



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

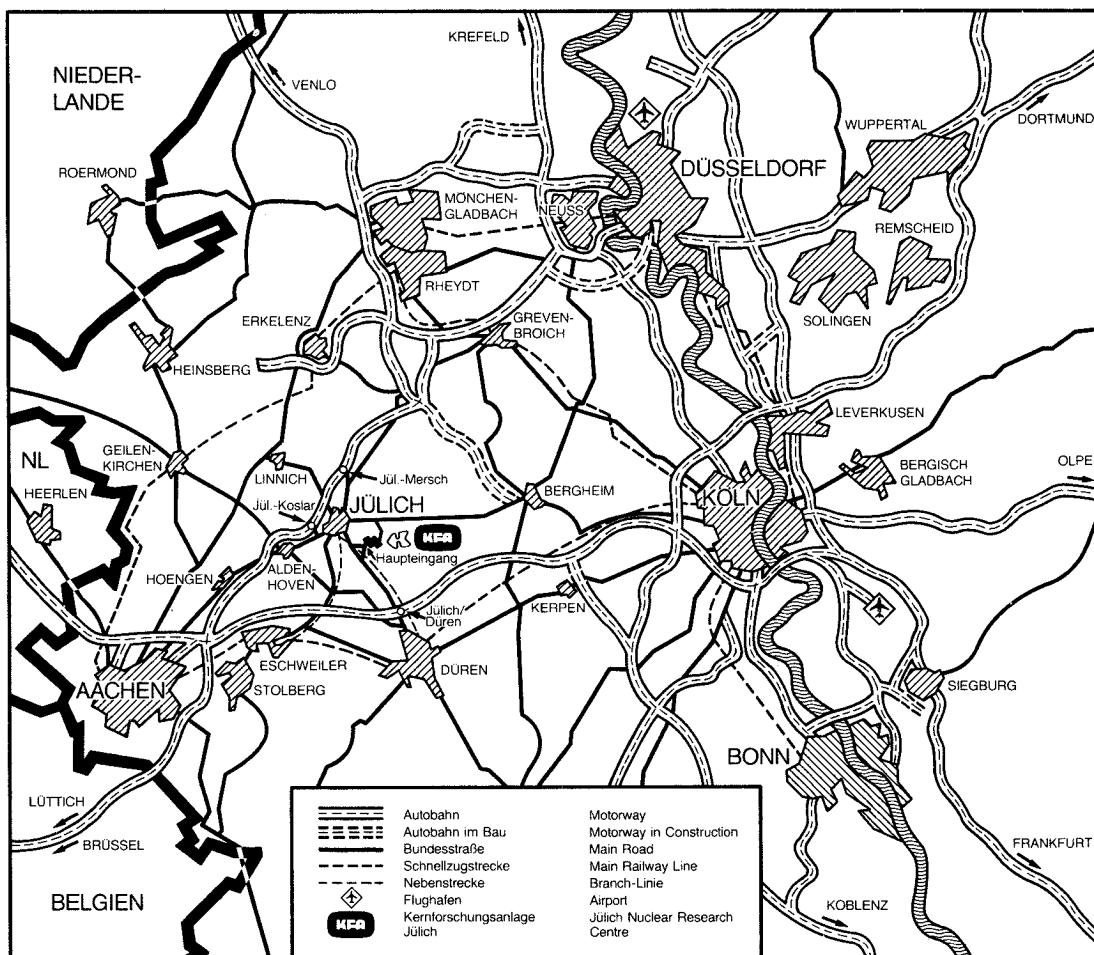
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

**Die Rolle der Stufen in der dissoziativen
Adsorption von Wasserstoff auf Pt (111)**

von

Klaus Lenz

**Jül-2141
Juli 1987
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2141
 Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jüli-2141

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Die Rolle der Stufen in der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf Pt (111)

von

Klaus Lenz

Juli 1987

Abstract

The adsorption and desorption of hydrogen on Pt(111) with step densities of 0.1 to 15 % has been investigated by means of thermal energy atom scattering (TEAS) and thermal desorption spectroscopy (TDS). Certain defect densities have been prepared by means of ion bombardment at elevated surface temperatures and characterized by coherent and diffuse scattering of thermal He-atoms. This approach enables the systematic investigation of the role, played by the steps in the dissociative adsorption of hydrogen on Pt(111).

