

Kapitel 3

Wechselwirkung von Wasserstoff mit der $\text{Re}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

In diesem Kapitel werden die Meßergebnisse aller Methoden (LEED, TDS, $\Delta\Phi$, HREELS und UPS) vorgestellt und abschließend unter Einbeziehung vergleichbarer Adsorbat-Substrat-Systeme aus der Literatur diskutiert und interpretiert. Die Schwerpunkte liegen hierbei auf der Erörterung der strukturellen, energetischen, kinetischen und elektronischen Aspekte. Mit zunehmender Bedeckung formt der Wasserstoff unterschiedliche Überstrukturen auf der Rheniumoberfläche aus. Das Hauptanliegen dieser Arbeit bildet die Entschlüsselung der Adsorptionsgeometrie dieser Überstrukturen.

3.1 LEED-Ergebnisse

Die Beugung langsamer Elektronen ist, wie bereits im Grundlagenkapitel ausgeführt, eine äußerst wirksame Methode zur Charakterisierung und Strukturbestimmung des Adsorbat-Substrat-Systems Wasserstoff-Rhenium.

Das folgende Kapitel gliedert sich deswegen zuerst in eine Vorstellung der beobachteten Wasserstoffstrukturen. Hierauf folgt sowohl die Präsentation der Ergebnisse zur Entstehung und Charakterisierung der Wasserstoffadsorptionsphasen als auch die Darstellung der Existenzbereiche (abhängig von Bedeckung und Proben temperatur) der jeweiligen Wasserstoffphasen.

Anschließend wird die Messung der $I(V)$ -Kurven, die die Grundlage für die Strukturbestimmung bildet, beschrieben. Das Kapitel schließt mit der Darstellung der durch die Strukturanalyse [37] bestimmten geometrischen Parameter für die reine Rheniumoberfläche und die wasserstoffinduzierte $c(2 \times 2)$ -3H-Phase.

3.1.1 Geordnete Wasserstoff-Phasen

Die Wasserstoffadsorption wurde in einem Temperaturbereich von 100 bis 500 Kelvin untersucht. Der Wasserstoff adsorbiert in diesem Temperaturintervall atomar auf der Rheniumoberfläche, dieses wird durch Isotopenaustauschmessungen belegt. Vor der Adsorption zeichnet sich die reine $(10\bar{1}0)$ -Rheniumoberfläche durch ein Beugungsbild mit scharfen, wohlgeordneten Hauptstrukturreflexen aus. Der Wasserstoff ordnet sich bereits bei einer Adsorptionstemperatur von 120 Kelvin. Mit zunehmender Wasserstoffexposition können die folgenden LEED-Strukturen beobachtet werden:

- a) $c(2 \times 2)$ -3H Überstruktur
- b) (1×1) -2H Sättigungsstruktur

a) Nach einer Wasserstoffdosis von 18 Langmuir bildet sich eine $c(2 \times 2)$ -Phase aus. Die Bedeckung¹ Θ beträgt 1,5. Die halbzahligen Zusatzreflexe sind im Vergleich zu den Hauptstrukturreflexen der reinen Oberfläche deutlich breiter. Auffällig ist die hohe Intensität der Zusatzreflexe (siehe hierzu auch 3.1.2 u. 3.1.4.2).

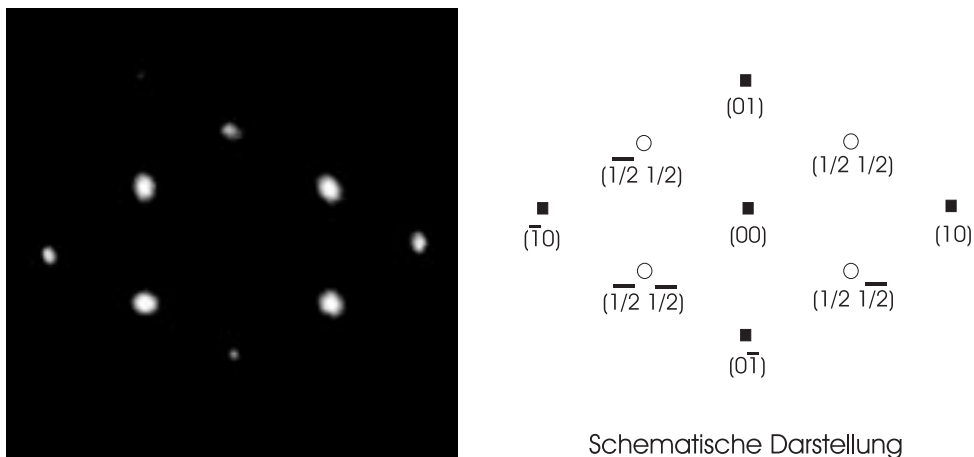


Abbildung 3.1: LEED-Bild der $c(2 \times 2)$ -Phase bei 50 eV.

Bietet man höhere Wasserstoffdosen an, so verschwinden die halbzahligen Zusatzreflexe allmählich wieder.

b) Als Sättigungsbelegung mit Wasserstoff stellt sich die (1×1) -2H-Struktur ein. Wegen der starken Abnahme des Haftkoeffizienten bei höheren Dosen werden für die Ausbildung der (1×1) -2H-Phase Wasserstoffangebote von über 100 Langmuir benötigt. Die Wasserstoffbedeckung² beträgt hier 2,0.

¹vgl. Kapitel 3.2.2

²siehe 1

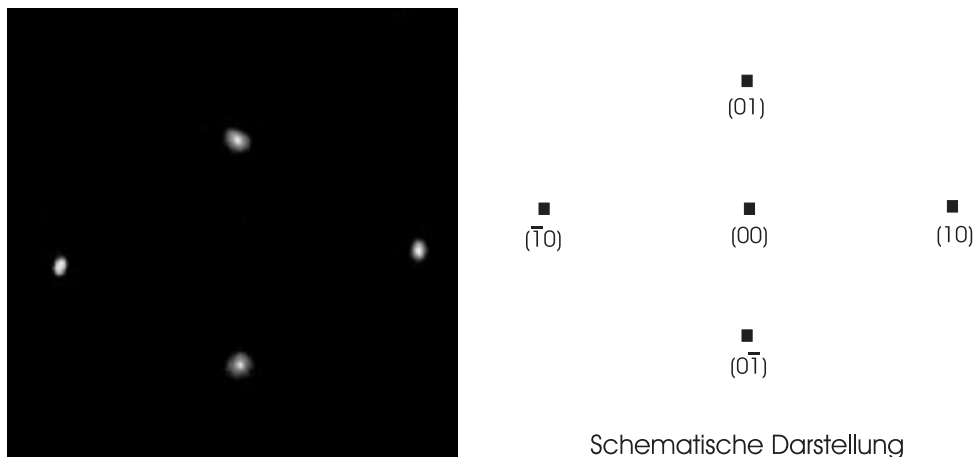


Abbildung 3.2: LEED-Bild der (1×1) -Phase bei 50 eV.

Bei genauer Betrachtung der Wasserstoff-LEED-Strukturen fällt die Parallele zum H/Ru($10\bar{1}0$)-System auf [92, 91]. Die bei H/Re beobachtbaren Überstrukturen treten auch bei H/Ru auf und besitzen übereinstimmende Bedeckungen. So zeigt das H/Ru($10\bar{1}0$)-System mit $\Theta = 2,0$ dieselbe Sättigungsbelegung wie die Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche.

Aufgrund der Morphologie der reinen Oberfläche kämen zum Vergleich die „grabenartigen“ Co($10\bar{1}0$)- und die Ni(110)-Flächen in Betracht ([48, 47] und z. B. [123, 27, 23, 129, 88]). Bei Wasserstoffbelegung zeigen sich jedoch Unterschiede zwischen diesen Oberflächen und der Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche. So liegt die Sättigungsbelegung der Ni(110)- und Co($10\bar{1}0$)-Oberflächen bei $\Theta = 1,5$. Auch bilden sich bei den beiden letztgenannten Systemen andere Überstrukturen [20] aus, da dort Rekonstruktionsmechanismen existieren, die von denen des H/Re- bzw. des H/Ru-Systems abweichen. Hier soll nicht weiter auf diese Unterschiede eingegangen werden. Diese Überlegung aber zeigt, daß die Parallelen von H/Ni(110) und H/Co($10\bar{1}0$) zum H/Re($10\bar{1}0$)-System nicht so groß sind wie vom H/Ru($10\bar{1}0$)- zum H/Re($10\bar{1}0$)-System, und sich deswegen bei der späteren Diskussion unserer Ergebnisse (siehe Kap. 3.6) der Vergleich mit H/Ru eher anbietet.

3.1.2 Entstehung und Charakterisierung der Wasserstoff-Phasen

Betrachtet man bedeckungsgradabhängig die Änderung der Beugungsintensitäten und die Änderung der Profilform der Beugungsreflexe, so lassen sich Aussagen zu den Existenzbereichen der einzelnen LEED-Phasen des Adsorbat-Substratsystems treffen.

Mit Hilfe des AUTO-LEED-Systems (vgl. Kapitel 2.1.1.2.2) wird die Intensität eines Beugungsreflexes bei Variation der Wasserstoffdosis aufgezeichnet.

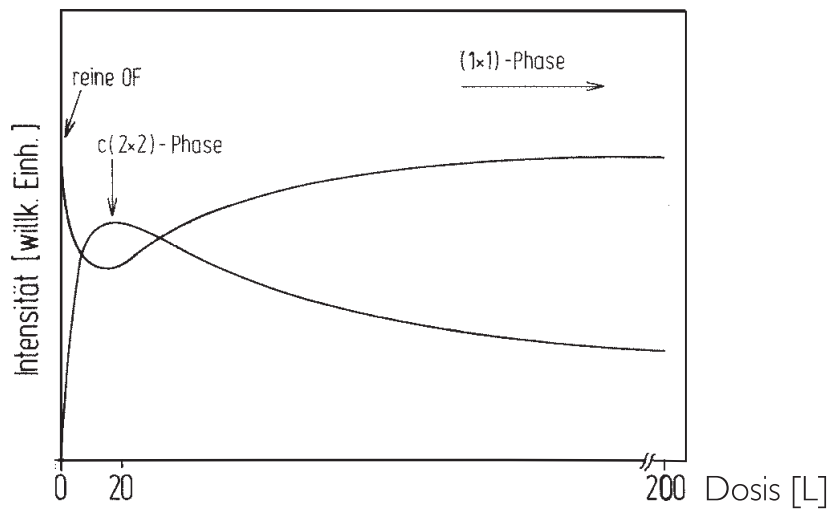


Abbildung 3.3: $I(Dosis)$

Abbildung 3.3 zeigt den Intensitätsverlauf des $(1,0)$ -Hauptstruktur und des $(1/2,1/2)$ -Überstrukturreflexes bei 50 eV.

Für die reine Oberfläche besitzt der $(1,0)$ -Reflex die größte Intensität. An der Position $(1/2,1/2)$ im Impulsraum ist zunächst keine Intensität zu detektieren. Sobald Wasserstoff angeboten wird, nimmt die Intensität des $(1,0)$ -Reflexes ab; gleichzeitig deutet sich der $(1/2,1/2)$ -Reflex an. Dieser $(1/2,1/2)$ -Reflex gewinnt seine maximale Intensität nach einer Dosis von ca. 15 bis 18 Langmuir. Die $c(2 \times 2)$ -Überstrukturphase ist optimal ausgebildet. (Die Wasserstoffbedeckung liegt bei $\Theta = 1,5$ (vgl. Kapitel 3.2.2).) Hier ist die Intensität des $(1,0)$ -Reflexes auf $2/3$ ihres Anfangswertes gesunken und mit der Intensität des $(1/2,1/2)$ -Reflexes vergleichbar.

Wird die Dosis weiter erhöht, so nimmt die Intensität des halbzahligen Reflexes schnell auf $1/4$ ihres Maximalwertes ab. Wegen des bei höheren Wasserstoffdosen geringeren Haftkoeffizienten bei Wasserstoff (vgl. Kapitel 3.2.3), sind Wasserstoffexpositionen von 100 bis 200 Langmuir nötig, um die halbzahligen Reflexe gänzlich verschwinden zu lassen. Bemerkenswert ist ebenso, daß für Dosen oberhalb 18 Langmuir die Intensität des $(1,0)$ -Reflexes in dem Maße zunimmt, wie sie beim halbzahligen Reflex abnimmt. Die Intensität des $(1,0)$ -Reflexes bei ausgebildeter (1×1) -Sättigungsstruktur ist schließlich wieder mit der Intensität des $(1,0)$ -Reflexes der reinen Oberfläche zu vergleichen. Aufgrund von Defekten bei der Ausbildung der (1×1) -Struktur ist die Intensität des $(1,0)$ -Reflexes bei Sättigungsbelegung jedoch geringer als bei der reinen Oberfläche.

Weitere wichtige Informationen zu dem Übergang von einer LEED-Phase in die nächste liefert die Auswertung der Intensitätsprofilmessungen für unterschiedliche Bedeckungen.

Abbildung 3.4 zeigt Profilmessungen im Impulsraum. Das Meßfenster ist in $[1\bar{2}10]$ -Richtung durch den $(0,0)$ - und den $(1,0)$ -Reflex gelegt. Für die reine

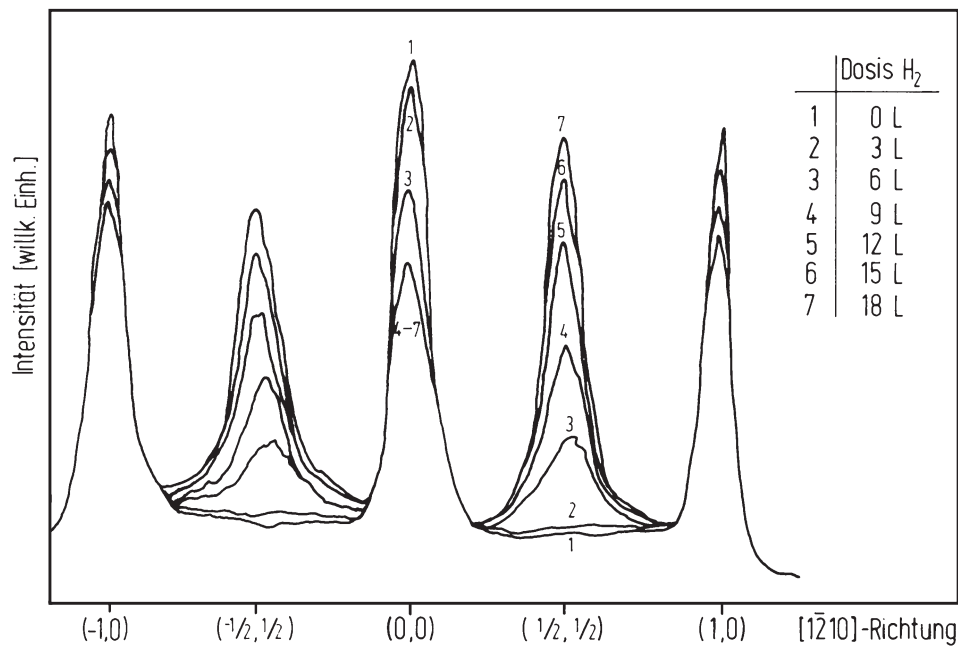


Abbildung 3.4: $I(\vec{k}_{\parallel})$ - Profilform der Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Wasserstoffdosis

Oberfläche sind die Hauptstruktureflecke scharf, und somit ist die Halbwertsbreite der Reflexe klein. Diese geringe Halbwertsbreite im Impulsraum bedeutet, daß im Realraum ein großer Bereich des Substrats wohlgeordnet ist und wenige Defekte existieren. Erhöht man die Bedeckung so weit, daß sich die $c(2 \times 2)$ -Phase ausbildet, so zeigt sich an der $(1/2, 1/2)$ -Position im \vec{k} -Raum ein intensitätsstarker Peak (Abbildung 3.4). Die Halbwertsbreite dieses Peaks und der Reflexe bei $(0,0)$ und $(1,0)$ ist deutlich größer als die Halbwertsbreite der Reflexe der reinen Oberfläche. Für den Ortsraum bedeutet das, daß weniger Substratome perfekt im Substratgitter angeordnet sind. Ferner ist auch die Domänengröße des Adsorbats nicht so groß, daß die Halbwertsbreite der Überstruktureflecke mit der Halbwertsbreite der Hauptstruktureflecke der reinen Oberfläche übereinstimmt.

Schließlich verschwinden bei der Wasserstoffsättigungsbelegung ($\Theta = 2,0$) die halbzahligen Zusatzreflexe wieder. Auch bei dieser (1×1) -Phase ist die Halbwertsbreite der Hauptstruktureflecke größer als bei der reinen Oberfläche. Für den Ortsraum heißt dieses, daß die integrale Ordnung von Substrat und Adsorbat bei $\Theta = 2,0$ kleiner als bei der reinen Oberfläche ist.

3.1.3 Existenzbereiche der Wasserstoff-Phasen

Einen wichtigen Mosaikstein in der Charakterisierung eines Adsorptionssystems gewinnt man mit der Messung der Existenzbereiche der Wasserstoffadsorptionsphasen. Sie beschreiben, welche Überstrukturphasen sich in Abhängigkeit von der Proben temperatur und der Adsorbatbedeckung ausbilden können.

Die Intensität eines Beugungsreflexes ist auch von der Proben­temperatur abhängig und nimmt bei Temperaturerhöhung ab. Beschrieben wird dieses Verhalten durch den Debye-Waller-Faktor ([87, 109]). Zwei Temperaturen sind hierbei besonders ausgezeichnet: die kritische Temperatur, T_c , und die Desorptionstemperatur, T_{Des} . T_c charakterisiert den Übergang von der geordneten in die ungeordnete Phase. Oberhalb T_{Des} ist der Wasserstoff schließlich soweit thermisch angeregt, daß er zum Molekül rekombinieren und desorbieren kann. Für die Erstellung der einzelnen Existenzbereiche der Wasserstoffadsorptionsphasen wurde die Probe zunächst mit einer bestimmten Menge Wasserstoff vorbelegt. Dann erfolgte das Aufheizen der Probe auf die gewünschte Temperatur. Nach dem Abkühlen konnte die zugehörige LEED-Intensität bestimmt werden. Durch wiederholte Messungen war es möglich, die kritische Temperatur und die Desorptionstemperatur innerhalb gewisser Fehlergrenzen von ± 15 K zu messen.

Für das Wasserstoff-Rhenium-System gliedert sich die Darstellung 3.5 der Existenzbereiche der Wasserstoffadsorptionsphasen in vier Regionen. Bei sehr

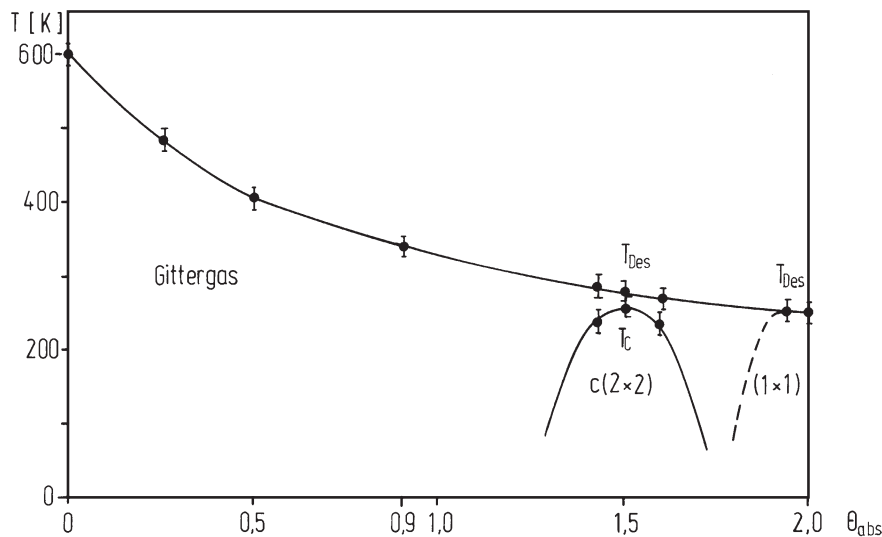


Abbildung 3.5: Existenzbereich der LEED-Phasen

niedrigen Bedeckungen und nicht zu tiefen Temperaturen befindet sich der adsorbierte Wasserstoff auf wahrscheinlich identischen Adsorptionsplätzen. Zwischen den Adsorbatteilchen bildet sich jedoch noch keine Fernordnung aus. Im Beugungsbild ist somit keine Überstruktur zu erkennen, nur der diffuse Untergrund steigt an. Man spricht hierbei von Gittergas.

Wird die Wasserstoffbedeckung sukzessive erhöht, so bildet der adsorbierte Wasserstoff eine langreichweitige Ordnung aus. Im Beugungsbild zeigt sich die $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. Sie ist für $\Theta = 1,5$ optimal entwickelt. Heizt man nun den Kristall für diese Bedeckung auf eine Temperatur oberhalb von 240 Kelvin auf, so sind die Überstruktureffekte nicht mehr zu beobachten. Da allerdings

die Adteilchen bei einer Temperatur unterhalb 265 Kelvin (T_c) zum großen Teil nicht desorbieren, ist die $c(2 \times 2)$ -Überstruktur nach Abkühlen der Probe auf 120 Kelvin wieder voll ausgeprägt beobachtbar. Wird die Temperatur hingegen bei $\Theta = 1,5$ einmal über 280 Kelvin (T_{Des}) erhöht, so desorbieren Adsorbateilchen von der Probe. Sind genügend Adteilchen desorbiert, so läßt sich auch nach dem Abkühlen auf 120 Kelvin keine Überstruktur mehr detektieren.

