorption auf der Oberfläche bewirkt außerdem Spannungen im Substratgitter, die zu einer Repulsion der Adatome führen und wie die Permanentdipolwechselwirkung mit einem  $r^{-3}$ -Gesetz eingehen [Lau78]. Sie liefern aber bei großen Substrat-Adsorbatabständen nur kleine Beiträge, so daß im folgenden nicht näher darauf eingegangen wird. Die vdW-Wechselwirkung zwischen den Xe-Atomen ist dagegen attraktiv und kann in erster Näherung als vom Substrat nahezu ungestört - also wie in der Gasphase - betrachtet werden.

Die in Tabelle 4.2 gezeigten experimentellen Befunde an verschiedenen Oberflächen legen nahe, daß vertikale und laterale Wechselwirkung nicht entkoppelt werden können: Eine starke vertikale Wechselwirkung mit dem Substrat vermindert die laterale Attraktion der Xe-Atome und kann sogar zu einer Repulsion der Adteilchen untereinander führen. Neben Xe auf Ni(110) wurde dies auch bei den niedrigindizierten Pd-Oberflächen gefunden, wo bei kleinen Bedeckungen hohe Desorptionsenergien beobachtet werden, die mit zunehmender Bedeckung geringer werden. Das Xe/Ru(10-10)-System, bei dem die Desorptionsenergie mit 29 kJ/mol ebenfalls relativ hoch ist und welches eindeutig repulsive Wechselwirkung zeigt, bestätigt diesen Trend. Diese Annahme wird auch durch die Experimente mit der wasserstoffvorbedeckten Oberfläche gestützt. Die Desorptionsenergie wird gegenüber Adsorption auf der reinen Ru(10-10)-Oberfläche um ca. 6 kJ/mol abgesenkt. Gleichzeitig ändert sich das ausgeprägt repulsive Verhalten hin zu einer schwach attraktiven Wechselwirkung. Trischberger [Tri97b] fand auf der wasserstoffvorbedeckten Ni(110)-Oberfläche eine ähnliche Abnahme der Xe-Desorptionsenergie von ca. 5 kJ/mol gegenüber der reinen Oberfläche und eine Änderung der Desorption von erster nach nullter Ordnung. Die Abnahme der Desorptionsenergie von Xe nach Präadsorption von H kann mehrere Ursachen haben. Die Dielektrizitätseigenschaften der Oberfläche verändern sich und können das statische und dynamische Dipolmoment vermindern, was einen kleineren  $C_3$ -Koeffizienten (Gl. 4.14) und einen geringeren elektrostatischen Beitrag (Gl. 4.15) zur Folge hätte. Möglicherweise wirkt der Wasserstoff aber auch vorwiegend passivierend: Es ist bekannt [Chr89], daß Wasserstoff auf Ru(10-10) hochkoordinierte Adsorptionsplätze mit einer hohen Desorptionsenergie einnimmt, womit eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Ru4d-Zuständen einhergeht, so daß letztere abgesättigt sind und nicht mehr für eine chemische Wechselwirkung mit dem Xe zur Verfügung stehen. Im einfachsten Fall bewirkt die Präadsorption eine mehr oder weniger mit dem Substrat wechselwirkende Zwischenschicht, damit einen größeren Abstand des Xe von der der Metalloberfläche und einen geringeren chemischen Beitrag zur Wechselwirkung. Eine direkte repulsive, chemische Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Xenon ist dagegen auf Ru(10-10) aufgrund der starken Bindung des Wasserstoffs an das Substrat eher unwahrscheinlich.

4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Ober- fläche	$\Delta\phi_{ML}$ [eV]	$\mu_0$ [D]	$\alpha$ [ $10^{-30}$ $m^3$ ]	$E_{ad}^0$ [kJ/mol ]	$E_{ad}^{ML}$ [kJ/mol ]	ML- Atome [ $10^{18}/m^2$ ]	Xe-Xe- Abstand [Å]	Zitat
Ru(10-10)	1.29	1	6.67	29	20	5.61	4.16	Diese Arbeit
Pd(110)	0.96	0.44		42.6	38.5	5.8	4.49	[Wan84b]
Al(110)				18.3	17.4	5.6	4.41	[Sch91]
Pt(110)				32.4			4.16	[Tri97b]
Ni(110)				25.7	16.5		4.19	[Tri97b]
W(100)	1.05	0.98	6			~5.5		[Wan80]
Cu(110)				24.7	16.8		4.37	[Ber89]
Ru(0001)				22.4				[Sch90]
Ru(0001)				22.1				[Fri95]
Ru(0001)	0.34	0.25		21.5				[Wan81]
Pd(100)	0.94	0.95	8.2	31.4	28.9	5.8	4.48	[Pal71]
Pd(100)	0.7	0.45	3.6	26.5	~10±4	6.07		[Moo84]
Pd(100)	0.86	0.6	8.4	39	34.8	5.73	4.48	[Wan84b]
Ni(100)	0.376	0.29	3.52	22		5.65		[Chr82]
Pd(111)	0.85	0.7		35	<32.5	5.09	4.76	[Wan84b]
Pt(111)				24	27			[Sid90]
Pt(111)				24.4	26.5			[Wid98]
W(111)	1.1	0.50		42	38	5.8		[Dre74]
W(110)	~0.42	0.35	6.6	~22		~5.5		[Wan80]
Ni(111)				21	26			[Men87]
Ag(111)				20.7	21.7			[Ung82]

**Tabelle 4.2:** Übersicht über Eigenschaften der Xe-Adsorption auf Metalloberflächen

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Umgekehrt kann man aus den Experimenten mit der Wasserstoffpräadsorption vermuten, daß Oberflächenzustände für den Beitrag zur Bindung von Xe auf Ru(10-10) eine untergeordnete Rolle spielen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß Oberflächenzustände insbesondere bei Wasserstoffadsorption in der Regel gequenchet werden. Nach Bertel [Ber96] stehen sie damit für eine Repulsion nicht mehr zur Verfügung; die Wasserstoffpräadsorption sollte also eher zu größerer Attraktion des Xe zur Oberfläche führen (vorausgesetzt, die Oberflächenzustände waren vor der H-Adsorption zumindest teilweise besetzt) oder die Bindung nicht beeinflussen (wenn die OF-Zustände nicht besetzt waren).

Die starke Abnahme der Desorptionsenergie im Bereich zwischen kleinsten Bedeckungen und der Monolage von insgesamt 9 kJ/mol ist im wesentlichen auf die Dipol-Dipol-Repulsion benachbarter Xe-Atome zurückzuführen, die durch das hohe Anfangsdipolmoment und den geringen Abstand von 4.16 Å begünstigt wird. Die berechnete paarweise Dipolrepulsion liegt mit 7.2 kJ/mol relativ nahe bei den 9 kJ/mol, um die die Desorptionsenergie abnimmt. Der Beitrag der McLachlan-Energie ist demgegenüber mit maximal 0.29 kJ/mol gering. Die beiden substratvermittelten repulsiven Energien addieren sich also zu einem Wert, der recht nahe bei den experimentell gefundenen 9 kJ/mol liegt.