Measurements of the sticking probability as a function of H-coverage, θ_H , and surface temperature $25 < T_S < 155$ K on surfaces with step densities between 0.1 and 15 % suggest an adsorption model, in which dissociation of H_2 only occurs at step sites. Chemisorption takes place along two channels:

- I - H_2 -molecules impinging on terrace sites are trapped into a highly mobile molecular state with a finite residence time. Trapped molecules reaching a step dissociate, provided two free adsorption sites are available. Increasing H-coverage leads to a shortening of the residence time; the consequence is a decay of the sticking probability. Decreasing the temperature to $T_S=25$ K extends the residence time and all trapped molecules eventually reach a step; the sticking probability is constant up to $\theta_H=0.6$. Reducing the mean distance between the dissociation centers (monovacancies) leads at 80 K to the same effect up to $\theta_H=0.3$: All trapped molecules reach a monovacancy. Decoration of the steps with CO reduces the sticking probability of a Pt(111) surface with $\theta_d=15$ % by a factor 15.

II - In a region near to the steps the impinging H_2 -molecules dissociate directly, if two free adsorption sites are available. The sticking probability is proportional to the step density θ_d and zero for $\theta_d=0$.

Channel II contributes in the entire coverage range exhibiting a Langmuirian behavior. Channel I contributions dominate at low (depending on the defect density: up to $\theta_H = 0.3$ for $\theta_d = 0.15$ and up to $\theta_H = 0.8$ for $\theta_d = 0.001$) hydrogen coverage. Chemisorption through channel I is proportional to $E_{\perp}^2$, $E_{\perp}$ being the normal component of the H_2 -energy. Channel II contributions are independent of $E_{\perp}$.

Isotope measurements (H_2 , D_2 and HD) show no major dependence of the sticking probability on the mass.

Thermal desorption spectra show a single peak with maximum at 260 K for hydrogen desorption from the Pt(111) surface with step density $\theta_d \approx 0.1$ %. Three peaks are observed for H_2 -desorption of a Pt(111) surface with step densities up to $\theta_d \approx 15$ %. These results are consistent with the adsorption behavior along two channels and support microreversibility.

TEAS is shown to allow the determination of the lateral distribution of coadsorbed species. The coadsorption of CO and H on Pt(111) at $T_s = 180$ K shows the formation of large islands at saturation exposure. The local CO-density in the islands is $\theta_{CO}^i = 0.5$.

At $T_s = 80$ K and $\theta_{CO} < 0.04$ the CO molecules remain randomly distributed even at hydrogen saturation. At higher CO precoverages small CO clusters are formed. Increasing the surface temperature in the saturated coadsorption system reveals the formation of large islands at $T_s = 130$ K. This marks the onset of CO-mobility approximately 30 K below the corresponding temperature in the pure CO/Pt(111) system.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Experimenteller Aufbau.....	3
3.	Streuung thermischer Helium-Atome an Oberflächen	
3.1	Das Wechselwirkungspotential.....	6
3.2	Streuung an reinen und gestörten Oberflächen.....	8
3.3	Das Überlappungsmodell.....	12
3.4	Diffuse Streuung an Stufen.....	14
4.	Die Laterale Verteilung von Ioneninduzierten Defekten	
4.1	Einleitung	18
4.2	Laterale Verteilung von Oberflächendefekten, die mit unterschiedlichen Zerstäubungsausbeuten erzeugt werden.....	19
4.3	Diffuse Streuung an Stufen und Bestimmung der Stufendichte..	22
5	Wasserstoffadsorption und -desorption auf der "defektfreien" Pt(111)-Oberfläche	
5.1	Einleitung.....	26
5.2	Wasserstoffadsorption auf der "defektfreien" Pt(111)-Fläche.	29
5.3	Modellbeschreibung und Bestimmung der Parameter.....	31
5.4	Die Energieabhängigkeit der Wasserstoffadsorption.....	40
5.5	Haftwahrscheinlichkeit als Funktion der Bedeckung und Temperatur.	43
5.6	Massenabhängigkeit der Adsorption.....	45
5.7	Isostere Wärme von Wasserstoff auf Pt(111).....	47
5.8	Die H ₂ -Desorption von der "defektfreien " Pt(111)-Fläche....	49