Erhöht man die Bedeckung von $\Theta = 1,5$ auf $\Theta = 2,0$, so verschwindet die $c(2 \times 2)$ -Überstruktur allmählich, und die (1×1) -Sättigungsstruktur erscheint. Für diese Bedeckung ist eine Unterscheidung von T_c und T_{Des} äußerst schwierig, denn bereits bei einer Temperatur oberhalb von 220 K desorbiert ein nicht unerheblicher Teil der adsorbierten Wasserstoffatome. Ein ähnliches Verhalten tritt auch bei H/Rh(311) [67] auf. Dort findet man bei einer Bedeckung von 0,5 ein direktes Desorbieren von Wasserstoff aus der (1×2) -H-Phase heraus. Im Rahmen unserer Möglichkeiten können wir nicht sagen, ob die meisten adsorbierten Wasserstoffatome erst einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang auf der Oberfläche durchlaufen und dann bei einer weiteren Temperaturerhöhung desorbieren, oder ob sie gleich desorbieren. Wird der Kristall jedoch über 250 K geheizt, so desorbieren Adsorbateilchen. Je nachdem, wie hoch die Temperatur und die Heizdauer gewählt wird, desorbiert der gesamte Wasserstoff oder nur ein Teil der Gesamtmenge. Insbesondere ist es möglich, durch die Desorption die Menge des auf dem Kristall adsorbierten Wasserstoffs um 1/4 zu verringern und dann die Probe auf 120 Kelvin abzukühlen. Nach dieser Prozedur sollte sich der für die optimale Ausbildung der $c(2 \times 2)$ -Phase erforderliche Bedeckungsgrad $\Theta = 3/2$ wieder einstellen und sich damit die $c(2 \times 2)$ -Phase im LEED-Bild zurückbilden. Dies wird auch tatsächlich gefunden.

3.1.4 I(V)-Spektren

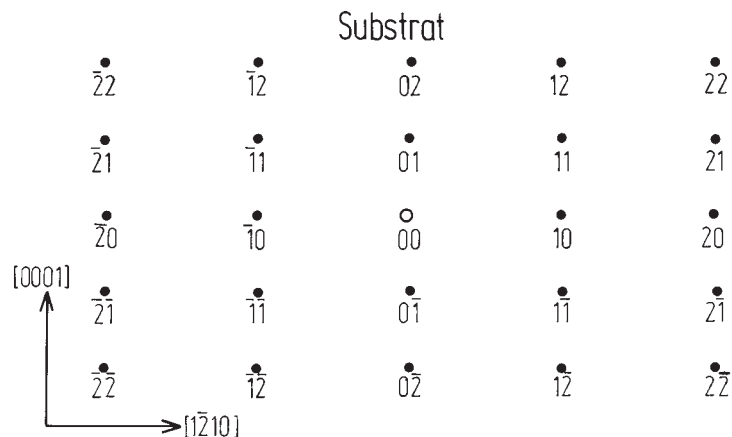


Abbildung 3.6: Reflexindizierung [6]

Die in diesem Kapitel dargestellten I(V)-Messungen wurden zum Teil von Herrn K. Bedürftig im Rahmen seiner von mir betreuten Diplomarbeit und darüber hinaus von mir in Zusammenarbeit mit Herrn W. Frie (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Heinz, Universität Nürnberg-Erlangen) u. a. in Erlangen durchgeführt. Herr Bedürftig hat bereits I(V)-Kurven im Rahmen seiner Diplomarbeit [6] präsentiert. Für den Gesamtkontext ist es nötig, auf die Messungen Bezug zu nehmen, da der fragliche Satz von I(V)-Spektren der Erlanger Theorie-Gruppe um Herrn Prof. Dr. Heinz als Grundlage für eine dynamische Strukturanalyse diente. Erst kürzlich wurden durch diese Strukturanalyse die geometrischen Parameter der $c(2 \times 2)$ -3H/Re-Phase und der reinen Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche entschlüsselt. Die Abbildungen 3.6 und 3.7 zeigen die Nomenklatur der Reflexindizierung. Sie ist in leicht abgeänderter Weise aus der Diplomarbeit K. Bedürftig übernommen.

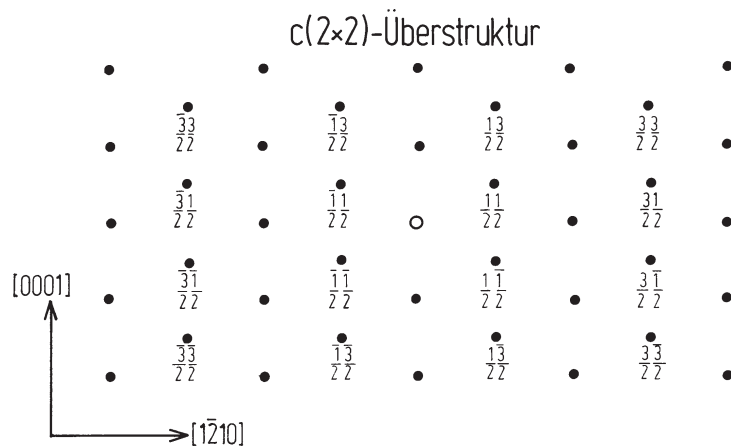


Abbildung 3.7: Reflexindizierung [6]

3.1.4.1 Durchführung der Messungen

Die Messungen der I(V)-Kurven erfolgte bis maximal 40 Minuten nach dem Ende der Präparation. Bei einem Restgasdruck von maximal $p = 5 \times 10^{-10}$ mbar, der von Wasserstoff dominiert war, ergibt sich deswegen eine obere Grenze für die Präadsorption des Wasserstoffs von etwa 1,2 Langmuir.

Für den reinen Rheniumkristall konnten die Hauptstrukturreflexe bis zum (3,3)-Reflex vermessen werden. Die Reflexe waren maximal in einem Energieintervall von 40 bis 600 eV zugänglich. Der Gesamtenergieüberlapp³, ΔE , liegt bei 7705 eV.

Nicht alle vorhandenen Reflexe konnten auch vermessen werden, da z. B. die Elektronenkanone oder die Probenhalterung die Sicht auf den (0,0)-, (0,1)-, (0,2)- und (0,3)-Reflex versperren.

³Das ist das Integral über die Energieintervalle aller Reflexe.

Reflex:	ΔE [eV]	R_{rein}	R_{bedeckt}
(0, $\bar{1}$)	50-270	/	/
(0, $\bar{2}$)	75-600	/	/
(0, $\bar{3}$)	140-600	/	/
($\bar{1}$,0)	90-430	/	/
(1,0)	90-430	/	/
($\bar{1}$,1)	50-380	0,16	0,08
(1,1)	100-500	0,32	0,57
($\bar{1}$,2)	100-530	0,10	0,09
(1,2)	120-600	0,18	0,18
($\bar{1}$,3)	160-600	0,20	0,12
(1,3)	185-600	0,17	0,12
($\bar{2}$,0)	250-600	/	/
(2,0)	250-600	/	/
($\bar{2}$,1)	175-600	0,16	0,12
(2,1)	200-600	0,21	0,18
($\bar{2}$,2)	235-600	0,30	0,20
(2,2)	285-600	0,23	0,14
($\bar{2}$,3)	360-600	0,25	0,22
(2,3)	370-600	0,15	0,12

Reflex:	ΔE [eV]	R_{rein}	R_{bedeckt}
($\bar{3}$,0)	430-600	/	/
(3,0)	430-600	/	/
($\bar{3}$,1)	530-600	0,27	0,60
(3,1)	550-600	0,01	0,02
($\bar{3}$,2)	400-600	0,26	0,25
(3,2)	465-600	0,25	0,15
($\bar{3}$,3)	420-600	0,32	0,42
($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	40-90	/	0,29
($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	42-100	/	0,04
($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$)	42-150	/	0,23
($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$)	55-85	/	0,09
($\frac{1}{2}$, $\frac{5}{2}$)	130-350	/	0,31
($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$)	190-380	/	0,45
($\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$)	200-530	/	0,22
($\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$)	200-530	/	0,18
($\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$)	380-600	/	0,44
($\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$)	200-340	/	0,68
($\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$)	170-300	/	0,43

Tabelle 3.1: R -Faktoren der $I(V)$ -Spektren [6]

Beim wasserstoffbelegten Rheniumkristall konnten die gleichen Hauptstruktureflexe in denselben Energieintervallen wie für den reinen Kristall gemessen werden. Zusätzlich war es möglich, die halbzahligen Zusatzreflexe bis zum $(3/2, 5/2)$ -Reflex aufzuzeichnen. Da bei höherindizierten halbzahligen Reflexen der Untergrund zu hell wurde, war dort eine Datenaufnahme nicht durchführbar. Der Energieüberlapp für die halbzahligen Reflexe beträgt 1806 eV.

Datenauswertung und Mittelung:

Alle Spektren wurden mit der gleichen Schirmspannung von 3 kV aufgenommen und durch den Strahlstrom I_0 dividiert. Dieser sogenannte Strahlstrom I_0 ist zu den aus der Elektronenkanone emittierten Elektronen proportional. Auch eine eventuell unterschiedliche Mittelwertbildung (*average*) der Intensität im Meßfenster wurde korrigiert. Aus diesem Grund ist die Intensität aller ausgewerteten und später gemittelten Spektren untereinander vergleichbar. Grundsätzlich erfolgt bei der Aufbereitung der Meßdaten dann noch eine Mittelung über symmetrisch äquivalente $I(V)$ -Spektren z. B. dem $(1, 1)$ - und $(1, -1)$ -Reflex. Diese Mittelung war bei unseren Messungen deshalb nicht

möglich, da der Kristall in polarer Richtung um 3,4 Grad verkippt war. Hingegen konnte eine Mittelung in azimuthaler Richtung also z. B. zwischen dem (1, 1)- und dem (-1, 1)-Reflex erfolgen. Die Qualität der Messungen wurde durch die Berechnung von R-Faktoren⁴ zwischen symmetrisch äquivalenten Reflexen und durch stichprobenartige Wiederholungsmessungen der gleichen Reflexe gewährleistet. Die R-Faktoren zwischen den ungemittelten symmetrisch äquivalenten Reflexen sind in der Tabelle Abbildung 3.1 [6] zusammengestellt.

3.1.4.2 Meßergebnisse

Die im weiteren präsentierten $I(V)$ -Kurven besitzen eine aufeinander normierte Y-Achse. Die Intensitäten können daher miteinander verglichen werden. Für die optimal ausgebildete $c(2 \times 2)$ -LEED-Phase gilt allgemein:

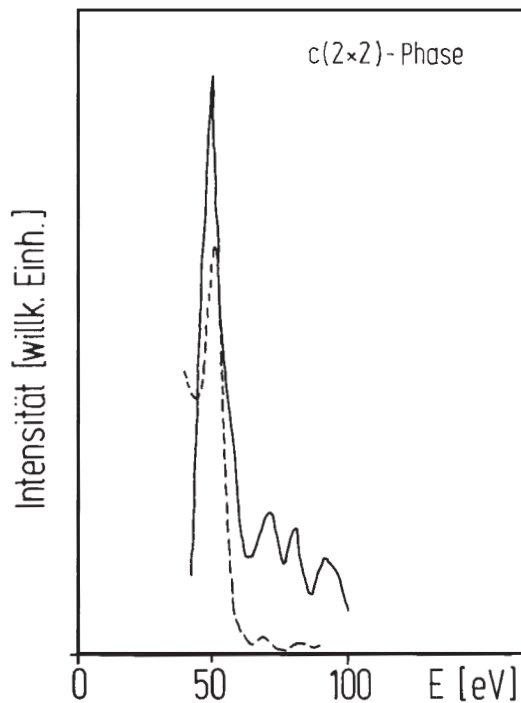


Abbildung 3.8: $I(V)$ -Spektren des $(1/2, 1/2)$ -Reflexes (durchgezogene Linie) und des $(-1/2, 1/2)$ -Reflexes (gestrichelte Linie).

Die halbzahligen Zusatzreflexe besitzen in zwei Energiebereichen ihre größte Intensität.

Im Energieintervall von etwa 50 eV bis 110 eV zeigen die Zusatzreflexe ein typisches, durch Wasserstoffadsorption hervorgerufenenes Intensitätsverhalten (vgl. Abbildung 3.1.4.2), das heißt, sie besitzen bei niedrigen Energien (ca. 50 eV) eine hohe Intensität, die bei höheren Energien (100 eV) rasch gedämpft wird.

Im Energiebereich von etwa 120 eV bis 220 eV ist fast keine Zusatzintensität auszumachen.

Erst ab ca. 220 eV sieht man erneut deutlich vorhandene halbzahlige Zusatzreflexe. Diese Reflexe sind sogar bis etwa 550 eV zu detektieren. Ihre Intensitäten, obwohl sie sehr gut sichtbar sind, betragen nur etwa 6 % der Intensität der Hauptstrukturreflexe. Da man in diesem Energiebereich empfindlicher auf tiefere Substratlagen⁵ ist, ließe sich das Auftreten von Zusatzreflexen vor allem mit *buckling* in der dritten Substratatomlage erklären.

⁴siehe Kap. 2.1.1.5

⁵De Broglie- & Bragg-Beziehung

Ferner lassen sich folgende Beobachtungen machen:

Ist die Probe mit Wasserstoff belegt, so nimmt die Intensität der Hauptstruktureflexe integral ab. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, daß aufgrund der vorhandenen Überstruktur ein Teil der Intensität in halbzahlige Reflexe gebeugt wird. Diese Intensität steht dann nicht mehr den ganzzahligen Reflexen zur Verfügung. Des weiteren erkennt man auch die integral betrachtet geringe Intensität höher indizierter Reflexe, die aufgrund eines größeren parallelen Impulsübertrags $\Delta\vec{K}_{\parallel}$ zustande kommen. Die Ursache hierfür ist eine Debye-Waller-Dämpfung [87, 109, 99], wie man sie für größeres $\Delta\vec{K}_{\parallel}$ erwartet.

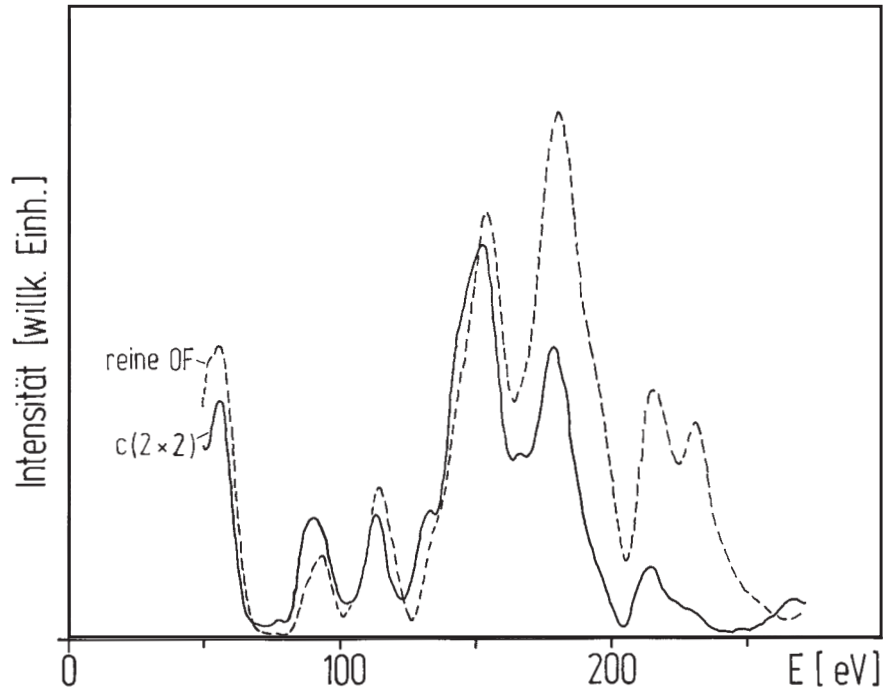


Abbildung 3.9: $I(V)$ -Spektrum des $(0, 1)$ -Reflexes für die reine Oberfläche und die $c(2 \times 2)$ -Phase.

Ansonsten fallen bei der Betrachtung von Abbildung 3.9 keine bemerkenswerten Änderungen der ganzzahligen Reflexe nach Wasserstoffadsorption auf. Insbesondere erkennt man bei der ersten Ansicht der Spektren keine Peak-Verschiebungen von primären Bragg-Peaks. Diese Verschiebungen würden auf eine Lagenrelaxation hinweisen. Ferner zeigen sich zwar ansatzweise zusätzliche sekundäre Bragg-Peaks, andererseits verschwinden sekundäre Bragg-Peaks aber auch zum Teil. Diese sekundären Bragg-Peaks werden durch Vielfachstreuung hervorgerufen. Ihr Verschwinden oder Auftreten ist ein Zeichen für eine Umstrukturierung der Oberfläche beziehungsweise der oberflächennahen Bereiche.

Diesen rein qualitativen Hinweisen aus den gemessenen $I(V)$ -Kurven folgen nun im nächsten Kapitel quantitative Aussagen zur Adsorptionsgeometrie, wie sie durch eine dynamische Strukturanalyse geliefert werden können.

3.1.5 Strukturanalyse

Diese dynamische Strukturanalyse führte R. Döll aus der Arbeitsgruppe K. Heinz aus Erlangen-Nürnberg durch. Zuerst wurde die Geometrie der reinen Rhenium($10\bar{1}0$)-Oberfläche bestimmt. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte dann die $c(2 \times 2)$ -3H-Phase entschlüsselt werden.

3.1.5.1 Die reine Rhenium($10\bar{1}0$)-Oberfläche:

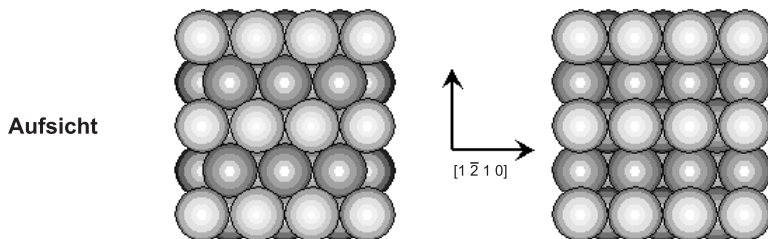


Abbildung 3.10: Modifikationen A und B

Die ($10\bar{1}0$)-Oberfläche kann prinzipiell in zwei Modifikationen vorliegen [151]. Diese möglichen Modifikationen A und B sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Sie sind die Startgeometrien der Strukturanalyse [37]. Als Strukturparameter gehen die ersten beiden Lagenabstände und zusätzlich der Elektroneneinfallswinkel, ϕ , in diese Strukturanalyse ein. Diese Strukturparameter und einige andere Parameter werden in bezug auf einen minimalen R_p -Faktor⁶ optimiert. Für die Modifikation B ergibt sich ein R_p -Faktor von 0,63. Er steht einem Wert von 0,33 für die Modifikation A gegenüber. Das Modell A stellt also die korrekte ($10\bar{1}0$)-Rheniumoberfläche dar.

Bei einer weiteren verfeinerten Strukturanalyse für die Modifikation A wurde nun der Elektroneneinfallswinkel energieabhängig angepasst, da dieser Einfallswinkel bei Variation der Elektronenenergie nicht konstant ist.

Die Strukturanalyse ergibt schließlich die folgenden Strukturparameter:

Der Abstand, d_{12} , der ersten zur zweiten Lage ist bezüglich des Volumenwertes, d_{bulk} , um 5,0 % kontrahiert. Der absolute Wert beträgt 0,04 Å. Schon der Lagenabstand zwischen der zweiten und dritten Lage, d_{23} , entspricht dem Volumenabstand (d_{bulk}). Die weiteren nicht strukturellen Anpassungsparameter sind die Debye-Temperaturen für die erste und die zweite Substratlage $\Theta_{\text{Re}}^1 = 150\text{K}$ und $\Theta_{\text{Re}}^2 = 200\text{K}$. Das innere Potential V_{or} hat schließlich den errechneten Wert -6,5 eV. Dieser Wert ist nicht unüblich, wenn man als Vergleich zum Beispiel Ni(100) [114] heranzieht. Hier werden für $V_{\text{or}} = -5$ eV gefunden.