Eine ähnlich gute Übereinstimmung ergibt sich für die (2x5)-Phase. Die paarweise Dipolrepulsion ist mit 4.9 kJ/mol etwas geringer als die experimentell beobachtete Desorptionsenergieabnahme von ~5.5 kJ/mol. Auch hier wird die Bilanz durch Berücksichtigung der McLachlan-Energie in die richtige Richtung korrigiert. Diese wird mit abnehmendem lateralen Adsorbatabstand noch geringer als in der Monolage sein.

Die Berechnung der paarweisen Dipolwechselwirkung ist für die (3x1)-Phase mit einem relativ großen Fehler behaftet, da im favorisierten Strukturmodell (Abb. 4.41 a) die Ketten in [0001]-Richtung unendlich ausgedehnt sind. Die Dipolrepulsion wird in der paarweisen Summation als isotrop betrachtet. Aus den LEED- und TDS-Messungen ist es allerdings begründet, Attraktion über die Gräben hinweg zu anzunehmen. Daher sind die Werte aus der paarweisen Summation, die Repulsion über die Gräben benutzt, für die (3x1)-Phase sicherlich zu hoch. Die Vernachlässigung der Repulsion über die Gräben (also das Modell einer Xe-Kette, die in [1-210]-Richtung, aber nicht in [0001]-Richtung wechselwirkt) führt zu einer wesentlich realistischeren, geringeren Dipolrepulsion von nur 0.25 kJ/mol, wobei die McLachlan-Energie in der (3x1)-Phase sicherlich keine Rolle mehr spielt.

### 4.6.3 Vergleich der Bandstrukturen der Xe-Monolage auf Ru(10-10), Cu(110), H/Ni(110) und H/Pt(110)(1x2)

In XPS-Experimenten findet man grundsätzlich Dubletten in den Energieverteilungskurven für Elektronen, die aus vollbesetzten Orbitalen mit Drehimpulsquantenzahl  $l > 0$  angeregt werden. Für Xenon-Spektroskopie in der Gasphase zeigt sich dementsprechend die durch antiparallele Elektronenspins hervorgerufene Aufspaltung der 5p-Level in ein Dublett mit Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j=1/2$  und  $j=3/2$ . Die Adsorption von Xenon auf Oberflächen bewirkt eine Aufhebung der energetischen Entartung des  $5p_{3/2}$ -Levels bezgl. der Magnetquantenzahl und eine mit UPS sichtbare Aufspaltung in zwei Unterlevel mit den Magnetquantenzahlen  $m_j = \pm 1/2$  bzw.  $\pm 3/2$ , wie zuerst von Waclawski und Herbst [Wac75] diskutiert. Sowohl die physikalische Natur der Aufspaltung der  $5p_{3/2}$ -Level in Anwesenheit der Oberfläche als auch die energetische Reihenfolge der Level führte lange Zeit zu Kontroversen. Zum einen wurde das Oberflächenkristallfeld [Wac75] zur Erklärung der Aufspaltung herangezogen, eine andere Näherung verwarf dies, weil eine enorme Ladungsmenge von 0.5 Elementarladungen vom Oberflächen- zum Adsorbatatom übergehen müsste, um eine Aufspaltung von 0.3 bis 0.4 eV zu erreichen, und ging von Bildladungsabschirmung im Endzustand [Mat76], [Ant77] aus. Eine weitere Möglichkeit, die Entartung der Level bei der Adsorption aufzuheben, besteht in der Ausbildung einer Bandstruktur, in der das  $5p_{3/2}$ -Orbital bezüglich der Magnetquantenzahl unterschiedliche Überlappung mit nächsten Nachbarn aufweist, was durch die verschiedenen Anteile der Koordinaten (bei  $\Gamma$  hat der Zustand mit  $m_j=3/2$  xy-Charakter und der mit  $m_j=1/2$  xy(2/3)z-Charakter) an der Elektronendichtefunktion der verschiedenen 5p-Orbitale begründet ist. In diesem Fall stellt die Oberfläche nur das Haltepotential. Die Aufspaltung tritt in geordneten Adsorbatphasen, bei Inselwachstum und für repulsive Xe-Xe-Wechselwirkung bei höherer Edelgasbedeckung auf, was zuerst auf Pd(100) [Hor78], [Sch78], [Sch79] und später auf Cu(110) [Mar82], Al(111) [Man85], Pb(111) [Jac86], Pt(111) [Cas88], Graphit(0001) [Man88], Pt(110)-(1x2) [Wei95], H/Pt(110)-(1x2) [Tri97a], [Wid99] und H/Ni(110) [Tri97b] beobachtet wurde. Die Dispersion der Xe-Level auf Pd(100) bei Variation des Emissionswinkels konnte mit dem Einsatz des  $5p_{3/2}$ -Splittings korreliert werden, während bei niedrigeren Bedeckungen - also großen Teilchenabständen, die Wechselwirkung von Xe auf Pd(100) ist repulsiv - nur eine leichte Verbreiterung des  $Xe5p_{3/2}$ -Levels um 0.1 eV gegenüber dem  $Xe5p_{1/2}$ -Level zu sehen war. Diese marginale Verbreiterung ist gegenüber der durch laterale Wechselwirkungen der Xe-Atome hervorgerufenen zweitrangig und kann durch Bildladungseffekte oder das Kristallpotential gedeutet werden. In dieser Studie wurde außerdem durch Polarisationsmessungen bzw. den Vergleich der Bandstruktur mit Tight-Binding-Rechnungen [Kam81] auch die energetische Reihenfolge der  $5p_{3/2}$ -Level bestimmt. Bildladungseffekte sind danach für die enorme Aufspaltung nicht verantwortlich, da sie die umgekehrte Energieposition der  $5p_{3/2}$ -Sublevel vorhersehen.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Im folgenden sollen die Eigenschaften der Monolagenphasen von Xe auf Ru(10-10), Cu(110) [Mar82] und H/Ni(110) [Tri97b] verglichen werden. Tab. 4.3 zeigt die Bandbreiten, die für die verschiedenen Xe-Level mit ARUPS bestimmt wurden.