6.	Wasserstoffadsorption und -desorption von der Pt(111)-Fläche mit Stufen	
6.1	Einführung.....	54
6.2	Die Wasserstoffadsorption auf Pt(111) mit Stufen.....	56
6.3	Modellbeschreibung $I/I_0(\theta_H)$	58
6.4	Die Energieabhängigkeit der Wasserstoffadsorption.....	63
6.5	Die Haftwahrscheinlichkeit von H_2 auf Pt(111) mit Stufen....	64
6.6	Dekoration der Stufen mit Kohlenmonoxid.....	68
6.7	Wasserstoffadsorption auf Pt(111) mit einzelnen Leerstellen.	70
6.8	Thermische H_2 -Desorption von Pt(111) mit Stufen.....	72
7.	Koadsorption von H und CO auf der Pt(111)-Oberfläche	
7.1	Einführung.....	76
7.2	Laterale Verteilung von H - CO im Temperaturbereich 80 - 180 K.	77
8.	Zusammenfassung und Ausblick.....	85

1. Einleitung

Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Festkörpern und deren Oberflächen wird seit vielen Jahrzehnten ausgiebig untersucht. Ein Grund dafür ist seine technische Bedeutung in vielen industriellen Prozessen. Einige moderne Beispiele für die Bedeutung der Wechselwirkung von H_2 -Molekülen mit Festkörpern oder deren Oberflächen sind die Eigenschaften von amorphen Halbleitern, die Anwendung von porösen Metallen als Wasserstoffspeicher sowie die Entwicklung von Brennstoffzellen. Grundlegend für das Verständnis vieler Anwendungen ist dabei die Wechselwirkung eines H_2 -Moleküls mit einer Metalloberfläche, wenn es aus der Gasphase auf diese auftrifft und adsorbiert. Dieser Adsorptionsprozeß, aber auch die Desorption sind Gegenstand dieser Arbeit.

Schon in den 60iger Jahren wurde gezeigt, daß die atomare Struktur von Metalloberflächen einen großen Einfluß auf die dissoziative Adsorption einfacher Moleküle hat /1-3/. Die Aktivität für die Dissoziation von Wasserstoff auf einkristallinen Platin-Oberflächen verschiedener Orientierung wurde für Stufenplätze im Vergleich zu Terrassenbindungsplätzen als etwa zehnmal höher betrachtet /4-6/. Der Präparation und Charakterisierung von Oberflächen kommt daher eine entscheidende Bedeutung zu. Den Anlaß zu dieser Arbeit gaben denn auch die in den letzten Jahren entwickelten Möglichkeiten sehr glatte Einkristallmetalloberflächen, etwa die Pt(111)-Oberfläche, mit Defektdichten $\theta_d < 0.1 \%$ herstellen zu können /7/. Um den Einfluß der Stufen auf den Adsorptionsprozeß zu untersuchen, ist die Herstellung von definierten Stufendichten auf ein und derselben Fläche wünschenswert.

Die Streuung von thermischen Helium-Atomen an Oberflächen ist eine hervorragende Methode zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen /8,9/. Neben ihrer extremen Oberflächenempfindlichkeit ist sie aufgrund der thermischen Energien der He-Atome vollständig zerstörungsfrei.

Diese Methode, deren aufsehenerregende Entwicklung erst 20 Jahre zurückliegt, obwohl seit den 20iger Jahren bekannt, ermöglicht auf vielfältige Weise die Untersuchung von Oberflächen /10,11/. Beruhend auf der Größe der diffusen Streuquerschnitte eines Adatoms oder einer Leerstelle /12/ (Kap.3), führt eine Messung der gespiegelt reflektierten He-Intensität als Funktion der Oberflächenbedeckung zu einer Reihe von Informationen, die nicht, oder nur sehr schwer mit anderen Methoden erzielt werden können; so z.B. die la-

terale Verteilung und den Bedeckungsgrad von Adsorbaten /13/ oder Leerstellen /14/, der Diffusion auf Oberflächen /15/, der Energie- und Massenabhängigkeit der Adsorption (Kap.5.4 u. 5.6); aber auch die Beobachtung des Kristallwachstums /16,17/ und der Abtragung der Oberfläche mittels Ionenbeschuß /18/ sind möglich. Insbesondere die Kombination von kohärenter und diffuser Streuung erlaubt die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie. Dieses ermöglicht es, gezielt Pt(111)-Oberflächen mit bestimmten gut definierten Stufendichten herzustellen (Kapitel 4).