⁶Pendry-Reliability-Faktor vgl. Kapitel 2.1.1.5

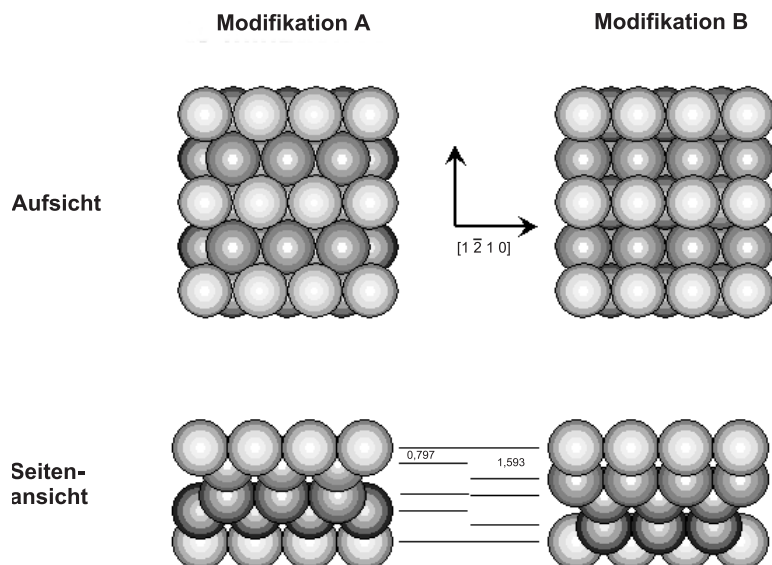


Abbildung 3.11: Strukturparameter für Modell A und B

3.1.5.2 Die $c(2 \times 2)$ -3H-Phase:

Die Strukturanalyse für die $c(2 \times 2)$ -3H-Phase teilt sich in mehrere Schritte auf.

1. Schritt: Zuerst wird der Beitrag des Wasserstoffs an der Streuung vernachlässigt. Dieses Vorgehen ermöglicht es, die Art der Rekonstruktion zu bestimmen. Als Startmodell diente Typ A der reinen Oberfläche. Für die Rheniumatome bis in die dritte Lage wird nur eine vertikale Auslenkung zugelassen. Es stellt sich heraus, daß der R_p der halbzahigen Reflexe besonders erniedrigt wird, wenn man ein *buckling*⁷ in der dritten Atomlage annimmt.

Dieses Ergebnis favorisiert also Wasserstoffadsorptionsmodelle, mit denen ein *buckling* erlaubt ist.

2. Schritt: Für die $c(2 \times 2)$ -3H-Phase standen mehrere Startgeometrien zur Auswahl. In Abbildung 3.11 sind acht Modelle vorgestellt. Nummer 7 mit dem üblichen *on-top*-Platz wurde wegen des damit verbundenen maximalen Wasserstoffabstandes in Betracht gezogen. Bei den Modellen 1, 2, 3, 6 und 8 ist ein *buckling* in der dritten Atomlage grundsätzlich denkbar.

Die Strukturanalyse liefert für die verschiedenen Modelle der Reihe nach folgende Gesamt-Pendry-R-Faktoren: 0,30, 0,37, 0,35, 0,44, 0,39, 0,38, 0,41 und 0,32. Die Varianz beträgt wegen des großen Energieüberlapps

⁷Statische Auslenkung der Substratome unabhängig voneinander

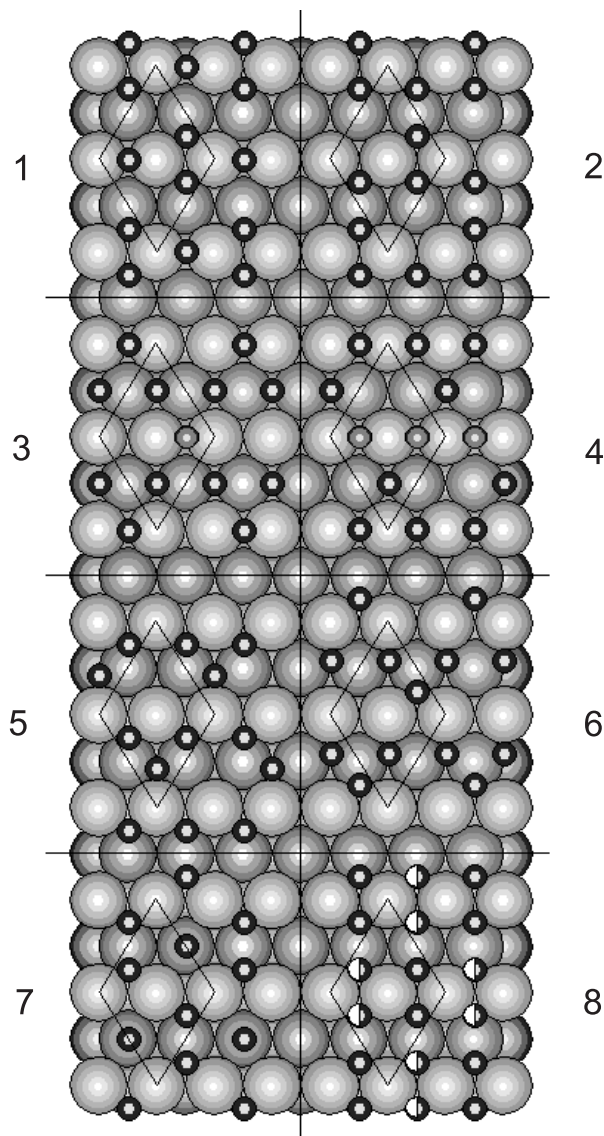
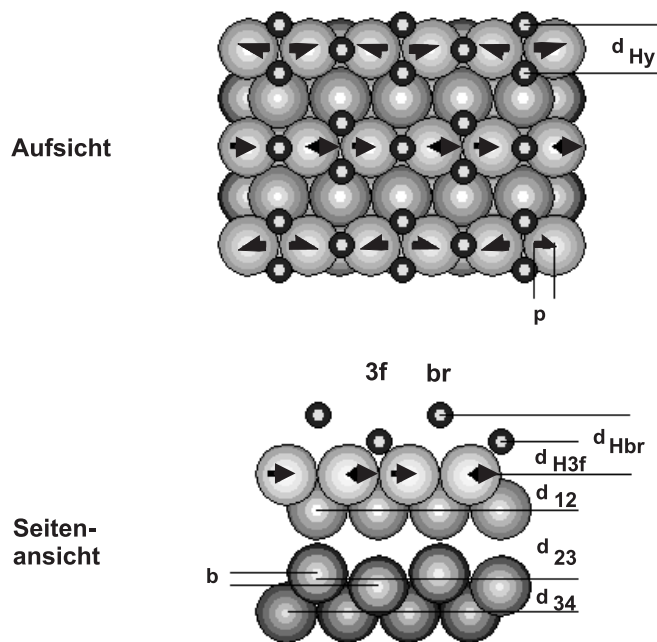


Abbildung 3.12: Mögliche Strukturmodelle

($\Delta E_{\text{ganzzahlig}} = 2350 \text{ eV}$ und $\Delta E_{\text{halbzahlig}} = 930 \text{ eV}$) nur 0,04. Aus diesem Grund können alle Modelle mit einem Pendry-R-Faktor größer als 0,36 ausgeschlossen werden. Als Strukturmodelle bleiben demnach Vorschlag 1 und 8 übrig. Der Vorschlag 8 ist jedoch nur eine Variante des Modells 1, und all seine berechneten Atompositionen, bis auf die „halben“ Wasserstoffatome, stimmen im Rahmen der Fehler mit denen des Modells 1 überein. Diese „halben“ Wasserstoffatome auf Brückenpositionen sind jeweils nur $0,48 \text{ \AA}$ auseinander. Es ist möglich, dieses Verhalten als Simulation von thermischen Schwingungen des Adsorbats (z. B. [87, 99, 109]) durch *split*-Positionen [117, 107] zu interpretieren.

Die Strukturanalyse gelangt also zum Modell Nummer 1 mit dem Gesamt-Pendry-R-Faktor von 0,30 als *best-fit*-Modell. Seine Strukturparameter sind



d_{Hy}	d_{H3f}	d_{br}	p	b	d_{12}	d_{23}	d_{34}
1.88 Å	0.76 Å	1.36 Å	0.02 Å	0.06 Å	0.79 Å	1.60 Å	0.74 Å

Abbildung 3.13: best-fit-Modell:

in Abbildung 3.13 graphisch veranschaulicht. Das *best-fit*-Modell lässt sich folgendermaßen beschreiben:

Zwei der drei Wasserstoffatome in der Einheitsmasche adsorbieren in einem quasi-dreifach koordinierten Platz entlang der dicht gepackten Rheniumatomreihen der ersten Lage. Die Bindungslänge zu den Rheniumatomen der ersten Lage beträgt $1,85^{+0,4}_{-0,3}$ Å, während sie zu den Rheniumatomen der zweiten Lage $2,02 \pm 0,5$ Å ausmacht. Hieraus ergibt sich ein vergleichsweise kleiner Wasserstoffradius von $0,47$ Å. Das dritte Wasserstoffatom der Elementarmasche besetzt den verbleibenden Brückenplatz der ersten Rheniumatomlage. Die Bindungslänge zwischen dem Wasserstoffatom und dem Rheniumatom mißt $1,92 \pm 0,2$ Å, mit einem Wasserstoffradius von $0,54$ Å. Vergleicht man die so erhaltenen Wasserstoffradien, so stimmen diese im Rahmen der Fehler gut mit den in der Literatur bekannten Radien, die zwischen $0,4$ und $0,7$ Å variieren, überein [134]. Die Rheniumatome der ersten Lage verschieben sich paarweise in Richtung auf den in Brückenpositionen adsorbierten Wasserstoff. Die Verschiebung von $0,02$ Å liegt jedoch innerhalb der statistischen Abweichung. Die Kontraktion der ersten zur zweiten Substratlage Δd_{12} von 5 %, die für die reine Oberfläche gefunden wurde, ist bei der $c(2 \times 2)$ -3H-Phase aufgehoben. Sowohl d_{12} als auch d_{23} entsprechen den jeweiligen Volumenwerten. Interessant ist die Kontraktion des Abstandes der dritten zur vierten Lage, d_{34} , um $0,05$ Å.

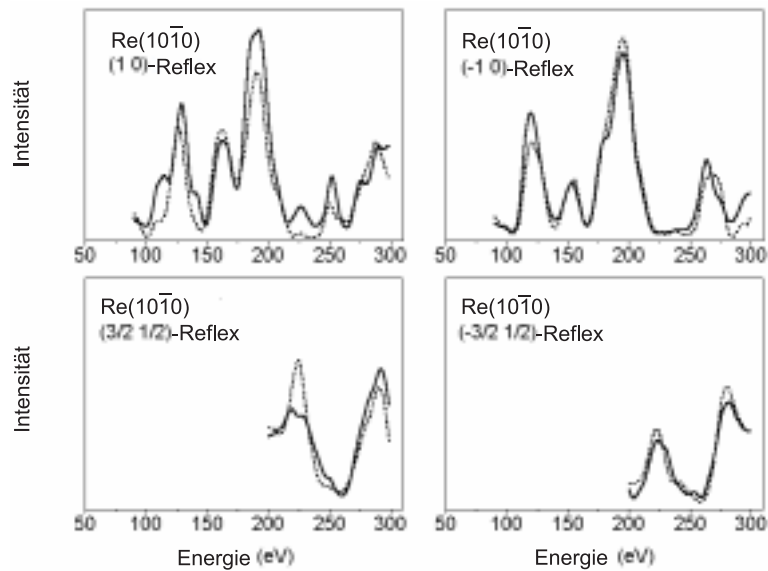


Abbildung 3.14: Vergleich: $I(V)$ Spektren Experiment (durchgezogene Linie) und Theorie (gepunktete Linie) für das best-fit-Modell.

Diese Kontraktion tritt bei der reinen Rheniumfläche nicht auf. Gleichfalls zeigt sich für die wasserstoffbelegte Probe ein *buckling* von $0,06 \text{ \AA}$. Es scheint so zu sein, als ob die Wasserstoffatome, die auf dreifach koordinierten Plätzen adsorbieren, die unter ihnen in der dritten Atomlage befindlichen Rheniumatome um $0,05 \text{ \AA}$ in den Kristall hineindrücken und die Wasserstoffatome auf den Brückenplätzen die Rheniumatome in der dritten Lage um $0,06 \text{ \AA}$ leicht anheben.

Für den *best-fit* sind in Abbildung 3.14 noch einmal exemplarisch einige gemessene $I(V)$ -Spektren und die dazu gehörigen theoretisch berechneten $I(V)$ -Spektren dargestellt. Es zeigt sich die gute Übereinstimmung nicht nur der Peak-Positionen zwischen den theoretischen und den experimentellen Spektren, sondern auch die gute Reproduzierbarkeit der absoluten Intensitäten.

3.2 TDS-Ergebnisse

Für die Charakterisierung der Energetik und der Kinetik der Desorption ist die Methode der Thermodesorptionsspektroskopie sehr aussagekräftig.

Das Kapitel beginnt mit der Präsentation einer Serie von Thermodesorptionsspektren für die unterschiedlichen Wasserstoffbelegungen. Aus diesen Spektren werden Aussagen zur Energetik und Kinetik des Wasserstoff-Rhenium-Systems gewonnen. Ferner wird im darauffolgenden Abschnitt eine Bedeckungsgrad-eichung durchgeführt. Eng verknüpft mit dieser Eichung ist die Frage nach dem Haftkoeffizienten S des Wasserstoffs bei kleinen Bedeckungen im Hinblick auf einen eventuell vorhandenen *precursor*-Zustand. Diese Frage wird im letzten Teil des Kapitels beleuchtet.

3.2.1 Dosisserien

Die Thermodesorptionsspektren wurden bei einer Adsorptionstemperatur von 120 Kelvin aufgenommen. Die Wasserstoffdosen decken einen Bereich von 0,2 Langmuir bis 2000 Langmuir ab. Dies entspricht einer Bedeckung von 0,1 bis 2,0. Die Heizrate β beträgt 7,5 Kelvin/s .

Die Serie von Thermodesorptionsspektren, wie sie in Abbildung 3.15 dargestellt ist, enthält drei β -Zustände, β_3 , β_2 , β_1 und einen α -Zustand. Bei niedri-

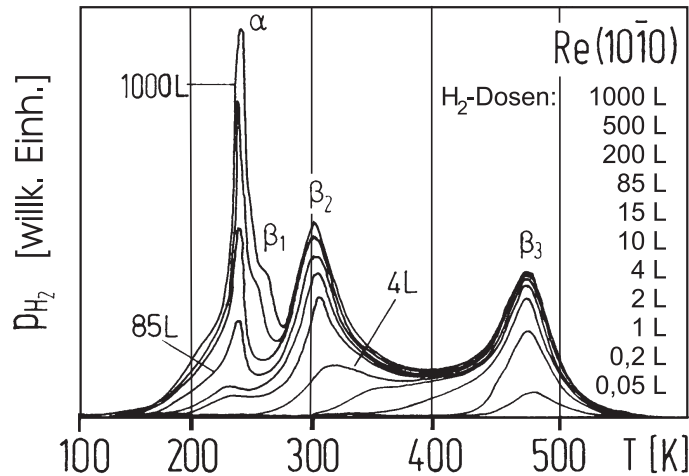


Abbildung 3.15: TDS-Dosisserie

gen Wasserstoffexpositionen wird zuerst der β_3 -Zustand bevölkert. Dieser Zustand ist mit einer Wasserstoffdosis von ca. 0,9 bis 1 Langmuir gesättigt. Er schiebt mit zunehmender Wasserstoffbelegung geringfügig zu niedrigeren Desorptionstemperaturen. Es könnte sich daher um eine Reaktionskinetik zweiter Ordnung handeln. Der geschwindigkeitsbestimmende Faktor für diese Reaktionskinetik besteht in der Rekombination des Wasserstoffmoleküls aus dem atomar adsorbierten Wasserstoff. Sobald das Molekül gebildet wird, kann es von der Oberfläche desorbieren. Das Desorptionsmaximum befindet sich für die Sättigungsdosis des β_3 -Zustandes bei 470 Kelvin. Hieraus errechnet sich die Aktivierungsenergie der Desorption E_{Des}^* in einer Abschätzung nach Redhead [128] zu 125 kJ/Mol. Im LEED-Beugungsbild ist bei diesen Wasserstoffdosen ausschließlich eine Zunahme des diffusen Untergrunds und zunächst noch keine Überstruktur zu sehen.

Ab einem Wasserstoffangebot von 4 Langmuir beginnt sich der β_2 -Desorptionzustand herauszubilden. 20 Langmuir sättigen diesen Zustand. Das Peakmaximum verschiebt sich dabei deutlich zu niedrigeren Temperaturen und befindet sich für diese Dosis bei 300 Kelvin. Also gehorcht auch der β_2 -Zustand der Reaktionskinetik zweiter Ordnung. Hierbei ist wie oben erwähnt die Rekombination ratenlimitierend. Interessant ist für diesen Thermodesorptionzustand (~ 20 L) das Absinken der Aktivierungsenergie der Desorption [128]

auf etwa 80 kJ/Mol im Vergleich zur Desorptionsenergie des β_3 -Signals, die dort 125 kJ/Mol beträgt. Da die Desorptionsenergie des β_2 -Zustandes um 45 kJ/Mol niedriger ist als die des β_3 -Signals, kann das Auftreten des β_2 -Zustandes möglicherweise durch die höhere Wasserstoffbelegung (> 4 L) und die daraus resultierende stärkere repulsive Wechselwirkung der adsorbierten Wasserstoffatome untereinander erklärt werden. Diese repulsive Wechselwirkung hat eine Schwächung der Haftung des Wasserstoffs auf der Unterlage zur Folge, so daß der Wasserstoff leichter desorbieren kann. Eine andere Deutungsmöglichkeit besteht darin, dem Auftauchen des β_2 -Zustands die Besetzung eines weiteren Adsorptionsplatzes zuzuordnen. Diese Möglichkeit ist nicht unwahrscheinlich. Sie wird durch die LEED-Strukturanalyse und die Ergebnisse der HREELS-Untersuchungen unterstützt. Im Zuge der Population des β_2 -Zustandes ist für die Wasserstoffdosis von 15 Langmuir nun eine gut ausgebildete und erstaunlich intensitätsstarke $c(2 \times 2)$ -LEED-Phase meßbar.

Parallel mit der Population des β_2 -Zustandes erfolgt ab einer Dosis von 85 Langmuir die Ausbildung des α -Zustands bei 240 Kelvin. Der α -Zustand kann wegen der Abnahme des Wasserstoffhaftkoeffizienten für hohe Wasserstoffdosen erst mit etwa 1000 Langmuir gesättigt werden. Das Maximum der Desorption bleibt konstant bei 240 Kelvin. Der α -Zustand besitzt eine Desorptionsenergie von 60 kJ/Mol [128]. Die Reaktion kann aufgrund der Bedeckungsgradunabhängigkeit des Peak-Maximums einer Desorptionskinetik erster oder gebrochenzahliger Ordnung gehorchen. Bei einer Reaktionskinetik erster Ordnung ist für die Desorption der Adteilchen die Stärke der Adsorbat-Substrat-Bindung ausschlaggebend. Ist die Konzentration der Adteilchen auf der Oberfläche ausreichend groß, so limitiert die Rekombinationswahrscheinlichkeit nicht mehr die Desorptionsrate. Bei einer Reaktionskinetik mit gebrochenzahliger Ordnung existieren im allgemeinen Adsorbatinseln auf der Oberfläche (vgl.: Metallsysteme mit attraktiven Wechselwirkungen, die zur Inselbildung führen können, z. B. Kupfer-Multilagen auf Ru(0001) [21]). Aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen ist diese Deutung jedoch sehr unwahrscheinlich.

Interessanterweise wird bei sehr hohen Dosen ein weiterer Zustand, β_1 , beobachtet. Sein Desorptionsmaximum liegt bei 260 Kelvin. Die $c(2 \times 2)$ -LEED-Phase, die bei 15 Langmuir optimal ausgeprägt war, wird um so schwächer, je stärker der β_1 - und der α -Zustand bevölkert werden. Für das Sättigungsdesorptionsspektrum bildet sich schließlich die (1×1) -LEED-Phase aus.

3.2.2 Bedeckungsgradbestimmung

Während die relativen Bedeckungen $\Theta' = \Theta/\Theta_{max}$ einfach und genau aus den Flächen der Thermodesorptionszustände ermittelt werden können, wird hier im Vorgriff auf die spätere vergleichende Diskussion des Wasserstoff-Rhenium-mit dem Wasserstoff-Ruthenium-Systems [91, 92] kurz auf die absolute Bedeckungsgradbestimmung eingegangen. Das Auftauchen einer intensitäts-

starken $c(2 \times 2)$ -LEED-Phase bei der relativen Bedeckung Θ' von etwa 0,7 ... 0,8 (die Phase verschwindet wieder, wenn sich Θ' der Bedeckung 1 nähert) und die weitreichenden Übereinstimmungen zwischen den Systemen Wasserstoff-Rhenium und Wasserstoff-Ruthenium legen den Schluß nahe, daß die $c(2 \times 2)$ -Phase eine absolute Bedeckung von $\Theta = 1,5$ besitzt. Das bedeutet, daß sich $1,22 \times 10^{19}$ Wasserstoffatome pro m^2 auf der Substratoberfläche befinden. Durch diese Kalibrierung können alle relativen Bedeckungsgrade in absolute Bedeckungen umgeechicht werden.

3.2.3 Haftkoeffizient

Die gesamte Fläche eines Thermodesorptionsspektrums ist proportional zur Anzahl der auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen. Wird die erhaltene Fläche, also die Bedeckung Θ , gegen die jeweilige Wasserstoffdosis aufgetragen, ergibt sich Graphik 3.16 - ein Bedeckungsgrad-Dosisverlauf.