	$5p_{1/2}$ (meV)	$5p_{3/2}(m_j=1/2)$ (meV)	$5p_{3/2}(m_j=3/2)$ (meV)
<b>Ru(10-10), <math>\Gamma</math>M</b>	210	450	280
<b>Ru(10-10), <math>\Gamma</math>KM</b>	250	430	750
<b>Cu(110), <math>\Gamma</math>M</b>	400	550	570
<b>Cu(110), <math>\Gamma</math>KM</b>	400	600	800
<b>H/Ni(110), <math>\Gamma</math>M</b>	430	530	500
<b>H/Ni(110), <math>\Gamma</math>KM</b>	430	530	680

**Tabelle 4.3:** Bandbreiten der  $5p$ -Zustände bei Xe-Monolagen auf Ru(10-10), Cu(110) und H/Ni(110)

Gegenüber der typischen 2D-Bandstruktur von Xe/Cu(110) fällt auf, daß in  $\Gamma$ KM-Richtung eine Bandbreite des  $5p_{3/2}(m_j=3/2)$ -Zustands von 800 meV dort bereits bei einem relativ großen Xe-Xe-Abstand entlang der Gräben von 4.58 Å gefunden wird. Insofern ist es erstaunlich, daß im Xe/Ru(10-10)-System mit einem Xe-Xe-Abstand von 4.16 Å ein geringerer Wert erhalten wird. Auf Ru(10-10) nimmt ein Xe-Atom in der Monolage allerdings eine Fläche von 17.8 Å<sup>2</sup> ein, auf Cu(110) nur 16.6 Å<sup>2</sup>, also ~7% weniger. Berücksichtigt man die nächsten Xe-Atome in benachbarten Reihen, so ergibt sich auf Ru(10-10) ein Abstand von 4.76 Å, während auf Cu(110) der Abstand nur 4.27 Å beträgt. Dementsprechend ist die Bandbreite senkrecht zu den Gräben auf Ru(10-10) mit 280 meV wesentlich geringer als auf Cu(110) mit 570 meV. Ähnliches gilt auch für das Xe/H/Ni(110)-System. Während dort der Abstand von Xe-Atomen innerhalb der Ketten 4.4 Å beträgt, ist der nächste Nachbarabstand über die Gräben hinweg nur 4.15 Å. Dadurch ist dort die Fläche, die ein Xe-Atom beansprucht, mit ~15.5 Å<sup>2</sup> um 12% geringer als auf Ru(10-10). In  $\Gamma$ M-Richtung wurden 500 meV, in  $\Gamma$ KM-Richtung 680 meV Bandbreite gemessen.

Es gibt weitere Unterschiede zwischen der Xe-Monolage auf Cu(110) und H/Ni(110) einerseits und Ru(10-10) andererseits. Die Differenz der Bindungsenergie des  $5p_{3/2}(m_j=3/2)$ -Zustands am  $\Gamma$ - und am M-Punkt ist auf Ru(10-10) mit 280 meV viel geringer als bei Cu(110) mit 570 meV und H/Ni(110) mit 500 meV. Dies liegt an der unterschiedlichen Geometrie: Während auf Ru(10-10) der geringste Xe-Xe-Abstand entlang der Ketten mißt, ist er dort auf Cu(110) und H/Ni(110) am größten. Das Verhältnis zwischen dem Xe-Xe-Abstand in den Gräben und dem über die Gräben

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

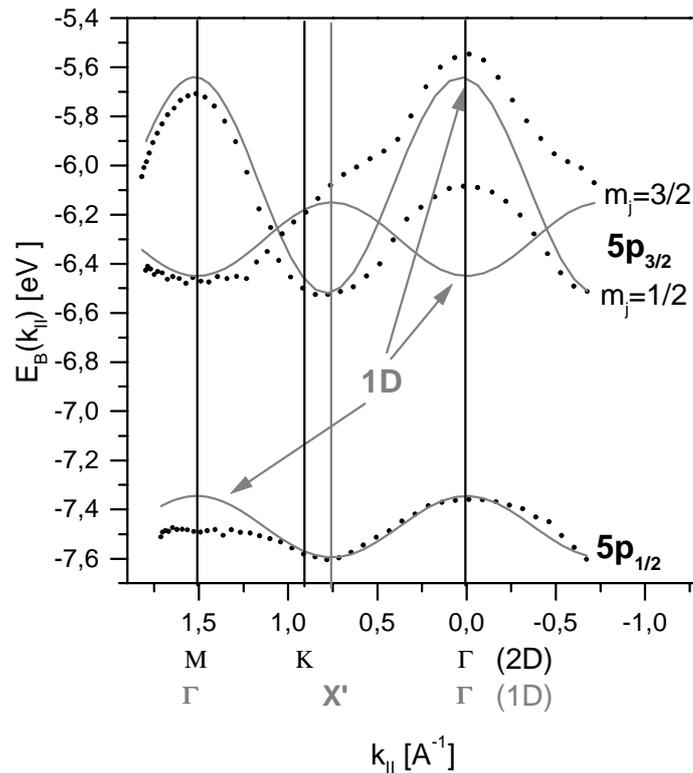
hinweg ist von entscheidender Bedeutung für die Energie am M-Punkt und die Dimensionalität der elektronischen Bandstruktur. Dies kann durch Bildung eines Grenzübergangs nachvollzogen werden: Hält man den Xe-Xe-Abstand innerhalb der Ketten konstant und entfernt benachbarte Ketten soweit voneinander, daß die Wellenfunktionen über die Gräben immer weniger überlappen, so erhält man eine Bandstruktur, die in  $\Gamma$ M-Richtung allmählich keine Dispersion mehr zeigt und in der die Energie am M-Punkt deswegen mit zunehmender Entfernung der Ketten energetisch immer näher an die des  $\Gamma$ -Punkts wandern muß, letztendlich also in eine 1D-Bandstruktur mündet. Insofern kann man allein aufgrund der Bandstrukturdaten ein quasihexagonales System als umso eindimensionaler bezeichnen, je geringer die Differenz der Energie am M- und  $\Gamma$ -Punkt ist.

Für eine "niedrigere Dimensionalität" des Xe/Ru(10-10)-Systems spricht auch, daß die höchste Bindungsenergie hier nicht wie in den Rechnungen für eine isolierte, exakt hexagonale Anordnung von Xe-Atomen von Hermann [Her80] und Kambe [Kam81] am K-Punkt zu finden ist. Das Maximum ist näher am X'-Punkt einer entsprechenden 1D-Bandstruktur zu finden, der genau in der Mitte zwischen  $\Gamma$ - und M-Punkt in  $\Gamma$ KM-Richtung liegt. Abb. 4.46 soll dies verdeutlichen. Hier wurde exemplarisch auf der Basis der Xe/H/Pt(110)-Meßdaten [Wid99] eine eindimensionale Bandstruktur, wie sie von den "Quantendrähten" in diesem System bekannt ist, für einen Xe-Xe-Abstand von 4.16 Å durch einfache Cosinusfunktionen mit Hilfe von Parametern für Energieoffset und Amplitude angedeutet, die die experimentell bestimmte Bandstruktur auf Ru(10-10) „anfitten“ sollen. Im H/Pt(110)-System sind benachbarte Xe-Ketten um 7.84 Å separiert, also um das 1.83-fache gegenüber den 4.282 Å auf Ru(10-10). Die Bandbreite des Xe5p<sub>3/2</sub>(m<sub>j</sub>=1/2)-Levels entspricht hier 950 meV, was für den Xe-Xe-Abstand von 4.16 Å im reinen 1D-System zu gering wäre; hier wären ~1.1 eV anzusetzen. Auch der Schwerpunkt inklusive dem unterschiedlichen Bindungscharakter der Bänder wurde nicht unter dem Gesichtspunkt der Spin-Bahn-Aufspaltung berücksichtigt.

Bei 1D-Strukturen ist die z-Richtung nicht wie im Fall der 2D-Bandstrukturen parallel zur Oberflächennormalen, sondern liegt in Richtung der Ketten. Dies bedeutet nicht nur eine andere Art der Überlappung benachbarter Xe-Atome (pp $\sigma$ -artig), sondern auch eine umgekehrte Reihenfolge der Energielage der Xe5p<sub>3/2</sub>-Level am  $\Gamma$ -Punkt im Vergleich zu hexagonalen 2D-Lagen. Die 1D-Bandstruktur zeigt am  $\Gamma$ -Punkt also bindenden Charakter für den 5p<sub>3/2</sub>(m<sub>j</sub>=3/2)-Zustand, während dort alle Level in der 2D-Bandstruktur antibindenden Charakter besitzen. Abgesehen von diesen gravierenden Unterschieden ist eine Ähnlichkeit mit der 1D-Bandstruktur nicht von der Hand zu weisen. Die 2D-Bandstruktur zeigt beim ersten Kreuzungspunkt der 1D-Bandstruktur bei 0.46 Å<sup>-1</sup> keine besonderen Eigenschaften. Anders beim zweiten Kreuzungspunkt bei 1.04 Å<sup>-1</sup>, in dessen Nähe auch in der 2D-Bandstruktur die Energie der beiden 5p<sub>3/2</sub>-Zustände nahezu gleich ist. Durch den Vergleich mit der 1D-Bandstruktur wird auch der Trend im Energieverlauf am M-Punkt transparenter: Mit abnehmendem 2D-Charakter (d. h., mit zunehmendem Xe-Kettenabstand) gleichen sich die Energien am  $\Gamma$ -Punkt und am M-Punkt

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

immer mehr an, für reinen 1D-Charakter sind die Hochsymmetriepunkte K und M natürlich bedeutungslos.



**Abbildung 4.46:** Vergleich zwischen 1D- und 2D-Bandstruktur

Das System Xe/Ru(10-10) hat eindeutig 2D-Charakter, wie man in ARUPS an der Dispersion der Bänder in beiden Richtungen sieht. Allerdings sind im LEED-Bild die Spots in [0001]-Richtung elongiert, d. h., in dieser Richtung ist die Korrelation deutlich schlechter als z. B. auf Cu(110), wo die Überstrukturreflexe eher kreisförmig sind. Dies ist eine Folge des unterschiedlichen Abstands der Xe-Ketten senkrecht zu den Gräben, der auf Cu(110) 3.61 Å, auf Ru(10-10) jedoch 4.282 Å beträgt, also bereits in der Größenordnung des Durchmessers eines Xe-Atoms (4.35 Å) liegt. Die Verzahnung zwischen benachbarten Xe-Ketten ist auf Ru(10-10) dadurch wesentlich geringer. Daraus resultiert eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß benachbarte Ketten exakt parallel zueinander angeordnet sind. Im Extremfall, daß alle Xenonatome sowohl in [1-210]-Richtung als auch in [0001]-Richtung in Ketten vorhanden sind, ergibt sich eine rechteckige Einheitsmasche

mit den Maßen  $4.16 \text{ \AA} \times 4.282 \text{ \AA}$  und dementsprechend auch eine rechteckige SBZ, deren Zonenrand in [0001]-Richtung wie in der quasihexagonalen Schicht bei Y bzw. M liegt. In [1-210]-Richtung liegt dieser Zonenrand aber genau auf dem X-Punkt einer rechteckigen Elementarzelle (und dem X'-Punkt der entsprechenden 1D-Struktur). Durch die Aufhebung des Versatzes in [1-210]-Richtung um eine halbe Gitterkonstante  $a$  in manchen benachbarten Ketten erhält man so eine Überlagerung aus zwei verschiedenartigen Brillouinzonen, die einerseits dazu führen, daß die Energie am M-Punkt sich der Energie am  $\Gamma$ -Punkt einer rechteckigen Elementarzelle (und 1D-Struktur) annähert, andererseits ergibt sich auch eine Verschiebung des K-Punktes in Richtung X'. Allerdings ist aufgrund der Tatsache, daß in der Monolage ein sicherlich nur geringer Anteil von rechteckigen SBZ-Elementen vorhanden ist (die sich im LEED-Bild im übrigen auch erst in der dritten Lage eindeutig zeigten), eher davon auszugehen, daß die oben geschilderten Eigenschaften aufgrund der großen Kettenabstände und damit einer niedrigeren Dimensionalität entstehen.