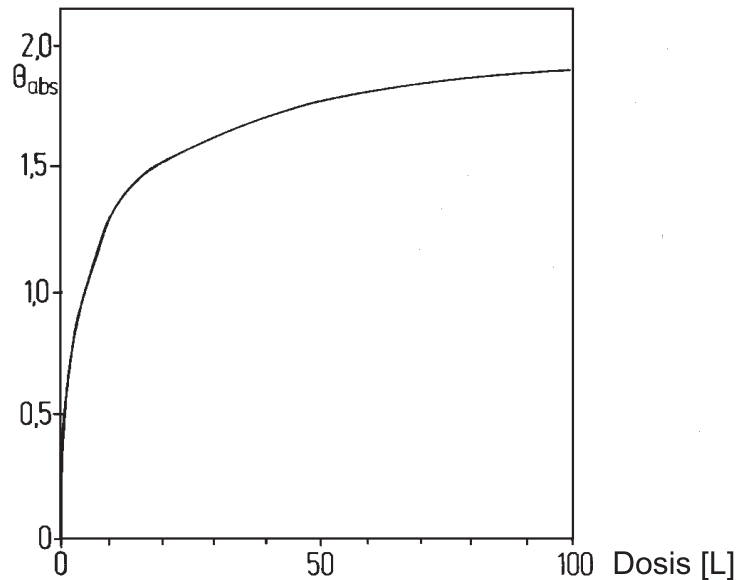


Abbildung 3.16: Bedeckungsgrad-Dosisverlauf

Im Dosisbereich von 0 bis 2 Langmuir steigt Θ mit der Dosis steil an. Anhand der Beziehung [21]:

$$S(\Theta) = \frac{1}{z} \frac{d\Theta}{dt} \quad \text{mit } z = \text{Flächenstoßzahl} \quad (3.1)$$

ist der Haftkoeffizient $S(\Theta)$ zu ermitteln. Für den oben genannten Dosisbereich ergibt sich ein hoher Haftkoeffizient S des Wasserstoffs von 0,7. Diese hohe Haftwahrscheinlichkeit tritt auch bei anderen Wasserstoffsystemen, wie zum Beispiel $\text{H}/\text{Co}(10\bar{1}0)$ und $\text{H}/\text{Ni}(110)$ auf. Für die letztgenannten Systeme liegt sie zwischen 0,5 und 1,0 [48, 47], [123, 27, 23, 129, 88].

Ab einer Dosis von 2 Langmuir nimmt der Haftkoeffizient stark ab und geht bei Dosen um 2000 Langmuir asymptotisch gegen seinen Sättigungswert Null.

3.3 $\Delta\Phi$ -Ergebnisse

Die Elektronenaustrittsarbeit von Metalloberflächen reagiert hoch sensibel auf die Adsorption von Gasen wie Wasserstoff. Das Kapitel enthält eine Präsentation der Elektronenaustrittsarbeitsänderung für ansteigende Wasserstoffbelegung. Aus diesen Messungen kann u. a. für kleine Wasserstoffbedeckungen das Anfangsdipolmoment μ_0 der Wasserstoff-Rhenium-Oberflächenspezies berechnet werden.

3.3.1 Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$

Wie aus Abbildung 3.17 ersichtlich ist, steigt die Austrittsarbeit bei der Adsorption von Wasserstoff bis zu einer absoluten Bedeckung von 0,9 um 370 meV an. Die Adsorptionstemperatur beträgt hierbei 120 Kelvin. Bis zu dieser Bedeckung wird der β_3 -TD-Zustand aufgefüllt. Das LEED-Beugungsbild zeigt

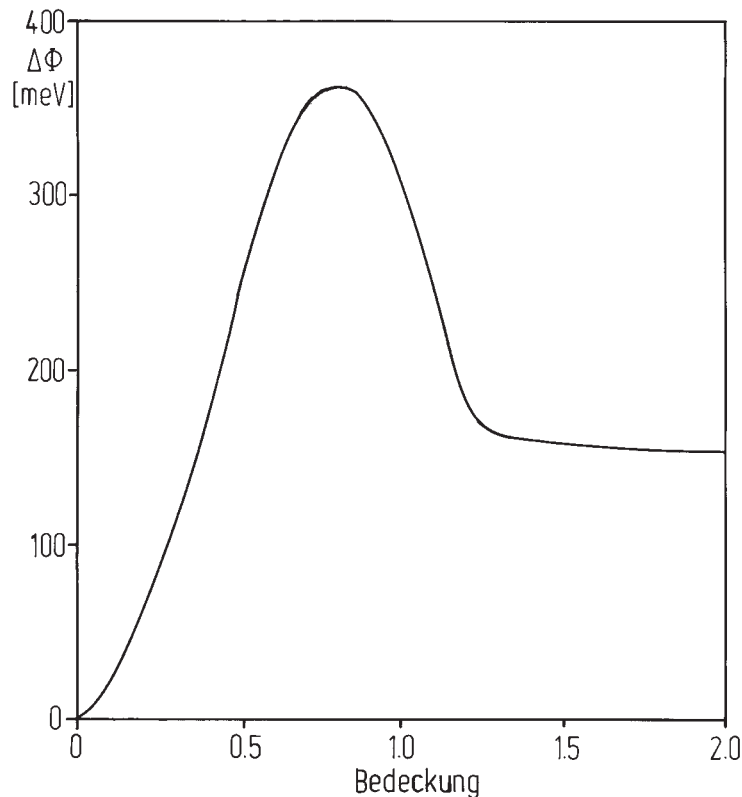


Abbildung 3.17: $\Delta\Phi(\Theta)$

zwar eine Erhöhung des diffusen Untergrundes, nicht jedoch eine Überstruktur. Im Bereich zwischen $\Theta = 0,9$ und $1,5$ nimmt die Änderung der Austrittsarbeit nach Durchlaufen des Maximalwertes um etwa 200 meV ab. Die oberhalb einer Bedeckung von $0,9$ adsorbierte Wasserstoffspezies erniedrigt also die Austrittsarbeit wieder. Dieser Rückgang der Austrittsarbeit kann mit der Bevölkung des β_2 -Peaks verknüpft werden. Bei $\Theta = 1,5$ ist schließlich die $c(2 \times 2)$ -LEED-Phase optimal zu detektieren.

Wird die Bedeckung auf ihren Sättigungswert $2,0$ erhöht, so nähert sich die Änderung der Austrittsarbeit asymptotisch 150 meV an. Das Thermodesorptionsspektrum zeigt für diese Bedeckung die Population des β_1 - und des α -Zustandes. Im Beugungsbild verschwindet die $c(2 \times 2)$ -Überstruktur wieder, und es bildet sich die (1×1) -Phase aus.

3.3.2 Anfangsdipolmoment μ_0

Für geringe Wasserstoffbedeckungen steigt die Austrittsarbeit steil und linear an. Da in diesem niedrigen Bedeckungsbereich Depolarisierungseffekte zwischen den auf der Oberfläche gebildeten Dipolen zu vernachlässigen sind, kann mithilfe der Helmholtz-Gleichung das Anfangsdipolmoment bestimmt werden.

$$\mu_0 = \frac{\epsilon_0 \Delta \Phi}{n_{\text{ad}}} \quad [\text{A s m}] \quad (3.2)$$

n_{ad} = Dichte der adsorbierten Teilchen [m^{-2}]
 ϵ_0 = elektrische Feldkonstante: $8,85 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$

Die Berechnung ergibt ein Dipolmoment μ_0 von 0.1 ± 0.04 Debye ($= 3.33 \times 10^{-30}$ [Asm]). Dieser Wert ist mit dem Anfangsdipolmoment des kristallographisch ähnlichen Systems H/Ru($10\bar{1}0$) [91, 92] zu vergleichen, das dort 0.059 Debye [20] beträgt. Aber auch bei der „grabenartigen“ Palladium(110)-Oberfläche wird nach der Wasserstoffadsorption mit 0.072 Debye ein ähnlich großes Dipolmoment gemessen [20]. Ein derartiges Dipolmoment ist ein Zeichen dafür, daß die chemisorptive Bindung hauptsächlich kovalenten Charakter besitzt und tatsächlich nur ein geringer Ladungsübergang vom Rhenium zum Wasserstoff vorliegt.

Am Ende dieses Kapitels sei noch auf Kapitel 5 verwiesen. Dort werden die physikalischen Ursachen, die zu dem beobachteten Dipolmoment bzw. der Austrittsarbeitsänderung führen, besonders im Vergleich zu Wasserstoff-Palladium(210) diskutiert. Die gemessenen Effekte resultieren aus der Wechselwirkung des $1s$ -Orbitals des Wasserstoffs mit den räumlich ausgedehnten Rhenium- $5d$ -Orbitalen an der Festkörperoberfläche.

3.4 HREELS-Ergebnisse

Die HREELS-Messungen dienen - über eine Analyse der Art und Zahl der Wasserstoff-Metall-Schwingungsanregungen - der Bestimmung der lokalen Geometrie des Wasserstoffadsorptionsplatzes. Zuerst werden nun in diesem Kapitel die HREELS-Messungen für unterschiedliche Wasserstoffbedeckungen vorgestellt und die jeweilige Anzahl der Schwingungsverluste geklärt. Anschließend erfolgt die Diskussion und Interpretation der so gewonnenen Ergebnisse unter vergleichender Einbeziehung des Systems Wasserstoff-Ruthenium.

3.4.1 Messungen der Schwingungsverluste

Die Messungen wurden für drei verschiedene Wasserstoffbedeckungen bei einer Adsorptionstemperatur von 120 Kelvin vorgenommen. Die Streuebene war zunächst parallel zur $[1\bar{2}10]$ -Richtung. Um Aussagen über die Geometrie des Adsorptionsplatzes treffen zu können, wurde die Probe später azimuthal um 90° gedreht. Auf diese Art konnte dann parallel zur $[0001]$ -Richtung gestreut werden. Mit den Ergebnissen dieser beiden unterschiedlichen Streugeometrien ist unter Benutzung von Symmetrierauswahlregeln für Stoßstreuung ein Rückschluß auf die Adsorptionsgeometrie möglich.

In den folgenden Abschnitten werden jeweils zu drei charakteristischen Wasserstoffbedeckungen (Θ : 0,9; 1,5; 2,0) die beiden unterschiedlichen Streugeometrien gegenübergestellt. Hierbei sind die Intensitäten der Primär-Peaks⁸ auf den Wert 1000 normiert. Die absoluten Zählraten betragen *specular* (abhängig von der Wasserstoffbelegung) etwa 3×10^5 counts/s.

3.4.1.1 Niedrige Wasserstoffbedeckung $\Theta = 0,9$:

Die Abbildung 3.18 zeigt zwei Verlustspektren im Energiebereich von 0 bis 210 meV *specular* und *21⁰-off-specular* aufgenommen. Die Streuebene ist hierbei parallel zu den Atomreihen, also in $[1\bar{2}10]$ -Richtung orientiert. Die Verlustintensitäten betragen etwa ein Prozent der Intensität der elastisch gebeugten Elektronen.

In spiegelnder Detektionsrichtung erscheinen deutlich drei Verlustgruppen. Die erste Gruppe zeigt sich bei Energien von 47, 54 und 60 meV.

(Im Vorgriff auf die spätere Diskussion läßt sich feststellen: Vergleicht man diese Verluste mit den in den Arbeiten von Lauth bzw. Gruyters zu H/Ru(10 $\bar{1}$ 0) [91, 92, 61], so liegt der Schluß nahe, daß es sich hier um keine eigentlichen Wasserstoffverluste handelt, sondern diese Verluste dem Auftreten von Phononen zuzuordnen sind.)

⁸Elastisch gebeugte Elektronen

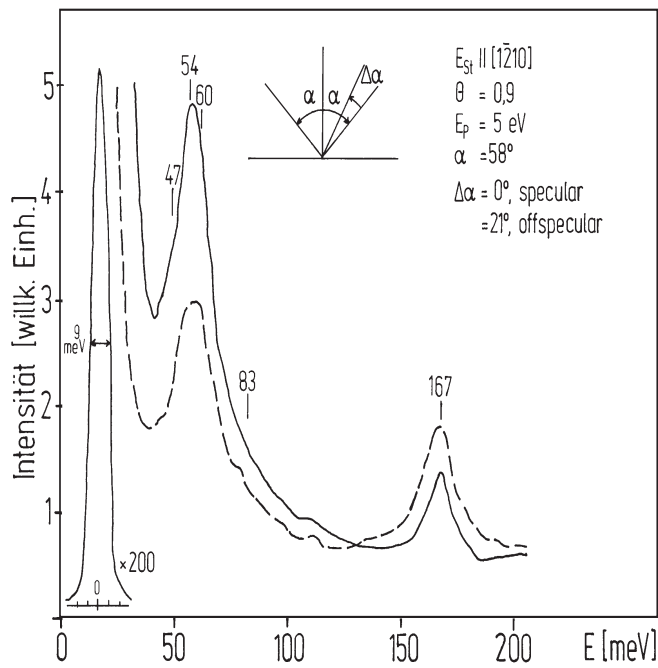


Abbildung 3.18: Schwingungsverlustspektren, durchgezogene Linie: specular, unterbrochene Linie: off-specular

In der Schulter der Verlustgruppe sitzt bei ca. 80 meV ein weiterer Wasserstoffschwingungsverlust. Intensitätsstark zeigt sich schließlich der dritte durch den Wasserstoff hervorgerufene Verlust bei 167 meV.

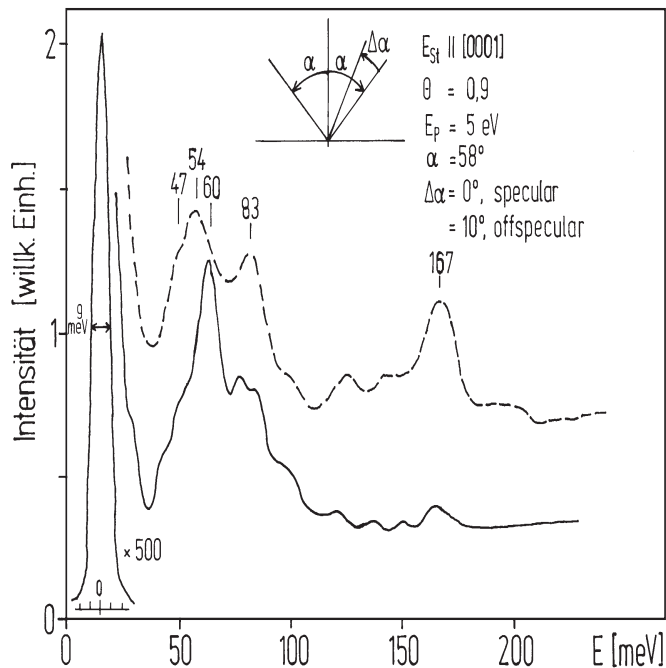


Abbildung 3.19: Schwingungsverlustspektren, durchgezogene Linie: specular, unterbrochene Linie: off-specular

Wie aus Abbildung 3.18 ersichtlich ist, ändert sich das Verlustspektrum bei *off-specularer* Messung nur wenig. Jedoch wird die Verlustintensität des Peaks bei 167 meV ähnlich groß wie die der Peakgruppe zwischen 47 und 60 meV. Der Verlust bei 167 meV ist also *impact*-aktiv. Die Verlustgruppe um 54 meV hingegen besitzt einen großen dipolaktiven Anteil, weil sich ihre relative Intensität auch bei *off-specularer* Detektionsrichtung nicht signifikant verändert. Die Intensitätsverteilung für dipolaktive Verluste ist hingegen stark räumlich gerichtet. Wird die Streuebene parallel zur [0001]-Richtung gewählt, so erhält man die folgenden Spektren (vgl. Darstellung 3.19). Zunächst fällt auf, daß die Verlustintensitäten bei der Streuung der Elektronen senkrecht zu den Atomreihen nur noch wenige Promille des elastisch gebeugten Elektronenstrahls betragen. Die Anregung von Schwingungsverlusten senkrecht zu den Atomreihen ist also um einen Faktor Zehn geringer als entlang der Substratatomreihen. Es ist denkbar, daß die Anregung der entsprechenden Verlustschwingungen durch die Abschirmung der senkrecht zur Kristalloberfläche orientierten Rhenium-5d-Orbitale vermindert ist.

In *specularer* Detektionsrichtung (vgl. Abbildung 3.19) offenbart das EELS-Spektrum wieder die Verlustgruppe um 54 meV und, deutlicher ausgeprägt als in [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung, einen Peak bei 83 meV. Der Verlust um 167 meV ist *specular* nicht klar zu beobachten. Wird 10 Grad *off-specular* beobachtet, so ändert sich das Spektrum. Die Peakgruppe um 54 meV bleibt erhalten, jedoch nimmt die relative Intensität des Verlustes bei 83 meV signifikant zu. Ebenso verhält sich der Verlust bei 167 meV. Beide sind also stark *impact*-aktiv.

3.4.1.2 $c(2 \times 2)$ -Phase; Wasserstoffbedeckung $\Theta = 1,5$:

Für die Wasserstoffbedeckung $\Theta = 1,5$ ist die $c(2 \times 2)$ -LEED-Überstrukturphase optimal ausgeprägt. Bei dieser Wasserstoffbelegung werden folgende Schwingungsverluste beobachtet. Ein Blick auf Abbildung 3.20 zeigt, daß in *specularer* Beobachtungsrichtung, wobei die Streuebene längs der Atomreihen orientiert ist, die Intensitäten der Verluste bei 47, 54 und 60 meV auf die Hälfte der Größe sinken, die sie bei der Bedeckung $\Theta = 0,9$ besaßen. Weiter können die Verluste bei 83 meV und 168 meV auch bei dieser Bedeckung beobachtet werden. Ansatzweise läßt sich ein intensitätsschwacher Verlust bei 112 meV detektieren. *Off-specular* zeigt sich, daß der Verlust bei 60 meV nicht mehr vorhanden ist. Bei diesem Spektrum gleichen sich die Intensitäten der Verlustgruppe um 54 meV und des Peaks bei 167 meV an. Der Verlust bei 167 meV ist *impact*-aktiv. Ferner fällt bei *off-specularer* Geometrie nur der Untergrundanstieg zwischen 110 und 160 meV auf. Hier könnten sich weitere intensitätsschwache Schwingungsverluste verbergen.

Liegt die Streuebene senkrecht zu den Atomreihen des Substrats, dann läßt sich auch bei dieser Streugeometrie in *specularer* Beobachtungsrichtung die Verlustgruppe 47, 54 und 60 meV nachweisen (Abbildung 3.21). Der Schwingungsverlust bei 83 meV ist unter diesen Umständen ähnlich stark ausgeprägt

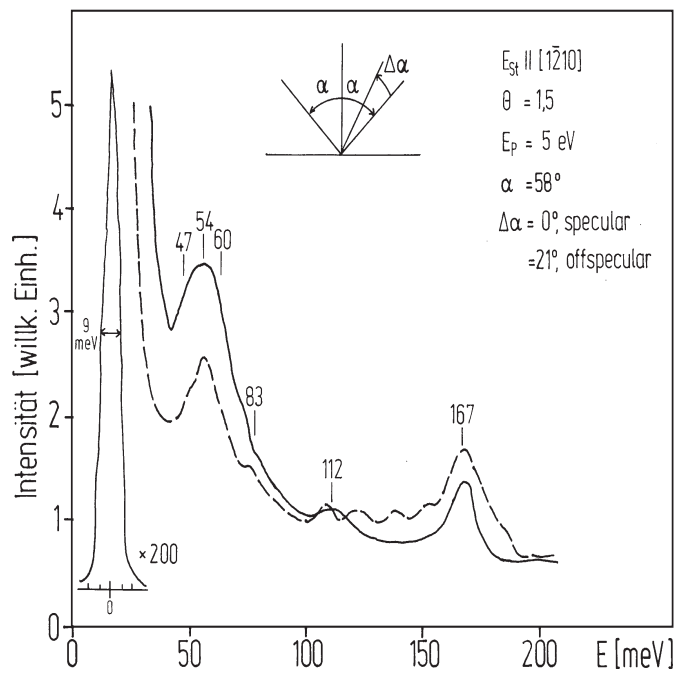


Abbildung 3.20: Schwingungsverlustspektren, durchgezogene Linie: specular, unterbrochene Linie: off-specular

wie bei der Bedeckung $\Theta = 0,9$. Der Schwingungsverlust bei 167 meV läßt sich specular nur äußerst schwierig nachweisen. Wählt man hingegen die De-

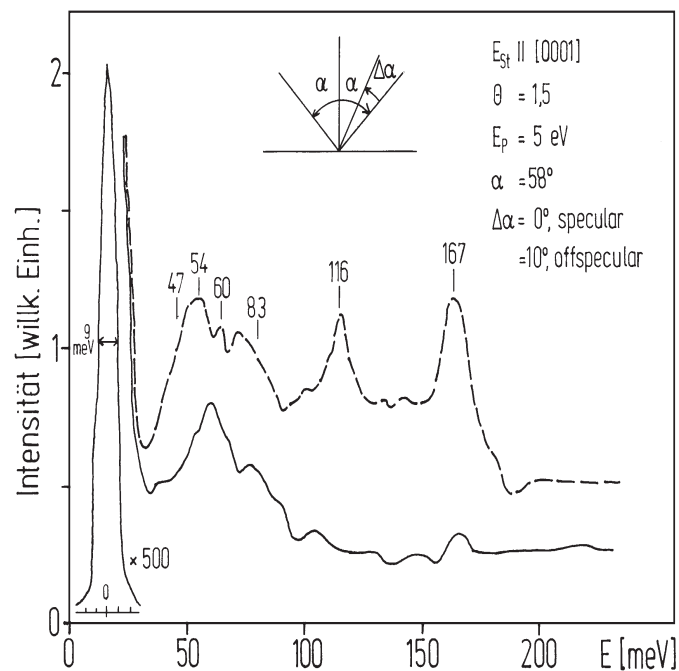


Abbildung 3.21: Schwingungsverlustspektren, durchgezogene Linie: specular, unterbrochene Linie: off-specular

tektionsrichtung 10^0 -*off-specular*, dann tritt der Schwingungsverlust bei 167 meV sehr deutlich hervor. Er scheint besonders für diese Streugeometrie, $E_{St} \parallel [0001]$ -Richtung, vielleicht durch Abschirmungseffekte der 5d-Orbitale des Rheniums⁹ ausgeprägt *impact*-aktiv zu sein. Genauso deutlich und intensitätsstark ist *off-specular* der Wasserstoffschwingungsverlust bei 116 meV zum ersten Mal zu beobachten. Der Schwingungsverlust bei 80 meV ist bei dieser Bedeckung *off-specular* nicht mehr ganz so markant, wie er sich bei der Bedeckung $\Theta = 0,9$ darstellt. Dennoch ist er zweifelsohne *impact*-aktiv. Die Gruppe von Verlusten um 54 meV ist gleichfalls vorhanden.

3.4.1.3 (1×1) -Phase; Wasserstoffsättigungsbedeckung $\Theta = 2,0$:

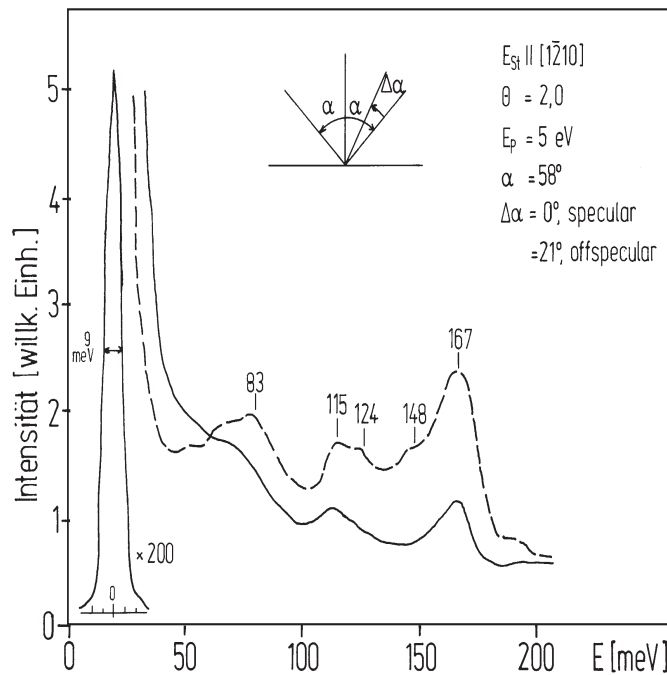


Abbildung 3.22: Schwingungsverlustspektren, durchgezogene Linie: specular, unterbrochene Linie: off-specular

Für hohe Wasserstoffangebote bildet sich nach der $c(2 \times 2)$ -Phase eine (1×1) -Phase aus. Sie stellt mit einer Bedeckung von $\Theta = 2,0$ die Wasserstoffsättigungsbelegung dar. Ist die Streuebene entlang der Reihen ausgerichtet, so zeigt sich bei *specularer* Streugeometrie, daß die Gruppe der Schwingungsverluste um 54 meV nun gänzlich verschwunden ist. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 3.22 dargestellt. Der Schwingungsverlust bei 80 meV existiert weiter. Auch ist der Verlust bei 112 meV wieder zu detektieren. Der Wasserstoffschwingungsverlust bei 167 meV zeigt sich bei dieser Streugeometrie *specular* deutlich. In *off-specularer* Detektionsrichtung wächst der Schwingungsverlust

⁹vgl. UPS-Kapitel 3.5.3.1

bei 83 meV stärker an. Auch hat die Intensität des Peaks bei 112 meV zugenommen. In seiner rechten Flanke befindet sich ein weiterer zusätzlicher Verlust mit einer Energie von 124 meV. Wie bereits bei allen anderen Bedeckungen zeigt sich, daß die Verlustschwingung bei 167 meV *impact*-aktiv ist. In der Schulter dieses Peaks kann sich durchaus ein weiterer Verlust bei 148 meV befinden.

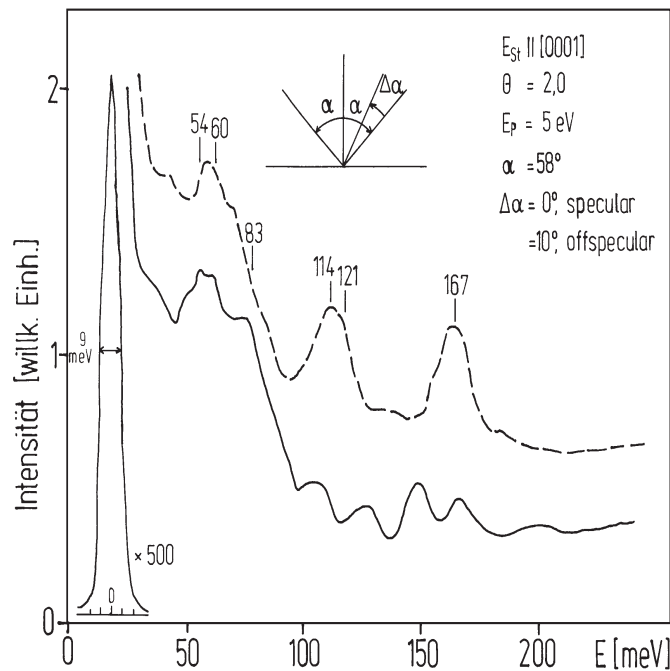


Abbildung 3.23: Schwingungsverlustspektren, durchgezogene Linie: specular, unterbrochene Linie: off-specular

Wechselt man für diese Bedeckung die Streugeometrie und strahlt die Elektronen senkrecht zu den Gräben ein ($E_{St} \parallel [0001]$), so wird offensichtlich, daß mit dieser Streugeometrie ebenfalls in *specularer* Detektionsrichtung die Intensität der Verlustpeaks bei 47, 54 und 60 meV sehr stark geschwächt ist (Abbildung 3.23). Ferner ist eine gewisse Intensität im Verlustpeak bei 80 meV vorhanden. Es tauchen weitere Verluste bei 110, 130, 150 und 167 meV auf. Sie sind aber aufgrund ihrer geringen Intensität nicht gut vom Untergrund zu trennen. Klarer zeichnet sich das Bild, wenn die Beobachtungsrichtung *off-specular* gewählt wird. Die Verlustgruppe um 54 meV ist so gut wie nicht mehr zu erkennen. Es läßt sich jedoch eine ausgeprägte Schulter bei 80 meV detektieren. Eindeutige *impact*-aktive Verluste sind auch bei 114 meV, 121 meV und 167 meV zu messen.

3.4.1.4 Zusammenfassung der HREELS-Verluste für alle Bedeckungen:

Zur besseren Übersicht sind die Schwingungsverluste nun in tabellarischer Form zusammengefaßt. Die Einträge bezeichnen die Verlustenergien in meV. Die beiden letzten Spalten sind ein Vorgriff auf das folgende Kapitel 3.4.2. Eigene Isotopen-Austauschmessungen konnten aus apparativen Gründen nicht durchgeführt werden, so daß die Assozierung der Schwingungen bei 47, 54 und 60 meV mit Phononenverlusten aufgrund des Vergleichs mit anderen Systemen erfolgt. Wie schon im Grundlagenteil ausführlich beschrieben, exi-

Bedeckung Beobachtungs- richtung	$\Theta = 0,9$		$\Theta = 1,5$		$\Theta = 2,0$		H-Spezies & Mode	lok. Sym.
	<i>spec.</i>	<i>off- -spec.</i>	<i>spec.</i>	<i>off- -spec.</i>	<i>spec.</i>	<i>off- -spec.</i>		
Streuebene: parallel zur [1 $\bar{2}$ 10]- Richtung	47	47	47	47	-	-	Phononen	-
	54	54	54	54	-	-	Phononen	-
	60	60	60	60	-	-	Phononen	-
	83	83	83	83	83	83	I, A'	C _{2v}
			(112)	(112)	113	115	II, B'	C _s
					-	124	III, C'	C _s
				-	148	III, C'	C _s	
	167	167	167	167	167	167	I, A' & III, C'	C _{2v} & C _s
Streuebene: parallel zur [0001]- Richtung	47	47	47	47	-	-	Phononen	-
	54	54	54	54	-	-	Phononen	-
	60	60	60	60	-	-	Phononen	-
	83	83	83	83	83	83	I, A'	C _{2v}
	-	-	-	116	-	114	II, B'	C _s
	-	-	-	-	-	121	III, C'	C _s
	167	167		167		167	I, A' & III, C'	C _{2v} & C _s

Tabelle 3.2: Schwingungsverluste

stieren für das Auftreten der *impact*-aktiven Schwingungsverluste Auswahlregeln. An Hand dieser Auswahlregeln ist grundsätzlich ein Rückschluß auf die lokale Symmetrie des Adsorptionsplatzes möglich. Auf der Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche existieren nun mehrere potentielle Adsorptionsplätze mit unterschiedlicher Symmetrie. Diese sind in Abbildung 3.24 dargestellt. Über den Wasserstoff ist aus vielen Untersuchungen¹⁰ bekannt, daß er auf möglichst hochkoordinierten Plätzen adsorbiert. Einzig auf dem bcc-kristallinen W(100) [132] und einer Legierung aus Molybdän und Rhenium [65] sind zweifach koordinierte Brückenplätze beobachtet worden. Wie Abbildung 3.24 zeigt, stellt

¹⁰vgl. z.B. den Übersichtsartikel [20]

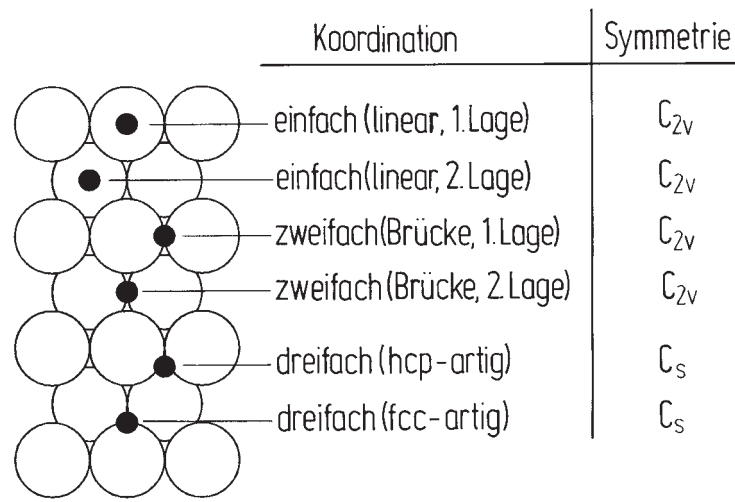


Abbildung 3.24: Oberfläche mit Symmetrie der Adplätze

die $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche einfach koordinierte *on-top*-Plätze, zweifach koordinierte Brückenplätze und dreifach koordinierte Plätze zur Verfügung. Die einfach koordinierten *on-top*-Plätze besitzen C_{2v} -Symmetrie. Die gleiche Symmetrie haben auch die zweifach koordinierten Brückenplätze. Hingegen zeichnen sich die dreifach koordinierten Adsorptionsplätze durch eine C_s -Symmetrie aus.

Die Auswahlregeln für *impact*-Streuung sagen nun in Abhängigkeit der Streugeometrie voraus, wie viele Schwingungsverluste in der jeweiligen Streurichtung zu beobachten sind (vgl. Tabelle 3.3). Die Tabelle 3.3 besagt, daß für

Symmetrie:	C_1	C_s	C_{2v}
Anzahl der Spiegelebenen	keine	1	2
$E_{St} \parallel E_{Spiegel}$	3	2	2
$E_{St} \perp E_{Spiegel}$	3	3	2

Tabelle 3.3: Symmetrierauswahlregeln für *impact*-aktive Verluste [50]

C_1 -Symmetrie, bei der keine Spiegelebene, $E_{Spiegel}$, existiert, in beiden Streurichtungen drei *impact*-aktive Schwingungsverluste zu beobachten sind. Bei C_s -Symmetrie besitzt die Oberfläche eine Spiegelebene; ist die Streuebene, E_{St} , parallel zur Spiegelebene orientiert, so können in dieser Richtung zwei *impact*-aktive Schwingungsverluste detektiert werden. Liegt die Streuebene dagegen senkrecht zur Spiegelebene, so sind alle drei *impact*-aktiven Schwingungen anzuregen. Letztendlich ist für diese rechtwinklige-, „grabenartige“- $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche auch die Möglichkeit denkbar, daß zwei zueinander senkrechte Spiegelebenen (C_{2v} -Symmetrie) vorhanden sind. Ist dies der Fall, dann ist die Streuebene immer zu einer der beiden Spiegelebenen parallel und zur jeweils anderen senkrecht. Es sind für beide Streugeometrien zwei Verluste meßbar.

3.4.2 Vergleich mit dem System Wasserstoff auf Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)

Für die weitere Diskussion der Adsorptionsgeometrie ist der Vergleich mit dem physikalisch ähnlichen System Wasserstoff auf Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0) äußerst hilfreich. An diesem System wurden von Lauth et al. [91, 92] und Gruyters & Jacobi [61] bereits schwingungsspektroskopische Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden im folgenden knapp vorgestellt.

Bedeckung	$\Theta \leq 1,0$		$1 < \Theta \leq 1,5$		$\Theta = 2,0$	
Autor	Lauth	Gruyters	Lauth	Gruyters	Lauth	Gruyters
Streuebene: parallel zur [$\bar{1}210$]- Richtung	-	27*	-	27*	-	27*
	-	40	-	40	-	40
	105	-	106	-	96	-
	142	150	148	150	152	165
			42*	2×27*		2×27*
					77	78
					-	100
Streuebene: parallel zur [0001]- Richtung ¹¹	-		100		-	
	150		151		151	
			41*			
					131	
					165	

Tabelle 3.4: Schwingungsverluste entsprechend der Arbeiten von Gruyters [61] und Lauth [91, 92].

Niedrige Bedeckungen:

Die in der Tabelle 3.4 mit * markierten Schwingungsverluste werden, sowohl von Lauth als auch von Gruyters, der Anregung von Phononen zugeordnet. Wir sehen eine vergleichbar intensitätsstarke Verlustgruppe bei 47, 54 und 60 meV. Sie ist für die saubere Rheniumoberfläche nicht vorhanden und wächst bei Bedeckungen um $\Theta = 0,9$ äußerst deutlich heraus. Bei dieser Bedeckung dominiert sie in [$\bar{1}210$]-Richtung alle anderen Verlustpeaks. Wird die Bedeckung auf 1,5 erhöht, so nimmt die Intensität der Verlustgruppe auf die Hälfte ab. Bei der Sättigungsbelegung 2,0 sind die Peaks gänzlich verschwunden. Dieses

bedeckungsgradabhängige Verhalten ist analog bei H/Ru für den Verlust bei 40 meV (Lauth) bzw. Gruppe von Verlusten um 56 meV (Gruyters) zu beobachten. Diese beiden Autoren erklären die oben genannten Verluste durch Phononenanregung. Es ist also davon auszugehen, daß auch beim System H/Re die Gruppe der Verluste um 54 meV einer Phononenanregung zuzuordnen ist.

Für die Bedeckung $\Theta = 0,9$ sind ferner beim System Wasserstoff auf Rhenium Schwingungsverluste bei 83 meV und bei 167 meV zu messen. Der Verlust bei 83 meV kann beim H/Ru-System nicht beobachtet werden. Jedoch ist beim H/Ru-System eine Verlustschwingung vorhanden, deren Charakteristik Ähnlichkeiten zum Schwingungsverlust bei 167 meV des Rhenium-Systems aufweist. Bei niedrigen Bedeckungen sieht Lauth diesen Verlust bei 140 meV. Für die Sättigungsbelegung schiebt der Peak zu 152 meV. Hingegen mißt Gruyters am H/Ru-System einen entsprechenden Verlust bei 150 meV schon für niedrige Bedeckungen, $\Theta = 0,9$. Nach Gruyters erhöht sich die Verlustenergie dieses Peaks bei der Sättigungsbedeckung auf 165 meV. In den Arbeiten von Lauth und Gruyters wird die Präsenz dieses Verlustes der Population **eines** Adsorptionsplatzes zugeordnet.

Wie aus der Tabelle 3.2 auf der Seite 84 ersichtlich ist, verursacht die adsorbierte Wasserstoffspezies I jeweils zwei Schwingungsverluste in **jeder** Detektorrichtung. (Der Wasserstoff in diesem Adsorptionsplatz wird im weiteren als Spezies I bezeichnet.) Dieses Verhalten kann im Rahmen der *impact*-Auswahlregeln als Indiz für einen Adsorptionsplatz mit lokaler C_{2v} -Symmetrie gesehen werden. Auch Gruyters scheint dies mit seinen Messungen zu unterstützen, da er nur zwei echte Wasserstoffverluste (bei 40 meV und 150 meV) findet. Über die andere Streurichtung ($E_{St} \parallel [0001]$) liegen bedauerlicherweise von ihm keine Ergebnisse vor.

Lauth identifiziert für den Wasserstoff zwei Schwingungsverluste (105 meV und 142 meV) in $[\bar{1}210]$ -Streurichtung und einen Schwingungsverlust (150 meV) in $[0001]$ -Streurichtung. Da er aufgrund der von ihm beobachteten LEED-Überstrukturen einen Adsorptionsplatz mit lokaler C_s -Symmetrie¹² für plausibel hält, folgert er, daß die Schwingung, die er nicht detektieren kann, entweder wenig intensiv ist oder von einer anderen Verlustbande überdeckt wird. Ebenso einleuchtend ist der Schluß, daß die Verlustbande von 105 meV in $[0001]$ -Streurichtung wenig intensiv oder z. B. durch Abschirmungseffekte bei der Streuung senkrecht zu den Gräben nicht zu messen ist. Diese Interpretationsmöglichkeit führt direkt auf eine lokale C_{2v} -Symmetrie des Adsorptionsplatzes. Dieser Adsorptionsplatz kann der Brückenplatz zwischen zwei Rheniumatomen auf den Reihen in der ersten Lage oder aber in den Gräben der zweiten Lage sein, wie in Abbildung 3.24 zu sehen ist.

An dieser Stelle soll nun auf die Korrelation zwischen dem Schwingungsverlust und der Schwingungssymmetrie eingegangen werden. Die Verluste bei 83 meV

¹²3 Schwingungsverluste in $[1210]$ -Streurichtung und 2 Schwingungsverluste in $[0001]$ -Streurichtung

und 167 meV sind für beide Streugeometrien zu beobachten. Deswegen sollten sie zu symmetrischen Schwingungsmoden, A', gehören.

Bedeckung $\Theta = 1,5$:

Bei dieser Bedeckung zeigt sich bei unseren Messungen in [0001]-Richtung der Verlust bei 116 meV zum ersten Mal sehr deutlich. Er zeichnet sich ansatzweise auch in $[\bar{1}\bar{2}10]$ -Richtung bei 112 meV ab. Weder in den Messungen von Lauth noch von Gruyters ergibt sich bei dieser Bedeckung für Ru($10\bar{1}0$) eine neue Schwingungsmode. Das Auftreten dieses Verlustes könnte mit der Besetzung eines weiteren Adsorptionsplatzes verknüpft sein.

Ein zusätzlicher Schwingungsverlust in nur einer Streurichtung kann nun nicht mit den *impact*-Auswahlregeln begründet werden. Es liegt vielmehr der Schluß nahe, daß es weitere Verluste grundsätzlich gibt, sie aber zu intensitätsschwach sind, um detektiert zu werden. Da die Anregung eines bestimmten Schwingungsverlusts stark von der Primärenergie der Elektronen abhängt, besteht die Möglichkeit, daß der entsprechende Verlust mit der gewählten Primärenergie nicht gut anzuregen ist (z. B. [31]). Da also die *impact*-Auswahlregeln hier nicht hilfreich sind, kann der neue Verlust **einzig** als Anzeichen für die Besetzung eines weiteren Adsorptionsplatzes gelten. Die entsprechende Wasserstoffspezies wird II genannt. Da der Verlust zwar ungleichmäßig, jedoch prinzipiell in beiden Richtungen beobachtbar ist, kann man ihm eine symmetrische Schwingungsmode, B', zuweisen.