## 4.7 Anhang (Simulationsrechnungen)

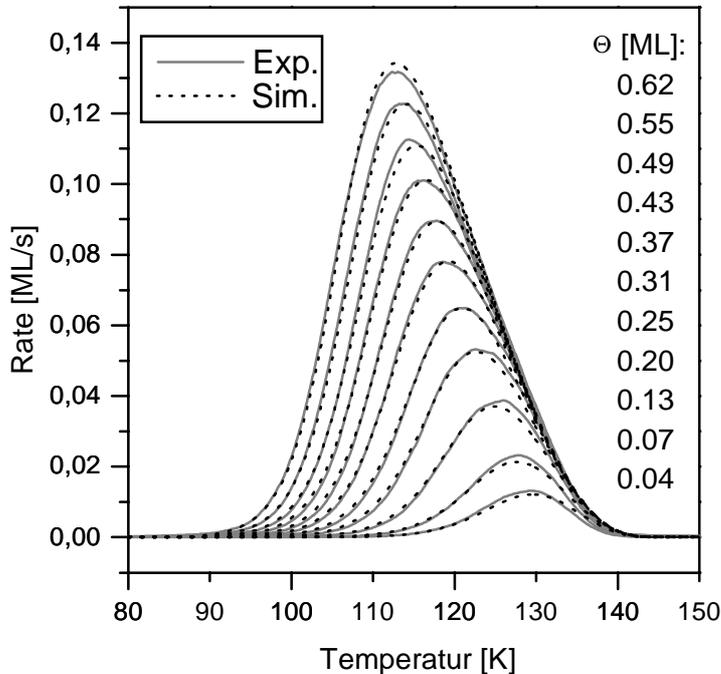
### 4.7.1 Simulation der TD-Spektren

Besonders auffällig bei den Thermodesorptionsspektren ist die gemeinsame, in einem weiten Bereich *lineare* Abstiegsflanke. Die Verbreiterung des Desorptionsspeaks mit zunehmender Bedeckung und das Zusammenfallen der Abstiegsflanke im Bereich kleiner Restbedeckungen ist für repulsive Wechselwirkungen plausibel und wurde neben anderen auch von Nagai [Nag86] beschrieben. Der Verlauf der Abstiegsflanke für konstante repulsive Wechselwirkung und eine Kinetik erster Ordnung ist dort konvex. Um den Einfluß der Parameter Desorptionsenergie und Frequenzfaktor auf die Form der TD-Spektren zu studieren, wurden sie (zumindest im Bereich, wo keine Kompression der Xe-Atome auftritt) simuliert. Ausgehend von der Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl. 3.16) wurde ein rekursiver Algorithmus durchgeführt, der die Desorption des Xenons nach erster Ordnung beschreibt. Die Normierung der experimentellen Desorptionsraten auf ML/s ermöglicht den direkten Vergleich mit der Simulation ohne Skalierungsprobleme. In diesen Algorithmus wurde die Desorptionsenergie explizit bedeckungsabhängig eingeführt. Sie ging mit verschiedenen, von der Momentanbedeckung abhängigen Testfunktionen in die Rechnung ein.

Eine grundlegende Schwierigkeit stellt die Approximation des Frequenzfaktors dar, weil die aus dem Habenschaden-Küppers-Verfahren gewonnene Bedeckungsabhängigkeit nicht ohne weiteres durch eine analytische Funktion darstellbar ist. Außerdem ist der Verlauf des Frequenzfaktors innerhalb der Rekursion (also über den gesamten Temperaturbereich der Desorption) nicht

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

bekannt. Aus diesem Grund wurde für die Simulation ein konstanter Frequenzfaktor von  $10^{12}$  wie bei der Redheadauswertung eingesetzt.



**Abbildung 4.47:** Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Spektren

Als Ergebnis sind die simulierten zusammen mit den experimentell bestimmten Spektren in Abb. 4.47 dargestellt. Es wurden die Thermodesorptionsspektren der Serie II (Kap. 4.2.2) verwendet, weil hier besonders viele Spektren im Submonolagenbereich vorliegen. Heizrate und Anfangsbedeckung für die Simulation sind die gleichen wie im Experiment. Die Form der Spektren wurde durch eine Testfunktion mit Abhängigkeit der Desorptionsenergie von der Quadratwurzel der Bedeckung erzielt:

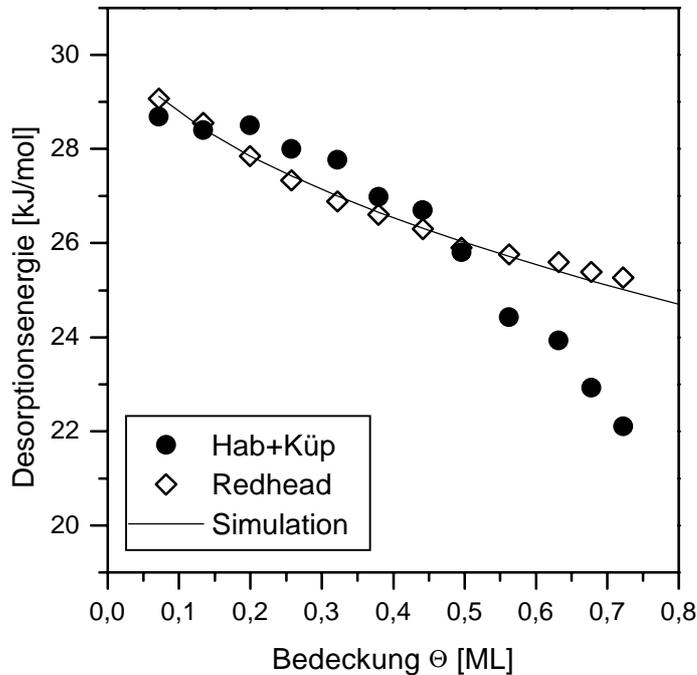
$$E_{Des}(\Theta) = E(\Theta \rightarrow 0) + q_{ww} \cdot \sqrt{\Theta} \quad (\text{Gl. 4.20})$$

$E(\Theta \rightarrow 0)$  ist hier die Adsorptionsenergie im Limit kleinster Bedeckung, die aus einer Extrapolation der Daten der Redheadauswertung des Experiments zu 31 kJ/mol bestimmt wurde.

Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung für den Skalierungsparameter der Repulsion  $q_{ww}=7$  kJ/mol. Allerdings ist die Quadratwurzel-Abhängigkeit der Desorptionsenergie nicht plausibel, da zumindest *direkte* repulsive Wechselwirkungen (Pauli, Dipol-Dipol) mit zunehmender Bedeckung überproportional ansteigen, was auch in der Habenschaden-Küppers-

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Auswertung gefunden wird (zumindest in dem Bedeckungsbereich, in dem keine Depolarisierung der Teilchen stattfindet).



**Abbildung 4.48:** Vergleich der Desorptionsenergie aus einer vollständigen Methode (Hab+Küp), mit der Abschätzung nach Redhead und der Testfunktion nach Gl. 4.20

Da der Frequenzfaktor konstant gehalten wurde, ist ein Vergleich der Daten mit der Auswertung nach Redhead sinnvoll. Dieser Verlauf der Desorptionsenergie wird gut mit der Wurzelfunktion aus Gl. 4.20 angefüttet, so daß sich in den simulierten Spektren die merkwürdige  $\Theta$ -Abhängigkeit der Desorptionsenergie dadurch erklären läßt. Die Simulation und das Redhead-Verfahren können also - zumindest beim Vorliegen repulsiver Wechselwirkungen - einen falschen Trend im Verlauf der Desorptionsenergie produzieren, da die Temperatur- und Bedeckungsabhängigkeit des Frequenzfaktors nicht berücksichtigt wird. Aus diesem Grund konnten die experimentellen TD-Spektren auch nicht unter Verwendung der Pauli- und Dipol-Repulsion simuliert werden.