Eine Aussage über die lokale Adsorptionssymmetrie ist mit EELS allein in diesem Fall jedoch nicht möglich. Es ist daher nötig, sich die lokale Symmetrie über eine plausible Annahme zu erschließen. Da der Bedeckungsgrad bekannt und auch durch die $c(2 \times 2)$ -LEED-Überstrukturphase die Periodizität festgelegt ist, kommt als wahrscheinlicher Adsorptionsplatz für diese Wasserstoffspezies II ein Platz mit C_s -Symmetrie in Frage (ein weiterer C_{2v} -Platz kommt nicht in Betracht, da sonst eine andere Periodizität in LEED beobachtet werden sollte). Wie in Abbildung 3.24 ersichtlich, kann dies speziell der dreifach koordinierte fcc- oder hcp-artige Adsorptionsplatz sein.

Bedeckung $\Theta = 2,0$:

Bei der Sättigungsbelegung sind anhaltend die Verluste bei 83 meV und 167 meV zu detektieren. Der Verlust bei 116 meV verschiebt sich zu 114 meV. Ein Schwingungsverlust mit ähnlicher Energie (115 meV) ist nun auch in $[\bar{1}\bar{2}10]$ -Richtung zu messen. Darüber hinaus erscheinen bei dieser Streugeometrie mehrere intensitätsschwache Verluste bei 124 meV und 148 meV. In der Arbeit von Lauth werden bei dieser Bedeckung weitere Verluste bei 77 meV, 131 meV und 165 meV beobachtet. Lauth schreibt sie einem neuen Adsorptionsplatz zu. Gleichfalls berichtet auch Gruyters über zusätzliche Schwingungsverluste um 78 meV, 100 meV und 128 meV. Er verbindet sie ebenso mit einem anderen Adsorptionsplatz. Bemerkenswert ist, daß die Verlustenergien für diesen weiteren Adsorptionsplatz bei den beiden Autoren teilweise voneinander abweichen.

Betrachtet man die beiden Verluste bei 124 meV und 148 meV in $[\bar{1}210]$ -Streurichtung und den Verlust bei 120 meV (Schulter) in $[0001]$ -Streurichtung, so kann man unter der Annahme, daß sich eine weitere Schwingungsbande im Verlust bei 167 meV verbirgt, schließen, daß hier ein zusätzlicher Adsorptionsplatz mit lokaler C_s -Symmetrie vorliegt. Diese Verluste werden einer Wasserstoffspezies III zugeordnet. Hierbei scheinen die Verluste bei 124 meV und 167 meV aus einer symmetrischen Schwingung, C' , zu resultieren, während der Verlust bei 148 meV mit der unsymmetrischen Schwingung C'' assoziiert ist.

Zusammenfassend lassen sich die HREELS-Messungen unter der Annahme deuten, daß bedeckungsgradabhängig folgende Wasserstoffspezies mit der in Tabelle 3.5 bezeichneten lokalen Symmetrie auftreten:

Bedeckung	$\Theta \leq 1,0$	$1 < \Theta \leq 1,5$	$\Theta = 2,0$	lokale Symmetrie
Wasser-	I	I	I	C_{2v}
stoff-	-	II	II	C_s
spezies	-	-	III	C_s

Tabelle 3.5: Wasserstoffspezies und Adsorptionsplatzsymmetrie

Diese jeweilige lokale Adsorptionplatzsymmetrie wird für die Diskussion des Systems Wasserstoff auf Rhenium mit den anderen komplementären Methoden zur Aufstellung der Strukturmodelle herangezogen.

3.5 UPS-Ergebnisse

Bei der Ultraviolettphotoemissionsspektroskopie kann adsorbierter Wasserstoff für eine geeignete Wahl der Photonenenergie einen großen Wirkungsquerschnitt mit den eingestrahlenen Lichtquanten besitzen. So ist es unter Umständen mit dieser Methode leichter, den auf der Probenoberfläche adsorbierten Wasserstoff zu detektieren, als mit einer Methode wie LEED, da der Wirkungsquerschnitt für die Beugung langsamer Elektronen an Atomen mit geringer Kernladungszahl wie Wasserstoff ausgesprochen klein ist.

Die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie erlaubt (indirekte) Aussagen über die Größe (Periodizität) der Elementarmasche der adsorbierten Spezies und über die Anzahl der Adatome in der Adsorbatelementarmasche.

Das folgende Kapitel geht kurz auf die besondere Meßgeometrie am Berliner Synchrotron „BESSY“ ein und zeigt exemplarische Photoemissionsspektren für die $c(2 \times 2)$ -3H-Phase, $\Theta = 1,5$, und die (1×1) -2H-Phase, $\Theta = 2,0$. Die winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen und die hieraus ermittelten Bänder werden dann für die beiden Bedeckungsgrade im Hinblick auf die elektronische Struktur getrennt diskutiert.

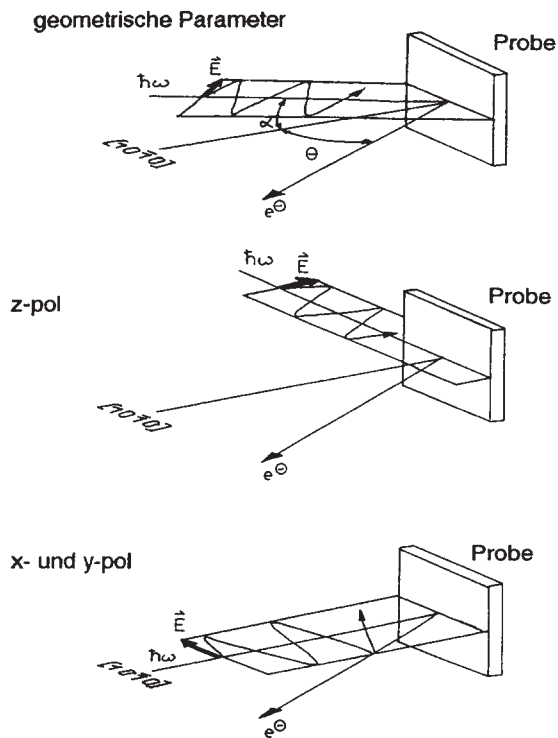


Abbildung 3.25: Meßgeometrie Polarisation [96]

3.5.1 Meßgeometrie und Meßergebnisse

Die winkelaufgelösten Messungen erfolgten polarisationsabhängig. Die Abbildung 3.25 veranschaulicht die geometrischen Zusammenhänge. Der E-Vektor des Synchrotronlichtes ist horizontal polarisiert, liegt also in der Speicherringebene. Durch geeignete Wahl des Einfallswinkels α sind verschiedene Polarisationen möglich. Ist α so gewählt ($\rightarrow 90^\circ$), daß der E-Vektor parallel zu der Probenflächennormalen steht, dann spricht man von Z-Polarisation. Wird hingegen α sehr klein ($\rightarrow 0^\circ$), so handelt es sich um X- bzw Y-Polarisation, je nachdem wie die Probe azimuthal orientiert ist. Da der Einfallswinkel aus apparativen Gründen niemals gleich 0° oder 90° werden kann, liegt immer zu einem Teil eine Mischpolarisation aus X, Y und Z vor.

Um nun Banddispersionen, $E(\vec{k})$, zu messen, hält man die Photonenenergie E_{ph} konstant und variiert üblicherweise entweder den azimuthalen Winkel ϕ oder den polaren Winkel θ den Winkel ϕ , unter den die emittierten Photoelektronen detektiert werden¹³. Da k_{\parallel} in einfacher Weise von ϕ bzw. θ abhängt, läßt sich später aus den gemessenen Daten die $E(\vec{k})$ -Kurve bestimmen. Aus diesem Bandverlauf läßt sich die eventuell unterschiedliche Stärke der Energiedispersion der adsorbatinduzierten Zusatzemissionen in x- und in y-Richtung der Kristalloberfläche bestimmen. Eine große Energiedispersion deutet auf einen kleinen Abstand der Adsorbatatome in der jeweiligen lateralen Richtung hin. Der Bandverlauf beinhaltet darüber hinaus u. a. die Information über die

¹³vgl. Kapitel 2.1.5.1

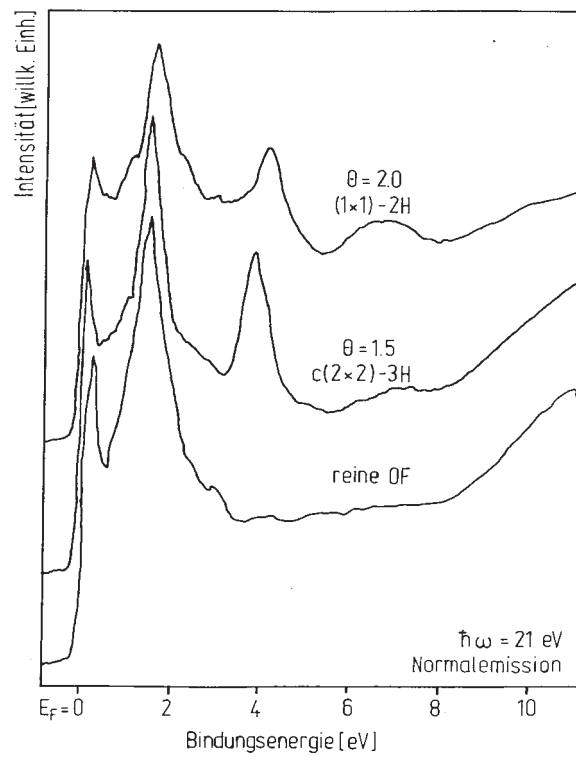


Abbildung 3.26: UPS-Beispielspektren für Normalemission

Größe der Elementarmasche. Die Anzahl der beobachteten Bänder ist mit der Anzahl der Atome in der Elementarmasche verknüpft. Exemplarisch sind in Abbildung 3.26 drei typische Photoemissionsspektren in Normalemission ($\phi = 0^\circ$, $\theta = 0^\circ$) a) für die reine Probe, b) für die $c(2 \times 2)$ -

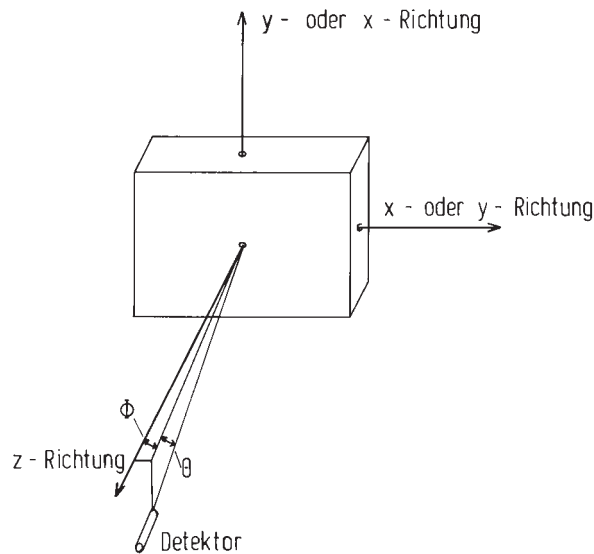


Abbildung 3.27: Schematische Skizze zur Geometrie der winkelaufgelösten Messungen.

Phase und c) für die Sättigungsbedeckung, die (1×1) -Phase, dargestellt. Man erkennt bei dem Spektrum der reinen Oberfläche die Emissionen ca. 2-4 eV unter E_F , die den 5d-Orbitalen des Rheniums zugeordnet werden. Bei den Spektren mit den Bedeckungen 1,5 und 2,0 sind jeweils bei -7 eV und -4 eV zwei wasserstoffinduzierte Zusatzemissionen zu beobachten.

Es wurden jedoch im Rahmen der Messungen nicht nur für $\phi = 0^\circ$ bzw. $\theta = 0^\circ$ Photoemissionsspektren aufgenommen, sondern wie in Abbildung 3.27 dargestellt für einen ganzen Bereich von Detektionswinkeln zwischen 0° und 60° in Dreigrad-Schritten (der jeweils andere Winkel wurde dabei auf Null eingestellt). Hieraus war für die jeweilige Bedeckung ($\Theta = 1,5$ oder $\Theta = 2,0$) eine Banddispersionskurve, $E(\vec{k})$, zu gewinnen. Diese Kurven werden im folgenden präsentiert.

Polarisationseffekte:

Bemerkenswerterweise zeigten sich bei der Auswertung der UPS-Spektren keine signifikanten Unterschiede für die wasserstoffinduzierten Zusatzemissionen durch unterschiedlich polarisiertes Licht.

3.5.2 $c(2 \times 2)$ -3H-Phase

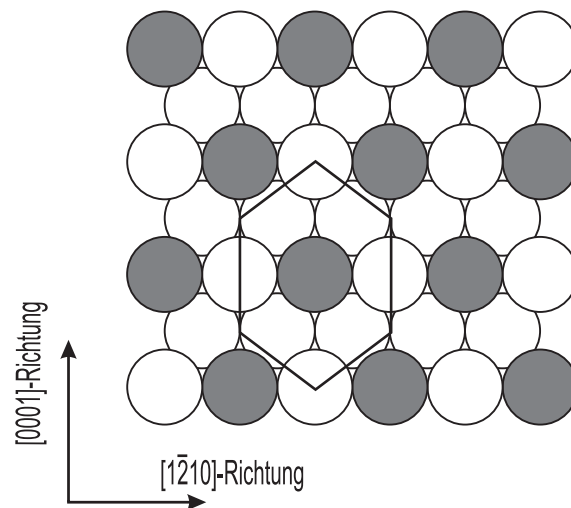


Abbildung 3.28: Oberfläche mit Elementarmasche

Durch LEED-Untersuchungen kann man bereits die Größe der Adsorbatelementarmasche bei der Wasserstoffbelegung $\Theta = 1,5$ bestimmen. Die Abbildung 3.28 zeigt die Gestalt der Wigner-Seitz-Zelle¹⁴ für den Realraum. Diese Wigner-Seitz-Zelle wird beim Übergang in den Impulsraum in die Brillouin-Zone¹⁵ transformiert. Für diese Bedeckung hat die Brillouin-Zone folgendes Aussehen (vgl. Abbildung 3.29): Sie ist hexagonal geformt. Von Γ_{00} erstreckt sie sich in $[1\bar{2}10]$ -Richtung, also Σ , $0,78 \text{ \AA}^{-1}$ bis zum Zonenrand bei \bar{X} . Läuft

¹⁴ Literatur z. B. Kittel [87]

¹⁵siehe 14

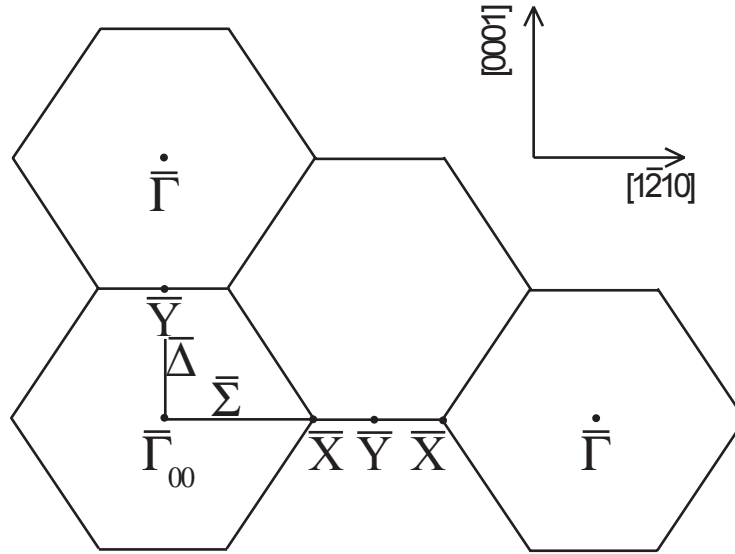


Abbildung 3.29: Brillouin-Zone für $c(2 \times 2)$ -3H-Phase

man weiter in diese Richtung so erreicht man bei $1,14 \text{ \AA}^{-1} \bar{Y}$, der die Strecke zwischen Γ_{00} der ersten Brillouin-Zone und Γ_{10} der zweiten Brillouin-Zone halbiert. Schließlich befindet sich bei $\vec{k} = 1,50 \text{ \AA}^{-1}$ der Zonenrand der zweiten Brillouin-Zone. Hier taucht der hochsymmetrische \bar{X} -Punkt erneut auf. Vom Γ_{00} -Punkt in $[0001]$ -Richtung, also $\bar{\Delta}$, liegt bei $\vec{k} = 0,71 \text{ \AA}^{-1}$ der \bar{Y} -Punkt. Er halbiert die Strecke zwischen Γ_{00} und Γ_{01} . Die Messungen erfolgten nun in diese beiden Richtungen, nämlich der $\bar{\Sigma}$ - und der $\bar{\Delta}$ -Richtung.

3.5.2.1 Bandverlauf $E(\vec{k}_{\parallel})$:

Die Banddispersionskurve $E(\vec{k}_{\parallel})$ (Abbildung 3.30) zeigt zwei Bänder. Man erkennt bei Γ_{00} etwa $7,2 \text{ eV}$ unterhalb E_F ein in $\bar{\Sigma}$ -Richtung aufwärts dispergierendes s-artiges Band. Die Dispersion beträgt bis zum \bar{X} -Punkt etwa 1 eV . Ein weiteres Band existiert um 4 eV unter E_F . Dieses Band zeigt nur eine schwache abwärtsgerichtete Dispersion, wie man dies von d-artigen Bändern her kennt.

Für die Fragestellung (in einem lokalen Modell), mit welchen Atomorbitalen das $1s$ -Orbital des Wasserstoffs wechselwirken kann, ist folgende Überlegung hilfreich: Bond et al. [10] legen dar, daß bei Übergangsmetallen die Bindung zu den nächsten Nachbaratomen (Abbildung 3.31) über die $d_{t_{2g}}$ -Orbitale¹⁶ und die Bindung zu den übernächsten Nachbaratomen durch die d_{e_g} -Orbitale¹⁷ erfolgt. Speziell für die ebenfalls „grabenartige“ (110) -Oberfläche bei fcc-Kristallen, die mit der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche bei hcp-Kristallen vergleichbar ist, ergibt sich die in

¹⁶Zu den $d_{t_{2g}}$ -Orbitale zählen die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale.

¹⁷Zu den d_{e_g} -Orbitale zählen die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale.

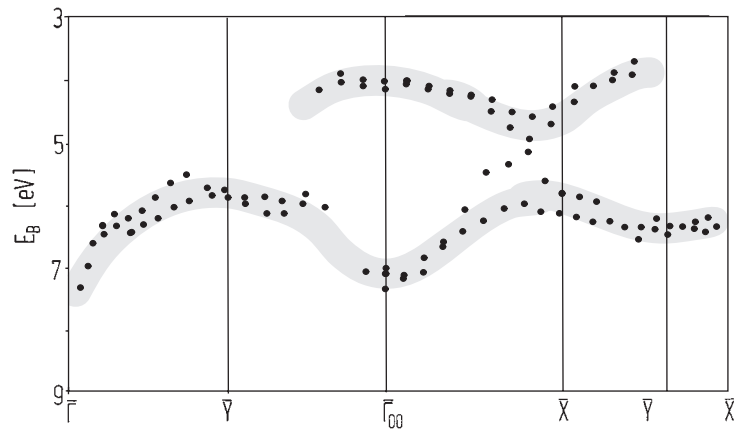


Abbildung 3.30: Bandverlauf der wasserstoffinduzierten Zusatzemissionen; Bedeckung: 1,5.

den Abbildungen 3.32, 3.33 und 3.34 dargestellte Ausrichtung der d-Orbitale an der Oberfläche. Besetzt der Wasserstoff einen Brückenplatz (Abb. 3.32), so ist eine Wechselwirkung zwischen dem 1s-Orbital des Wasserstoffs und den $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen am plausibelsten. Betrachtet man Abbildung 3.33, so sieht

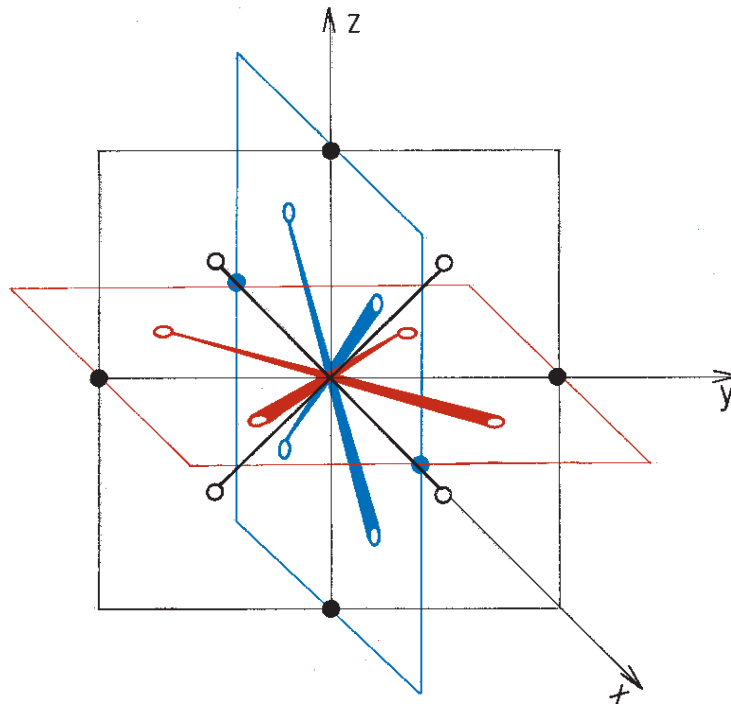


Abbildung 3.31: Orbitale: Anordnung der Nachbaratome um ein Zentralatom in einem flächenzentrierten Kristall. Nächste Nachbarn (offene Kreise) sind durch t_{2g} -Orbitale und übernächste Nachbarn (ausgefüllte Kreise) durch e_g -Orbitale gebunden.