Das Zusammenfallen der Abstiegsflanke über einen weiten Restbedeckungsbereich in der Simulation ist also eine Folge der schwächer als proportional zunehmenden repulsiven Wechselwirkung  $q_{ww} \cdot \sqrt{\Theta}$ . Diese sorgt für eine geringere Verschiebung der Peaktemperatur und kleinere Verbreiterung bei hohen Restbedeckungen im Vergleich zu einer der Bedeckung

proportionalen Repulsion. Dadurch wird zwar Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht, sie ist aus physikalischer Sicht aber zufällig, da der Frequenzfaktor nicht berücksichtigt wird.

#### 4.7.2 Monte Carlo Simulation

Als Ergänzung zu den Studien im Submonolagenbereich wurde versucht, die Wechselwirkungsmechanismen und die Entwicklung der LEED-Phasen mit Monte Carlo (MC)-Simulationsrechnungen nachzubilden. Neben dem Kawasaki-Algorithmus wird besonders der Metropolis-Algorithmus [Met53] häufig in den MC-Methoden eingesetzt, denen eine Boltzmannverteilung der Gesamtenergie zugrundeliegt. Die folgenden Ergebnisse wurden auf Basis des Metropolis-Algorithmus gewonnen, den ich einem Programm zur Beschreibung der Wirkung und Thermalisierung eines harmonischen Oszillators mit periodischen und festen Randbedingungen mittels Pfadintegralformulierung entnehmen konnte<sup>5</sup>.

Um die LEED-Phasen und die Desorptionsenergie zu simulieren, wurden zwei verschiedene Diffusionsmodelle als Grundlage für die Rechnungen erprobt:

Einerseits wurde mit einem Modell gearbeitet, das als Freiheitsgrade für ein Teilchen einen beliebigen Sprungwinkel und eine beliebige Sprungweite benutzte. Das Substratpotential wurde durch periodische Funktionen mit Potentialminima in Vielfachen der Gitterkonstante  $a$  und  $c$  in den beiden Kristallrichtungen nachgebildet. Zur Bestimmung der lateralen Energie wurde bis zu einer vorwählbaren Entfernung der Abstand aller Teilchen von der momentanen Position eines betrachteten Teilchens berechnet; sodann wurden die vom Abstand abhängigen Potentialwerte (Lennard-Jones-, Dipol- und McLachlan-Potential) addiert. Ebenfalls additiv ging das aus der Teilchenposition berechnete Substratpotential mit ein, um möglichst äquivalente Adsorptionsplätze (in den Potentialminima) zu bevorzugen. Dieses aufwendige Modell benötigte leider bereits bei kleinsten Gittern (18x12) und hohen Teilchenzahlen enorme Rechenzeit, so daß es für die Simulation der Xe-Phasen ausschied.

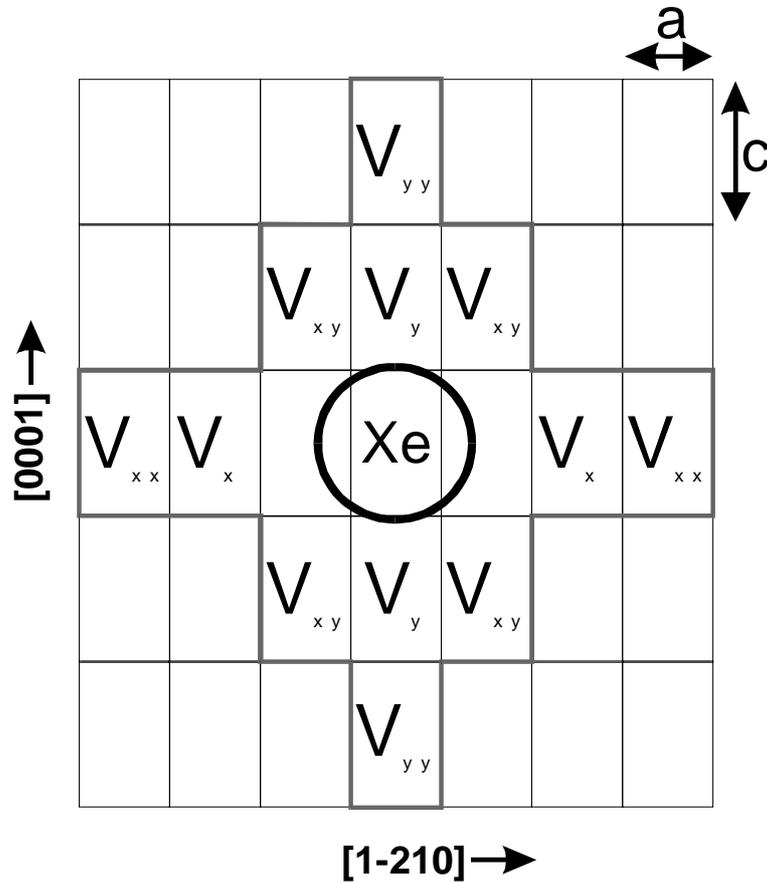
Das andere Modell lehnt sich an das Gittergasmodell an, das von Ertl et al. [Ert70] für die Simulation des Chemisorptionssystems O/Pd(110) verwendet wurde. Es liefert in annehmbaren Zeiten Daten für Gesamtenergie und LEED-Struktur, kann aber nicht für inkommensurable Phasen verwendet werden. In diesem Modell werden Wechselwirkungen nächster und übernächster Nachbarn durch entsprechend festgelegte Potentialwerte berücksichtigt. Von der Möglichkeit, Wechselwirkungen über die Diagonalelemente zu simulieren, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit kein Gebrauch gemacht. Den Hintergrund für die Wahl der Reichweite der

---

<sup>5</sup> Dieses Programm habe ich 1991 geschrieben und im Vortrag "Numerische Monte Carlo Methoden" im Theorieseminar "Pfadintegraldarstellung der Quantentheorie" bei Prof. Dr. W. Janke am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin vorgestellt

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Potentiale bildeten die LEED-Phasen, aus den Thermodesorptionsmessungen wurde ihr Betrag abgeschätzt.



**Abbildung 4.49:** Modellgitter für die MC-Simulation der Xe-Xe-Wechselwirkung. Relativ zur Entfernung vom momentan betrachteten Xe-Atom wird den Nachbarn ein unterschiedlicher Potentialwert zugeordnet

$V_x$ =Wechselwirkung nächster Nachbarn in  $[1-210]$ -Richtung, Abstand  $=2a$

$V_{xx}$ =Wechselwirkung übernächster Nachbarn in  $[1-210]$ -Richtung, Abstand  $=3a$

$V_y$ =Wechselwirkung nächster Nachbarn in  $[0001]$ -Richtung, Abstand  $=c$

$V_{yy}$ =Wechselwirkung übernächster Nachbarn in  $[0001]$ -Richtung, Abstand  $=2c$

$V_{xy}$ =Wechselwirkung diagonalen Nachbarn, Abstand  $=\sqrt{c^2 + a^2}$

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Das Gitter selbst enthält keine Anisotropieelemente. Diese werden einerseits durch den Durchmesser des Xe-Atoms verursacht: Jedes Xe-Atom blockiert einen direkt benachbarten Platz in [1-210]-Richtung, in [0001]-Richtung können jedoch alle nächsten Nachbar-Plätze belegt werden. Dadurch ergeben sich etwas komplexere Randbedingungen (und wesentlich längere Rechenzeiten) für die Diffusion als bei kleinen Adsorbaten, die in beiden Richtungen direkt benachbarte Plätze besetzen können. Andererseits ist durch die Besetzung äquivalenter Positionen auf der Oberfläche kein explizit abstandsabhängiges Potential notwendig, in das die rechtwinklige Struktur der Substrateinheitszelle eingeht. Die unterschiedlichen Abstände der Xe-Atome in [0001]- und [1-210]-Richtung werden vielmehr durch den unterschiedlichen Betrag des Wechselwirkungspotentials berücksichtigt. Weil das Modellgitter an sich nicht anisotrop ist, wurde es (bezüglich der Anzahl Gitterpunkte) quadratisch gewählt und an den Kanten rechnerisch periodisch fortgesetzt. In Abb. 4.49 ist die Zuordnung der Potentiale zu den Gitterplätzen gezeigt, die für jeweils ein Xe-Atom gelten.

Die Diffusionsrechnung startet zu einer vorgegebenen Bedeckung mit einer statistischen Anfangsverteilung. Anschließend wird zufällig ein Teilchen herausgegriffen und ein Platzwechsel durchgeführt. Ob dieser Platzwechsel beibehalten oder rückgängig gemacht wird, hängt von der Energiedifferenz ab und ist das Ergebnis des Metropolisalgorithmus. Diese Prozedur wird einmal für jedes Teilchen durchgeführt. Nachdem so alle Teilchen einmal geprüft wurden, ist ein Zyklus abgeschlossen und diese Programmschritte werden wiederholt. Nach 2000 Zyklen - im folgenden als *ein Durchgang* bezeichnet - wird anhand der statistischen Änderungen der Gesamtenergie geprüft, ob die Gleichgewichtskonfiguration erreicht ist. Dazu wird die momentane Gesamtenergie mit dem arithmetischen Mittelwert der letzten 10 Durchgänge verglichen. Liegt die Schwankungsbreite unter 0.5%, ist die Diffusionsrechnung zu diesem Bedeckungsgrad beendet. Als Kompromiß zwischen "kurzer" Rechenzeit und guter Entkopplung der periodischen Fortsetzung hat sich ein Gitter von 64x64 Plätzen erwiesen. Auf einem Pentium-II-Rechner mit 350 MHz ergab sich eine Rechenzeit von ~14 Stunden für eine Bedeckung von  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.44$  in einer kompilierten Visual-Basic 5.0-Version. Der Aufwand zur Erstellung einer speziellen Assemblerroutine für die Diffusionsrechnung erschien angesichts der Einfachheit und damit beschränkten Aussagekraft des Modells zu hoch.

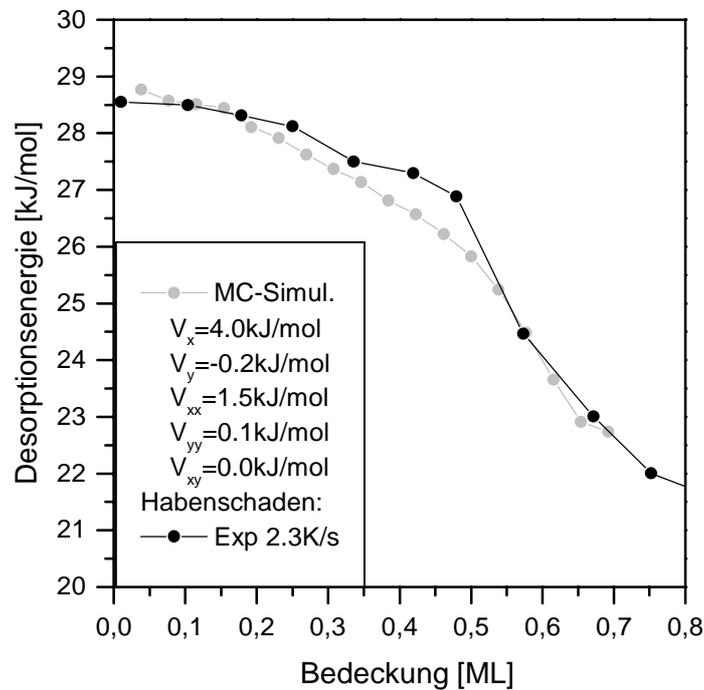
Weil der Einfluß des Potentials  $V_{xy}$  nicht abgeschätzt oder eindeutig strukturellen Eigenschaften der LEED-Phasen zugeordnet werden konnte, wurde es gleich Null gesetzt.

Unter Berücksichtigung der Strukturmodelle für die (3x1)- und die (2x5)-Phase und aus dem Verlauf der Desorptionsenergie wurde die Stärke und das Vorzeichen der lateralen Wechselwirkungen wie folgt ermittelt:

Bei der (3x1)-Phase mit  $\Theta_{\text{Xe/Ru}}=0.33$  sind in guter Näherung in [1-210]-Richtung nur Abstände nächster Nachbarn von 3a vertreten, während in der (2x5)-Phase der Xe-Xe-Abstand vorwiegend 2a beträgt. In beiden Fällen ist die Gesamtwechselwirkung repulsiv, wie die

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Thermodesorptionsdaten zeigen. Wegen der (aus den LEED-Daten ersichtlichen) Anordnung in Ketten längs [0001] wird zusätzlich eine geringfügig attraktive Wechselwirkung ( $V_y < 0$ ) in dieser Richtung angenommen. Der Abstand beträgt hier  $c$ . Andererseits ist in der (2x5)-Phase die Kettenlänge auf 2-3 Xe-Atome beschränkt. Effektiv kann diese gegenüber der (3x1)-Phase verkürzte Kettenlänge in der (2x5)-Phase durch repulsive Wechselwirkung übernächster Nachbarn in [0001]-Richtung ausgedrückt ( $V_{yy} > 0$ ) werden. Das Gesamtpotential  $V$  setzt sich aus der Summe aller Wechselwirkungsenergien zusammen, die mit der Bedeckung skalieren und die Desorptionsenergie repräsentieren (Xe-Adsorption ist ein nichtaktivierter Prozeß).