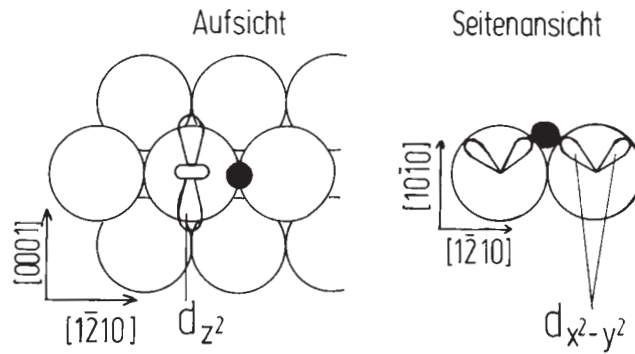


Abbildung 3.32: Brückenplatz

man, daß das 1s-Orbital des Wasserstoffs, der sich auf einem fcc-artigen dreifach koordinierten Platz befindet, den stärksten Überlapp mit dem d_{z^2} -Orbital des Rheniums besitzt. So ist hier ein Mischcharakter für das wasserstoffinduzierte Band aus 1s- und d_{z^2} -Orbitalen zu erwarten.

Adsorbiert der Wasserstoff hingegen auf einem hcp-artigen dreifach koordinierten

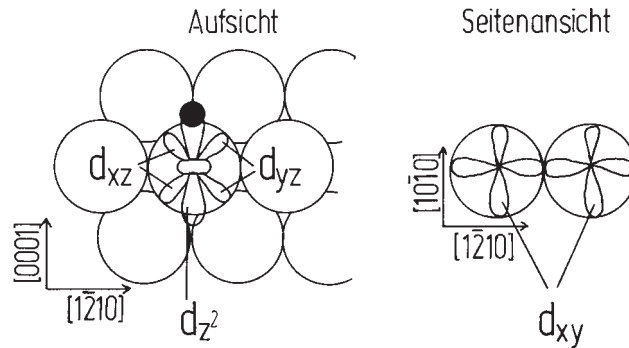


Abbildung 3.33: Dreifach koordinierter fcc-artiger Adsorptionsplatz

nierten Adsorptionsplatz (Abb. 3.34), so erscheint basierend auf rein geometrischen Überlegungen eine Wechselwirkung des 1s-Orbitals des Wasserstoffs mit dem d_{xz} - und dem d_{yz} -Orbital am wahrscheinlichsten. Aus der LEED-Strukturanalyse [37] ist bekannt, daß der Wasserstoff für die $c(2 \times 2)$ -Phase den erst- und den letztgenannten der unterschiedlichen Adsorptionsplätze auswählt. Deswegen erscheint einerseits die Annahme bei Besetzung eines Brückenplatzes berechtigt, daß die beiden wasserstoffabgeleiteten Bänder einen Mischcharakter aus 1s-Orbital und $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besitzen. Andererseits besteht bei Besetzung des hcp-artigen Adsorptionsplatzes die Möglichkeit, daß die wasserstoffinduzierten Bänder einen Mischcharakter aus dem 1s Orbital des Wasserstoffs und den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Rheniums haben. Bezieht man die theoretischen Überlegungen von Hoffmann in bezug auf einen Pt-H_4^{2-} -Komplex [74] mit ein, so sind Aussagen über das Dispersionsverhalten der Bänder möglich. Dort zeigt das aus der Wechselwirkung des 1s-Orbitals

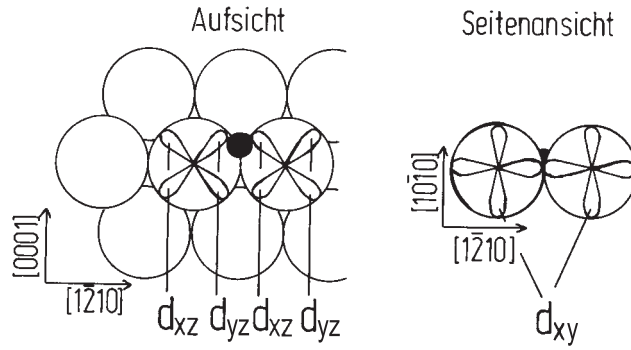


Abbildung 3.34: Dreifach koordinierter hcp-artiger Adsorptionsplatz

mit dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital abgeleitete Band eine sehr schwache aufwärtsgerichtete Dispersion bei ca. -6 eV am $\bar{\Gamma}_{00}$ -Punkt. Auch liegt das aus dem 1s- und d_{xz} -, d_{yz} -Orbital abgeleitete Band bei Hoffmann [74] 12 eV unter E_F . Das zweite im Experiment (Abbildung 3.30) beobachtete Band mit Abwärtsdispersion befindet sich jedoch deutlich höher bei -4 eV. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei Platin die d-Bänder nahezu gefüllt sind und damit anders als bei Rhenium deutlich unterhalb von E_F liegen.

Zur Bestimmung des Charakters dieser Bänder sind diese Betrachtungen alleine nicht ausreichend, vielmehr ist außerdem ein Vergleich mit anderen Systemen, bei denen es neben den ARUPS-Messungen auch theoretische Bandstrukturrechnungen gibt, unerlässlich.

Die Untersuchungen von Feuerbacher [53] am System H/W(100) für die (1×1) -Phase zeigen ein s-artig aufwärts dispergierendes Band bei -6 eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Im Vergleich mit theoretischen Berechnungen von Smith [137] an H/W(001) wird diesem Band ein Mischcharakter aus dem s-Orbital des Wasserstoffs und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Wolframs zugeordnet. Gleichfalls findet sich am $\bar{\Gamma}$ -Punkt 3 eV unter E_F ein d_{z^2} -artiges Band, das leicht abwärts dispergiert. Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächengeometrie (bcc-Kristall, (100)-Oberfläche) und der unterschiedlichen elektronischen Konfiguration bei W(100) ist die einfache Schlußfolgerung, daß diese beiden genannten Bänder mit den am System H/Re($10\bar{1}0$) für die $c(2 \times 2)$ -Phase gemessenen Bänder vergleichbar sind, nicht ohne Einschränkungen zulässig. Man kann nur gewisse Ähnlichkeiten vermuten.

Zum Vergleich kann auch noch zusätzlich ein weiteres System, für das Bandstrukturrechnungen existieren, herangezogen werden, das Ru(0001)-System [77]. Bei dem Vergleich sticht ins Auge, daß bei diesem System mit quasi-„hexagonaler“ Brillouinzone am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei -7 eV ein aufwärts dispergierendes Band existiert. Jedoch sind für beide Systeme die kristallographischen Detektionsrichtungen nicht vergleichbar.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß beide wasserstoffabgeleiteten Bänder die $c(2 \times 2)$ -Symmetrie zeigen. Über die Anzahl der Atome in der Elementarmasche kann man nur sagen, daß die Annahme von 3 Wasserstoffatomen in der Elementarmasche nicht im Widerspruch zu der Anzahl der beobachteten

Bänder steht. Der Charakter des Bandes bei -7 eV ist wahrscheinlich $d_{x^2-y^2}$ -artig, der des Bandes bei -4 eV d_{xz} - und d_{yz} -artig.

3.5.3 (1×1) -2H-Phase

Entsprechend dem oben zur $c(2 \times 2)$ -Phase Gesagten läßt sich genauso für die Sättigungsbelegung aus der Periodizität des LEED-Beugungsbildes ein Brillouinzonenschema aufstellen (vgl. Abbildung 3.35).

Von dem Γ_{00} -Punkt in $\bar{\Sigma}$ -Richtung ausgehend befindet sich bei $\vec{k} = 1,14 \text{ \AA}^{-1}$

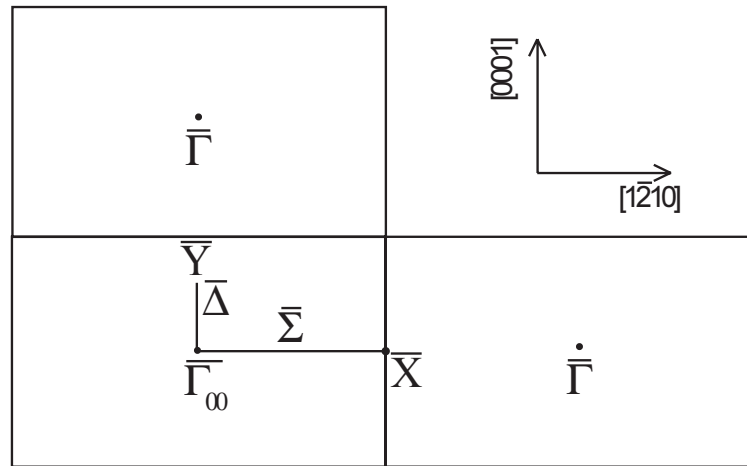


Abbildung 3.35: Brillouin-Zone der (1×1) -Phase

der Zonenrand mit dem \bar{X} -Punkt. In der dazu senkrechten $\bar{\Delta}$ -Richtung trifft man vom Γ_{00} -Punkt bei $\vec{k} = 0,71 \text{ \AA}^{-1}$ auf den \bar{Y} -Punkt am Zonenrand zur nächsten Brillouinzone.

3.5.3.1 Bandverlauf $E(\vec{k}_{\parallel})$:

Auch hier zeigen sich in Abbildung 3.36 wie bei der Wasserstoffbedeckung $\Theta = 1,5$ zwei wasserstoffabgeleitete Bänder bei -4 eV und -7 eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Hierfür können zwei Ursachen verantwortlich sein. Zum einem ist folgendes denkbar: Die LEED-Strukturanalyse hat ergeben, daß der Wasserstoff für die $c(2 \times 2)$ -Phase zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze besetzt, einen Brückenplatz und einen hcp-artigen dreifach koordinierten Platz. Unter der Annahme, daß der letztgenannte auch bei der (1×1) -Phase beibehalten wird, wechselwirkt das 1s-Orbital des Wasserstoffs mit den gleichen Metallorbitalen. Diese Metallorbitale wurden bereits in Kapitel 3.5.2.1 mit dem wasserstoffabgeleiteten Band bei 4 eV unter E_F in Verbindung gebracht. Für diesen Adsorptionsplatz stehen die d_{xz} - und d_{yz} -Metallorbitale zur Verfügung. Unter dieser Annahme sollte das zugeordnete wasserstoffabgeleitete Band bei beiden Bedeckungen auftauchen und sich nur durch sein (Periodizitäts)-Verhalten im

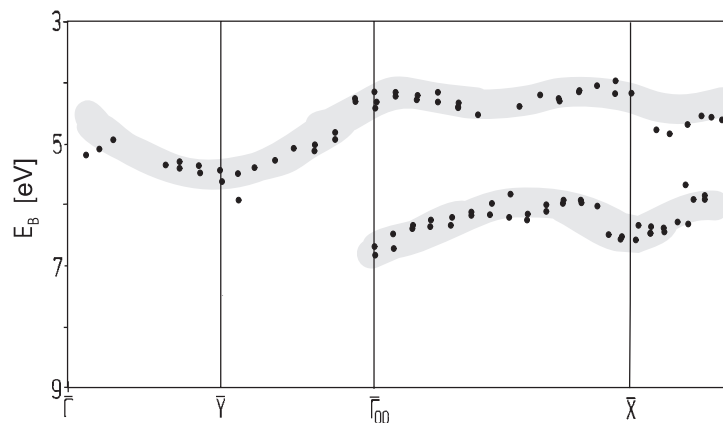


Abbildung 3.36: Verlauf der wasserstoffinduzierten Bänder für die (1×1) -Phase

Brillouinzonenschema bei den verschiedenen Bedeckungen unterscheiden. Genau dieses unterschiedliche Verhalten tritt auf, wenn man für die beiden Bedeckungen zum jeweiligen Zonenrand voranschreitet.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit besteht darin, daß das beobachtete Band einen außerordentlich starken Metallanteil besitzt. Dieser dominante Metallanteil überdeckt effektiv den Wasserstoffanteil, so daß das eigentlich wasserstoffabgeleitete Band bedeckungsgradabhängig sein Aussehen nur wenig ändert.

Schließlich fällt deutlich auf, daß das Band bei -7 eV eine nur geringfügig andere Form hat als das entsprechende Band der $c(2 \times 2)$ -Phase. Hier scheinen sich also die Bindungsverhältnisse kaum geändert zu haben. Über den Charakter des Bandes kann jedoch ohne begleitende Bandstrukturechnungen nur spekuliert werden.

Zusammenfassend ist für diese Bedeckung festzuhalten, daß die Periodizität der beiden wasserstoffabgeleiteten Bänder der Periodizität der Elementarmasche der (1×1) -Phase entspricht. Die (1×1) -Phase besitzt die Bedeckung 2,0. Es befinden sich daher zwei Wasserstoffatome in der Elementarmasche. Diese beiden Adsorbatatome wechselwirken durch ihre 1s-Orbitale mit den Substratorbitalen. So bilden sich zwei wasserstoffabgeleitete Bänder aus.

3.6 Diskussion der Ergebnisse

Ziel dieser Diskussion ist die Bewertung der Ergebnisse aller durchgeführten Untersuchungsmethoden unter Einbeziehung anderer aus der Literatur bekannten Wasserstoff-Metall-Systeme. Hierdurch soll für die jeweiligen Wasserstoffbelegungen ein Strukturmodell gefunden werden.

3.6.1 Reine Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche

Die Ergebnisse für die reine Rhenium($10\bar{1}0$)-Oberfläche werden an dieser Stelle nur kurz vorgestellt, da sie bereits im Grundlagenkapitel 2.3.2 vorweggenommen wurden. Die ($10\bar{1}0$)-Oberfläche besitzt zwei mögliche Konfigurationen, die in Abbildung 3.37 dargestellt sind. Die LEED-Strukturanalyse [37] hat

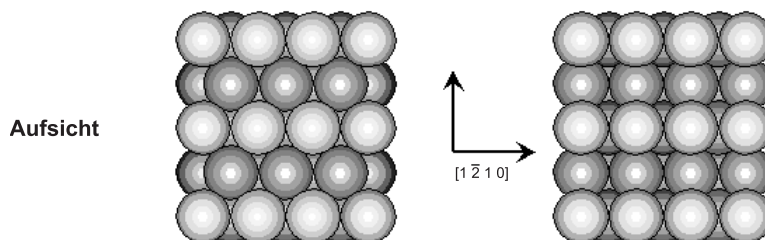


Abbildung 3.37: Mögliche Konfiguration (links: A oder rechts: B) der ($10\bar{1}0$)-Oberfläche

eindeutig ergeben, daß die reine Oberfläche in der Modifikation A vorliegt und der Lagenabstand d_{12} der ersten zur zweiten Substratlage um 5 % kontrahiert ist. Der Wert der erwähnten Kontraktion Δd_{12} ist im Vergleich zu anderen Metalloberflächen wie zum Beispiel W(100) mit 5,7 % [132] oder Ni(100) mit -1 % [114] nicht ungewöhnlich. Die früheren Untersuchungen von Zehner et al. [34] förderten für d_{12} eine immens hohe Kontraktion von 17 % zu Tage. Allerdings untersuchten Zehner et al. damals nur zwei LEED-Reflexe in einem sehr kleinem Energieintervall. Die von uns angefertigte LEED-Messung basiert dagegen auf ca. 22 vermessenen Reflexen und einem Gesamt-Energieüberlapp von 7705 eV.

3.6.2 Wasserstoffbedeckte Re($10\bar{1}0$)-Oberfläche: $\Theta = 0,9$

Bei dieser niedrigen Wasserstoffbelegung bildet sich im LEED-Beugungsbild noch keine langreichweitige Ordnung aus. Der auf der Oberfläche atomar adsorbierte Wasserstoff liegt hierbei sicherlich als Gittergas vor. Eine Aussage über die lokale Geometrie bei dieser Bedeckung erlauben uns nun die Methoden HREELS und TDS. $\Delta\Phi$ kann ebenfalls in eingeschränktem Umfang hilfreich sein.

Die Thermodesorptionsspektroskopie zeigt für kleine Bedeckungen einen Desorptionszustand, β_3 , bei 470 Kelvin. Dieser besitzt eine Aktivierungsenergie der Desorption, E_{Des}^* , von 125 kJ/Mol. Der Wasserstoff wird also stark gebunden. Auch der Vergleich zu anderen Systemen („grabenartige“ Oberflächen) wie zum Beispiel dem Ni(110)-, Rh(110)- und dem Ru($10\bar{1}0$)-System [123, 27, 24] [40] [91, 92] zeigt dort ähnliche Werte für E_{Des}^* von 75 kJ/Mol bis 90 kJ/Mol. Diese Werte entsprechen einer Bindungsenergie zwischen dem Wasserstoff und dem Metall von 254 kJ/Mol bis 260 kJ/Mol.

Die Thermodesorptionspektroskopie zeigt auch, daß das System H/Re(10 $\bar{1}$ 0) für niedrige Wasserstoffbelegungen einen hohen Haftkoeffizienten S von 0,7 besitzt. Ähnlich große Werte finden sich z. B. auch bei den Systemen H/Ru(10 $\bar{1}$ 0) [91, 92] und H/Ni(110) [123, 27, 24]. Bei den beiden letztgenannten ist der hohe Haftkoeffizient für kleine Bedeckungen ein Indiz für das Vorhandensein eines *precursor*-Zustandes. Ein derartiger Vorläufer-Zustand (vgl. Grundlagenkapitel 2.5) bedeutet, daß das Wasserstoffmolekül zuerst auf der Oberfläche physisorbiert (Dipol-Wechselwirkung $\sim 20 - 30$ kJ/Mol) [28]. Es besitzt damit eine hohe laterale Mobilität auf der Oberfläche. Diese hohe Mobilität vergrößert die Wahrscheinlichkeit, daß ein auftreffendes Wasserstoffmolekül einen Adsorptionsplatz findet. Da also ein Großteil der ankommenden Wasserstoffmoleküle auf der Oberfläche in einen geeigneten Platz adsorbieren kann und nur relativ wenige Wasserstoffmoleküle von der Oberfläche reflektiert werden, ist der Haftkoeffizient für kleine Bedeckungen nahe Eins. Trifft schließlich ein Wasserstoffmolekül auf einen geeigneten Adsorptionsplatz, so dissoziiert es dort spontan; der atomare Wasserstoff wird dann chemisorptiv auf dieser Übergangsmetalloberfläche gebunden.

Wie weiter oben bereits erwähnt, adsorbiert der Wasserstoff auf den Oberflächen der drei Systeme Ni(110), Rh(110) und Ru(10 $\bar{1}$ 0) in hochkoordinierten Adsorptionsplätzen [20]. Hierfür stehen auf den hier relevanten, „grabenartigen“ Oberflächen quasi-dreifach koordinierte Adsorptionsplätze und Brückenplätze zur Verfügung. Die HREELS-Untersuchungen sind für die Bestimmung dieser lokalen Adsorptionsgeometrie hilfreich. Für das Rhenium deuten unsere Resultate auf einen Adsorptionsplatz mit C_{2v} -Symmetrie hin. Betrachtet man die (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche, so kann dies ein *on-top*-Platz auf einem Rheniumatom aus den dichtgepackten Reihen oder aus den Gräben sein. Diese beiden Plätze sind jedoch energetisch sicherlich nicht günstig und stehen nicht mit der hohen beobachteten Bindungsenergie im Einklang. Plausibler erscheint ein ebenfalls möglicher Brückenplatz. Dieser Brückenplatz kann nun wieder aus zwei Substratatomen der dichtgepackten Rheniumreihen oder der dichtgepackten Rheniumgräben bestehen. Für einen Brückenplatz, der sich zwischen zwei Substratatomen der Gräben befindet, spricht, daß bei den HREELS-Messungen eine starke Verlustintensität für einen dipolaktiven Verlust nicht beobachtet wurde¹⁸. Also können sich die Wasserstoffatome durchaus auch innerhalb der Reihen angeordnet haben. Gegen diese Annahme spricht allerdings etwas die beobachtete große Änderung der Austrittsarbeit von $\Delta\Phi = 370$ meV. Das entspricht einem Anfangsdipolmoment, μ_0 , von 0,1 Debye. In diesem niedrigen Bedeckungsbereich sollte die Änderung der Austrittsarbeit nach Helmholtz noch proportional zur Wasserstoffbedeckung und dem Dipolmoment, das der adsorbierte Wasserstoff auf dem Metall ausbildet, sein. Depolarisierungseffekte spielen bei dieser Bedeckung erfahrungsgemäß nur eine äußerst untergeordnete Rolle. Nicht zu trennen sind jedoch bei $\Delta\Phi$ -Untersuchungen Relaxationseffekte des Substrats, wie sie bereits durch kleine

¹⁸Die entsprechende Verlustintensität lag im Promillebereich des elastischen Peaks. Die Verlustintensitäten waren für die Wahl der Streuebene längs der Reihen um einen Faktor 10 größer als bei der Wahl der Streuebene senkrecht zu den Reihen.