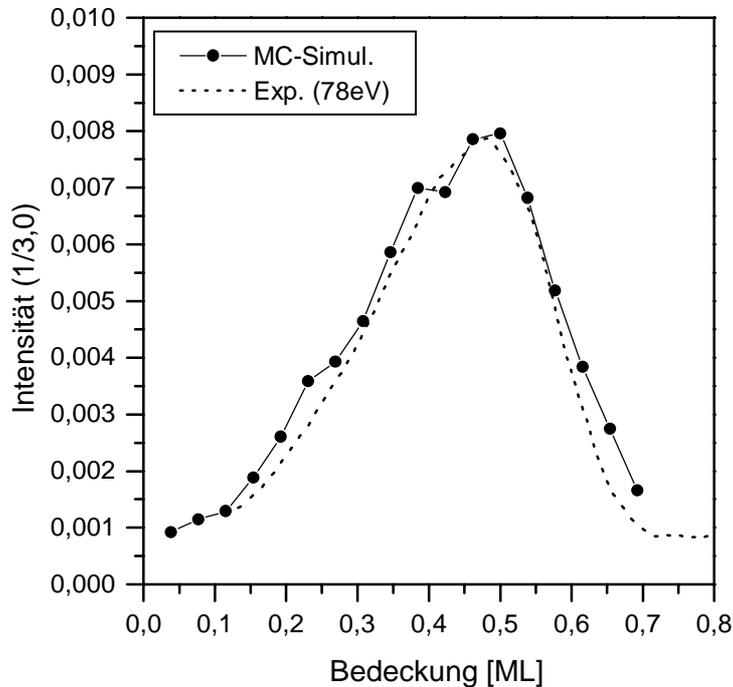
**Abbildung 4.50:** Desorptionsenergien aus dem Experiment und der MC -Simulation

In Abb. 4.50 ist die Desorptionsenergie als Funktion der Bedeckung für die MC-Simulation (mit den entsprechenden Parametern für  $V_x$ ,  $V_{xx}$ ,  $V_y$ ,  $V_{yy}$  und  $V_{xy}$ ) im Vergleich mit dem Experiment gezeigt. Hierbei wurde die Wechselwirkungsenergie  $V$ , die aus den MC-Rechnungen erhalten wurde, aus der experimentell ermittelten Desorptionsenergie bei  $\Theta=0.015$  ML subtrahiert. Die im Experiment beobachtete steilere Abnahme der Desorptionsenergie ab  $\Theta>0.5$  ML ist auch in der MC-Simulation zu erkennen und zeigt den stärker repulsiven Charakter der Wechselwirkung bei einer zunehmenden Anzahl von Teilchen auf benachbarten Plätzen in der (2x5)-Phase an.

#### 4 Resultate zur Xenon-Adsorption

Die Potentialwerte wurden wie folgt abgeschätzt:

Sowohl in der (3x1)- als auch in der (2x5)-Phase hat jedes Xe-Atom in [1-210]-Richtung zwei nächste Nachbarn. In der (3x1)-Phase hat die Adsorptionsenergie bei  $\Theta=0.5$  um  $\sim 3$  kJ/mol abgenommen; auf jeden Nachbarn entfallen damit  $V_{xx}\sim 1.5$  kJ/mol. Mit der voll ausgeprägten (2x5)-Phase bei  $\Theta=0.78$  fällt die Adsorptionsenergie weiter um insgesamt  $\sim 7$  kJ/mol, so daß  $V_x\sim 3.5$  kJ/mol beträgt. Die schwache Attraktion von  $V_y=-0.2$  kJ/mol nächster Nachbarn in [0001]-Richtung und noch schwächere Repulsion von  $V_{yy}=0.1$  kJ/mol spielt zwar für die LEED-Phasen eine Rolle, für die Desorptionsenergie sind diese beiden Beiträge aber vernachlässigbar.



**Abbildung 4.51:** LEED-Intensität des (1/3,0)-Reflexes in Abhängigkeit von der Bedeckung im Experiment und in der MC-Simulation

Das Modell weist zwei Unzulänglichkeiten auf. Zum ersten unterscheiden sich die zwei Submonolagenphasen durch die Kettenlänge in [0001]-Richtung, die bei der (3x1)-Phase unendlich, bei der (2x5)-Phase jedoch auf maximal 3 Xe-Atome begrenzt ist. Dies bedeutet, daß für höhere Bedeckungsgrade die Potentiale  $V_y$  und  $V_{yy}$  hin zu stärkerer Repulsion verändert werden müßten, da weiter entfernte Nachbarn noch repulsive Beiträge leisten. Die Reichweite der Wechselwirkung mußte aber beschränkt werden, um die Rechenzeit in annehmbaren Grenzen zu halten. Ein zweiter Punkt betrifft die maximale Bedeckung in der (2x5)-Phase. Im Limes  $\Theta_{Xe/Ru}$

#### *4 Resultate zur Xenon-Adsorption*

$\Theta = 0.5$  ist die Diffusion völlig unterbunden, da bereits alle verfügbaren Plätze besetzt sind. Bereits bei Bedeckungen um 0.68 ML ( $\Theta_{\text{Xe/Ru}} = 0.44$ ) ist die Diffusion stark gehemmt, da nur noch 12% freie Plätze verfügbar sind und die Platzwechselforgänge oszillierend um diese freien Plätze verlaufen, so daß im wesentlichen die zufällige Anfangsverteilung beibehalten wurde. Eine Änderung des Programms beinhaltete eine Bedeckungsgraderhöhung von  $0.02 < \Theta_{\text{Xe/Ru}} < 0.48$  in Schritten von 0.02, wobei die Endkonstellation der jeweils vorherigen Bedeckung übernommen wurde. Die zusätzlichen Teilchen wurden dann zufällig an freie Plätze verteilt. Trotzdem ergab sich dadurch genau wie bei der zufälligen Anfangsverteilung lediglich eine Anhäufung der LEED-Intensität auf der ( $\pm 1/2, k$ )-Linie, jedoch keine weiterreichende Ordnung.

Aufgrund der beiden oben erwähnten Eigenschaften des einfachen Modells konnte also die experimentell gefundene (3x1)-Phase, nicht aber die (2x5)-Phase simuliert werden.

Abb. 4.51 zeigt die Entwicklung der (3x1)-Phase in der MC-Simulation im Vergleich zu der schlecht geordneten (3x1)-Phase im Experiment (siehe auch Kap. 4.1.3). Das Maximum der experimentellen Phase wurde durch einen Faktor auf das Maximum der MC-Phase normiert. Die LEED-Intensität der MC-Simulation wurde für verschiedene Bedeckungen an der (1/3,0)-Position bestimmt, wobei eine Integration der Intensität in einer kreisförmigen Umgebung dieses Reflexes zu einer Ausmittelung von Intensitätsschwankungen führt und eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben kann.