Mengen adsorbierten Wasserstoffs ausgelöst werden können. Diese Effekte hätten einen zusätzlichen Einfluß auf das Oberflächenpotential χ und damit auf die Austrittsarbeit. Dieser Einfluß ist nicht von dem der Dipolmomente der Wasserstoff-Metall-Spezies zu separieren.

Auch für die Systeme H/Pd(110) [29, 9, 130] und H/Ru(10 $\bar{1}$ 0) [91, 92] zeigen sich bei vergleichbaren Bedeckungen ($\sim 1,0$) ähnliche Austrittsänderungen von 325 meV und 420 meV beziehungsweise Anfangsdipolmomente von 0,054 Debye und 0,059 Debye. Bei diesen Systemen befindet sich der Wasserstoff nicht auf Brückenplätzen in den Gräben. Betrachtet man daher abschließend alle Fakten im Zusammenhang, so ist ein Brückenplatz zwischen zwei Rheniumatomen der obersten Atomreihen am einleuchtendsten. Ein derartiger Adsorptionsplatz ist für Wasserstoff-Metall-Systeme dennoch ungewöhnlich. Vertrauter wäre ein hochkoordinierter Adsorptionsplatz, der zum Beispiel ein vierfach koordinierter Muldenplatz wie bei H/Pd(100) [113] oder dreifach koordinierter Adsorptionsplätze wie bei H/Ni(110) [123, 27, 24], H/Pd(110) [29, 9, 130] und H/Rh(110) [40] sein kann. Jedoch wurden bereits bei den Systemen H/W(100) [132] und H/Mo₇₅Re₂₅(100) [65] auch Brückenplätze nachgewiesen.

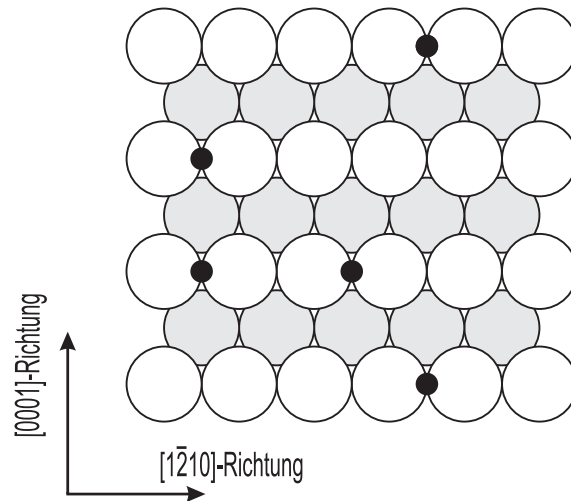


Abbildung 3.38: Lokale Adsorptionsgeometrie

3.6.3 $c(2 \times 2)$ -3H-Phase

Bei der Bedeckung 1,5 zeigt sich mit LEED eine deutlich sichtbare $c(2 \times 2)$ -3H-Überstruktur. Die Wechselwirkungen des adsorbierten Wasserstoffs untereinander sind also ausreichend groß, um eine langreichweitige Ordnung auszubilden. Die HREELS-Ergebnisse zeigen, daß bei dieser Bedeckung ein zusätzlicher Adsorptionsplatz mit C_s -Symmetrie besetzt wird. Auch das System H/Ru zeigt nach Messungen von Jacobi et al. [61] zusätzliche Schwingungsverluste, die einem neuen Adsorptionsplatz zugerechnet werden. Betrachtet man die Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche, so besitzen die markierten Plätze (vgl.

Abbildung 3.39) C_s -Symmetrie. Zwischen diesen beiden Plätzen kann allein

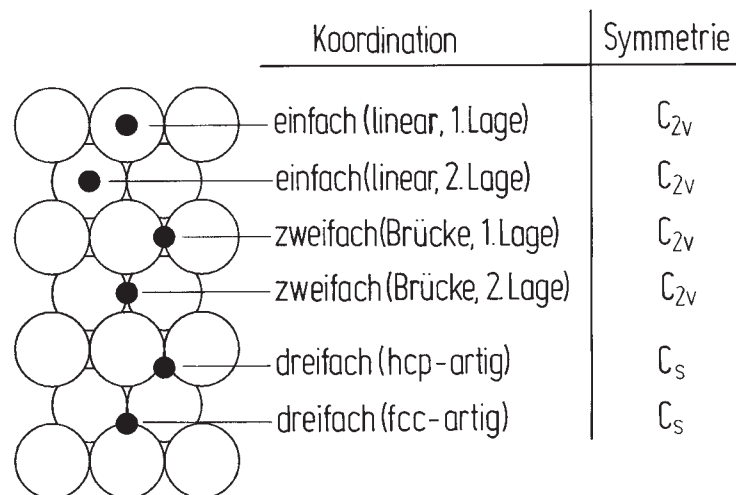


Abbildung 3.39: Mögliche Adsorptionsplätze und deren Symmetrie

durch HRRELS nicht unterschieden werden. Es läßt sich jedoch feststellen, daß die Adsorptionshöhe¹⁹ des Wasserstoffs in diesen möglichen Plätzen mit C_s -Symmetrie kleiner wäre als in den Adsorptionsplätzen mit C_{2v} -Symmetrie. Der adsorbierte Wasserstoff bildet nun sowohl im Platz mit C_{2v} -Symmetrie als auch im Adsorptionsplatz mit C_s -Symmetrie zusammen mit dem Rheniumsubstrat einen Dipol aus. Da die Adsorptionshöhe für den Brückenplatz (C_{2v} -Symmetrie) größer ist als für einen der beiden dreifach koordinierten Plätze (C_s -Symmetrie), ist bei konstantem Ladungstransfer für den Brückenplatz auch der resultierende Dipol größer. Das bedeutet, daß mit der Besetzung dieses neuen Adsorptionsplatzes der Beitrag des hieraus resultierenden Dipolmomentes zur gesamten Änderung der Austrittsarbeit geringer ist als bei der Bedeckung 0,9. Zusätzlich können bei dieser höheren Bedeckung auch Depolarisierungseffekte die Austrittsarbeit wieder verkleinern. Betrachtet man die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Bedeckung, so ist ein Maximum für $\Theta = 0,9$ zu beobachten ($\Delta\Phi = 370\text{meV}$). Für die höhere Bedeckung 1,5 wird nun ein zusätzlicher Adsorptionsplatz besetzt. Dies führt wie eben erwähnt einerseits aufgrund des geringeren Dipols nur zu einer kleinen Erhöhung der Austrittsarbeit und (vgl. Bedürftig [6]) andererseits aufgrund der Depolarisierungseffekte sogar insgesamt zu einer Abnahme der Austrittsarbeit. Diese Abnahme der Austrittsarbeit von 370 meV auf 150 meV wird tatsächlich beobachtet. Interessanterweise zeigt sich beim System H/Ru [91, 92] bei der Ausbildung der $c(2 \times 2)$ -3H-Phase auch für die Änderung der Austrittsarbeit ein Zwischenmaximum. Dieses kann entweder auf eine andere lokale Adsorptionsgeometrie oder auf einen vom H/Re-System abweichenden Rekonstruktionsmechanismus hinweisen.

Die Thermodesorptionsspektren des H/Re-Systems zeigen bei der Bedeckung

¹⁹Der Abstand des Schwerpunkts des Wasserstoffs zum Schwerpunkt der ersten Substratlage.

1,5 das Herauswachsen eines zusätzlichen Desorptionszustandes, β_2 . Sein Peakmaximum liegt anfänglich bei einer Temperatur von 350 Kelvin. Es verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen. Für die optimal ausgebildete $c(2 \times 2)$ -3H-Phase liegt das Maximum bei 300 Kelvin. Die Desorption gehorcht einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre somit die Rekombination der adsorbierten Atome. Schätzt man die Aktivierungsenergie der Desorption nach der Beziehung von Redhead [128] ab, so liegt sie bei ca. 85 ± 5 kJ/Mol. Dieser neue Desorptionszustand β_2 könnte nun mit der Population eines neuen Adsorptionsplatzes, wie er durch HREELS suggeriert wird, verknüpft werden; in unserem Fall also mit einem dreifach koordinierten Adsorptionsplatz (fcc- oder hcp-artig). Bemerkenswert ist, daß bei H/Ru mit der Ausbildung der $c(2 \times 2)$ -3H-Phase gleichfalls ein weiterer Desorptionszustand (dort als β_1 bezeichnet) populiert wird. Auch er gehorcht einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung, und seine Desorptions-Aktivierungsenergie mißt 60 kJ/Mol. Interpretiert man die Ergebnisse, so ist die Bevölkerung dieses Desorptionszustands mit der Ausbildung der $c(2 \times 2)$ -3H-Phase assoziiert.

Die Photoemissionsspektren zeigen für die Bedeckung $\Theta = 1,5$ zwei wasserstoffabgeleitete Bänder. Ihre Periodizität stimmt mit der Periodizität der $c(2 \times 2)$ -3H-LEED-Phase überein. Sowohl die Bestimmung der Anzahl der Wasserstoffatome in dieser Elementarmasche als auch die Bestimmung spezieller Plätze für die adsorbierten Wasserstoffatome ist, wie in Kapitel 3.5.2.1 ausgeführt, ohne begleitende Bandstrukturechnungen äußerst schwierig. Dennoch sind eingeschränkte Aussagen möglich. So kann, wie im oben genannten Kapitel ausführlich diskutiert wurde, dem Band bei -7 eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ein Mischcharakter bestehend aus dem 1s-Orbital des Wasserstoffs und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Rheniums zugeordnet werden. Diese genannten Bänder sind dann an der Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Rhenium beteiligt, wenn Wasserstoffatome auf einem Brückenplatz adsorbieren.

Das zweite Band bei -4 eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt rührt entsprechend aus einer Wechselwirkung des 1s-Orbital des Wasserstoffs mit den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Rheniums her. Zu einer derartigen Wechselwirkung kommt es für die Besetzung von dreifach koordinierten hcp-artigen Plätzen durch den Wasserstoff. Also unterstützen auch die Ergebnisse der Photoemissionsmessungen die These, daß zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze, nämlich ein Brücken- und ein dreifach koordinierter Adsorptionsplatz, besetzt werden.

Die aussagekräftigste Methode zur Strukturbestimmung der $c(2 \times 2)$ -3H-Phase basiert zweifelsohne auf der LEED-Strukturanalyse, die in Verbindung mit der Arbeitsgruppe Heinz aus Nürnberg-Erlangen angefertigt wurde [37]. Sie unterstützt die bereits durch die anderen Methoden qualitativ gefundene Adsorptionsgeometrie und quantifiziert sie. Es ist damit erwiesen, daß der Wasserstoff bei dieser Bedeckung auf Brückenplätzen und dreifach koordinierten Adsorptionsplätzen sitzt. Ferner ist die Kontraktion des Lagenabstands d_{12} der ersten zur zweiten Substratlage um 5%, die für die reine Oberfläche gefunden wird, aufgehoben. Der Lagenabstand d_{23} entspricht dem Volumenwert. Bemerkenswert ist die Kontraktion des Lagenabstandes d_{34} der dritten

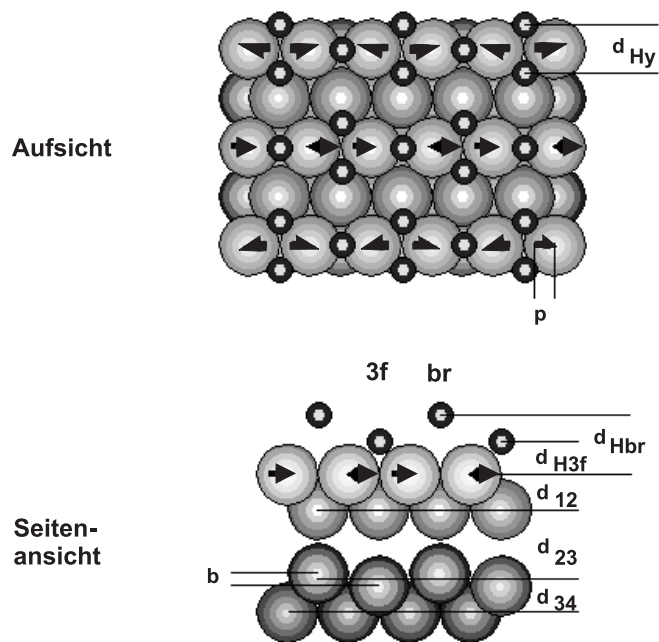


Abbildung 3.40: best-fit-Konfiguration

zur vierten Substratlage um $0,05 \text{ \AA}$. Diese Kontraktion tritt bei der reinen Fläche nicht auf. Zusätzlich findet man für die dritte Lage ein *buckling* um $0,06 \text{ \AA}$. Anschaulich gesprochen scheint der auf den quasi-dreifach koordinierten Plätzen adsorbierte Wasserstoff die unter sich in der dritten Lage befindlichen Substratome um $0,05 \text{ \AA}$ in den Kristall hineinzudrücken und der auf den Brückenplätzen adsorbierte Wasserstoff die Rheniumatome um $0,06 \text{ \AA}$ anzuheben. Dieses Modell wird in Abbildung 3.40 vorgestellt.

3.6.4 (1×1) -2H-Phase

Die bei der $c(2 \times 2)$ -3H-Phase vorhandenen Zusatzreflexe verschwinden im Bereich der Wasserstoffsättigungsbedeckung um 2,0 wieder. Es bildet sich die (1×1) -2H-Phase aus. Die Überstrukturelementarmasche besitzt also die Periodizität der Substratelementarmasche der reinen Rhenium($10\bar{1}0$)-Oberfläche. Diese Abfolge von Überstrukturen stellt sich bei gleichen Bedeckungen genauso für das System H/Ru [91, 92] ein. Auch bei diesem System fällt die Austrittsarbeit beim Übergang von der $c(2 \times 2)$ -3H-Phase in die (1×1) -2H-Phase asymptotisch auf einen Sättigungswert ab. Der Sättigungswert beträgt bei H/Ru 250 meV und bei H/Re 150 meV. Hierfür scheint bei beiden Systemen sowohl Depolarisierungseffekte als auch die Aufhebung der Rekonstruktion, die für die $c(2 \times 2)$ -3H-Phase besteht, verantwortlich zu sein.

Die Abnahme der Austrittsarbeit ist in beiden Systemen mit der Population des α -Desorptionszustandes verbunden. Dieser Desorptionszustand findet

sich für H/Re bei 240 Kelvin und für H/Ru bei 220 Kelvin. Die Desorption aus diesem Zustand folgt einer Kinetik erster Ordnung. Das Aufbrechen der Adsorbat-Substrat-Verbindung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Seine Aktivierungsenergie der Desorption ist in beiden Fällen vergleichbar groß. Sie liegt für H/Re bei 60 kJ/Mol und für H/Ru etwas niedriger bei 50 kJ/Mol. Bemerkenswert ist darüber hinaus, daß der α -Desorptionszustand immer gesättigt werden kann, anders als zum Beispiel ähnliche Niedertemperaturzustände für Pd(110) (z. B. [69]) oder Pd(210) [111]. Es handelt sich im hier betrachteten Fall daher sicherlich nicht um *subsurface*-Wasserstoff²⁰. Beim System H/Ru wird die Bevölkerung dieses α -Desorptionszustandes mit der Besetzung eines weiteren dreifach koordinierten Platzes verknüpft. Dieser dreifach koordinierte Platz ist hcp-artig²¹. Es scheint daher möglich, daß gleichfalls für H/Re ein derartiger neuer Platz durch den Wasserstoff besetzt wird.

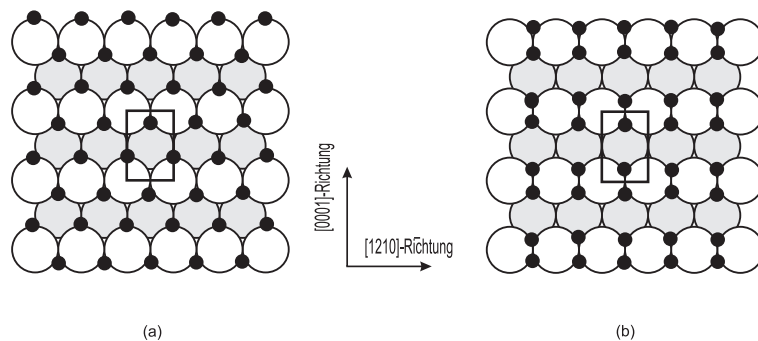


Abbildung 3.41: a) und b): zwei mögliche Strukturvorschläge für $\Theta=2,0$

Dieser Schluß wird gestützt durch die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, die bei dieser Bedeckung das zusätzliche Auftreten eines Adsorptionsplatzes mit C_s -Symmetrie belegen. Dieser neue dreifach koordinierte Platz hat C_s -Symmetrie. Deutlich festhalten sollte man an dieser Stelle, daß die HREELS-Messungen darüber hinaus auch bei dieser hohen Bedeckung die Besetzung eines Platzes mit C_{2v} -Symmetrie (z. B. Brückenplatz) nahelegen. Diese Forderung wird aber von keinem der beiden Strukturmodelle (Abb. 3.41) erfüllt. Man könnte sich jedoch bei dem Modell (Abb. 3.41a) vorstellen, daß ein Teil bzw. alle der Wasserstoffatome, die sich auf hcp-artigen Plätzen befinden, auf Brückenplätze zwischen zwei Rheniumatome der obersten Reihen wechseln. Damit würde dem durch HREELS beobachteten Platz mit C_{2v} -Symmetrie Rechnung getragen werden.

Die Photoemissionsspektren zeigen auch für die Sättigungsbelegung 2,0 zwei wasserstoffabgeleitete Bänder. Diese Bänder liegen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei 7 eV und 4 eV unter E_F . Sie besitzen die gleiche Periodizität wie die (1×1) -2H-Phase. Die Tatsache, daß zwei wasserstoffinduzierte Bänder zu beobachten sind, legt den Schluß nahe, daß die adsorbierten Wasserstoffatome zwei unterschiedliche Plätze in der Elementarmasche besetzen. Aufgrund der Größe

²⁰vgl. Kapitel 4.5.2

²¹vgl. Grundlagenkap. 2.3.2

der Elementarmasche und des möglichen Abstandes²² der Wasserstoffatome kann daraus gefolgert werden, daß hier die Bedeckung zwei Adsorbatatome pro Elementarmasche beträgt. Vergleicht man das Strukturmodell der $c(2 \times 2)$ -Phase aus Abbildung 3.40 mit den beiden Strukturmodellvorschlägen für die (1×1) -Phase aus Darstellung 3.41, so sieht man, daß der mittlere Abstand der Wasserstoffatome in $[0001]$ -Richtung nicht zugenommen hat. Daher sollte sich auch die Stärke der Dispersion der wasserstoffinduzierten Zusatzemissionen in dieser Richtung ($\hat{=}$ $\bar{\Sigma}$) (wie ein Vergleich von Abb. 3.30, Seite 94, u. Abb. 3.36, Seite 98, zeigt) nicht wesentlich verändern. Lediglich in $[1\bar{2}10]$ -Richtung ($\hat{=}$ $\bar{\Delta}$) rücken die Wasserstoffatome dichter zusammen, deshalb könnte in dieser Richtung auch die Stärke der Energiedispersion der wasserstoffabgeleiteten Zusatzemissionen zunehmen. Allerdings sind die Aussagen dieser „Fingerzeig“-Methode nicht so stringent, daß in den UPS-Spektren eine deutliche Veränderung zu erwarten wäre. Betrachtet man die Bandverläufe für beide Phasen, so ist ersichtlich, daß tatsächlich die adsorbatinduzierten Zustände in beiden Richtungen nicht signifikant stärker dispergieren. Die im Kapitel 3.5.3.1 diskutierten UPS-Messungen legen (anders als die HREELS-Messungen 3.4.2), die Vermutung nahe, daß bei der Sättigungsbedeckung kein zusätzlicher andersartiger dreifach koordinierter Platz besetzt wird.

Zusammenfassend ist für diese Bedeckung festzuhalten, daß die einzelnen Untersuchungsmethoden leider kein einheitliches Bild über die lokale Adsorptionsgeometrie liefern, jedoch erscheinen zwei Modelle am plausibelsten. Beide Modelle besitzen die Bedeckung 2,0. Im dem Fall b) sitzt der Wasserstoff ausschließlich auf dreifach koordinierten hcp-artigen Plätzen. Dieses Modell wird hauptsächlich durch die Photoemissionsergebnisse unterstützt. Gegen dieses Modell spricht der geringe Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand. Im Modell a) besetzt der Wasserstoff ebenfalls dreifach koordinierte Adsorptionsplätze. Diese können aber fcc-artigen oder hcp-artigen Charakter besitzen. Dieses Modell scheint plausibler zu sein. Es wird durch Ergebnisse der Methode TDS und in eingeschränktem Umfang (vgl. oben: offene Frage nach dem aufgrund der HREELS-Ergebnisse geforderten Platz mit C_{2v} -Symmetrie) durch HREELS-Untersuchungen unterstützt. Eine abschließende Klärung bleibt jedoch einer für diese Phase noch durchzuführenden LEED-Strukturanalyse vorbehalten.

²²Der kleinste H-H-Abstand beträgt nach bisherigen Untersuchungen ca. $1,96\text{\AA}$ [40, 115].