Auch mit den besten Methoden ist es nicht möglich, eine Oberfläche ohne Stufen zu präparieren. Eine weitere wesentliche Reduzierung der Stufendichte von Oberflächen (unterhalb von 0.01 %) wird durch die intrinsische Defektdichte der verwendeten Einkristalle, also durch Versetzungen, Korngrenzen und Kleinwinkelverkipnungen verhindert. Um zu beweisen, daß Wasserstoffmoleküle nicht auf Terrassen dissoziieren, ist man daher gezwungen über Indizien auf den Einfluß der Stufen und Defekte in der Wasserstoffadsorption zu schließen. Ausgangspunkt dabei ist die Adsorption auf der "defektfreien" Pt(111)-Oberfläche ($\theta_d < 0.1$ %) (siehe Kapitel 5). Die erzielten Ergebnisse werden dann mit der Adsorption und Desorption auf der Pt(111)-Oberfläche mit Stufendichten zwischen 1.5 und 15 % verglichen (Kapitel 6). Die gezeigten Messungen der Haftwahrscheinlichkeit als Funktion der Oberflächentemperatur und H-Bedeckung, sowie der Energie- und Massenabhängigkeit der Adsorption, erlauben es, ein Adsorptionsmodell vorzuschlagen, wobei die Adsorption entlang zweier Kanäle verläuft, und die Dissoziation der H_2 -Moleküle ausschließlich an Stufen stattfindet. Die Anwendung der Mikroreversibilität führt zu einem Konsistenztest der Modellvorstellung durch thermische Desorptionsspektren (Kap.6.8).

Die Kinetik von katalytischen Oberflächenreaktionen mit mehreren Reaktionspartnern wird häufig von ihrer lateralen Verteilung bestimmt. Die Streuung thermischer He-Atome ermöglicht Aussagen über die Verteilung in einem Koadsorptionssystem /19/. Anhand des Beispiels $H/CO/Pt(111)$ wird dieses in Kapitel 7 demonstriert. Die ausschließlich repulsive Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten führt in diesem System zur Inselbildung. Die Größe der Inseln wird dabei von der Temperatur bestimmt /20/.

2. Experimenteller Aufbau

Der Versuchsaufbau (Fig.2.1) ist ausführlich in /21/ beschrieben. Die Apparatur besteht aus drei differentiell gepumpten Edelstahlkammern. Die Ausbildung des Helium-Düsenstrahls erfolgt zweistufig in der Abschäler und Chopperkammer, die mit Öldiffusionspumpen von 3000 l/s Saugleistung und mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfallen ausgestattet sind. Eine magnetisch gelagerte Turbomolekularpumpe mit 560 l/s Saugleistung pumpt zusammen mit einer Titansublimationspumpe von 30000 l/s Saugleistung die Streukammer. Mit dieser Anordnung wird ein Basisdruck kleiner $3 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht.

Auf die Entstehung eines Düsenstrahls wird hier nur kurz eingegangen, da in den letzten Jahren zahlreiche Veröffentlichungen zu theoretischen und experimentellen /22-25/ Aspekten erschienen sind. In der ersten Stufe wird das unter einem Druck von 4 bar einströmende Gas durch eine 30 μ m große Düse in ein Vakuum von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mbar expandiert. Durch die Vielzahl der Stöße der Gasatome untereinander entsteht ein intensiver, monochromatischer Strahl, dessen Energie von der Düsentemperatur bestimmt wird. Durch Heizen bis 800 K oder Kühlen bis 80 K können so Energien z.B. für Helium von 16 meV -160 meV eingestellt werden. Nach dem Ausblenden von Randbereichen des Strahls durch einen Abschäler wird der Strahl in der zweiten Druckstufe durch einen Chopper rechteckförmig in der Zeit moduliert. Dieses erlaubt die Signaldiskrimination mit einem Lock-in-Verstärker. Durch eine 0.2 mm Blende tritt der Strahl in die Streukammer ein. Die an der Probenoberfläche gestreuten Teilchen werden am Ende einer Flugstrecke l mittels Elektronenstoß ionisiert und durch einen Quadrupolmassenfilter mit einem Channeltron nachgewiesen.

Gemessen wird dabei die Dichte des Helium-Strahls. Das Massenfilter ist auf einem Goniometer aufgebaut, das Messungen sowohl in der Einfallsebene als auch senkrecht dazu erlaubt. Der Winkelbereich beträgt $-10^\circ < \theta < 120^\circ$ in der Einfallsebene und $-5^\circ < \phi < 45^\circ$ senkrecht dazu. Der Abstand l des Detektors von der Probe kann außerdem zwischen 100 mm und 400 mm verändert werden, wobei sich die Winkelauflösung von 0.6° nach 0.15° ändert. Die Beweglichkeit des Detektors konnte nur durch das Verzichten auf differentiell gepumpte Pumpen erreicht werden. Deshalb beträgt der dynamische Messbereich nur etwa drei Größenordnungen.

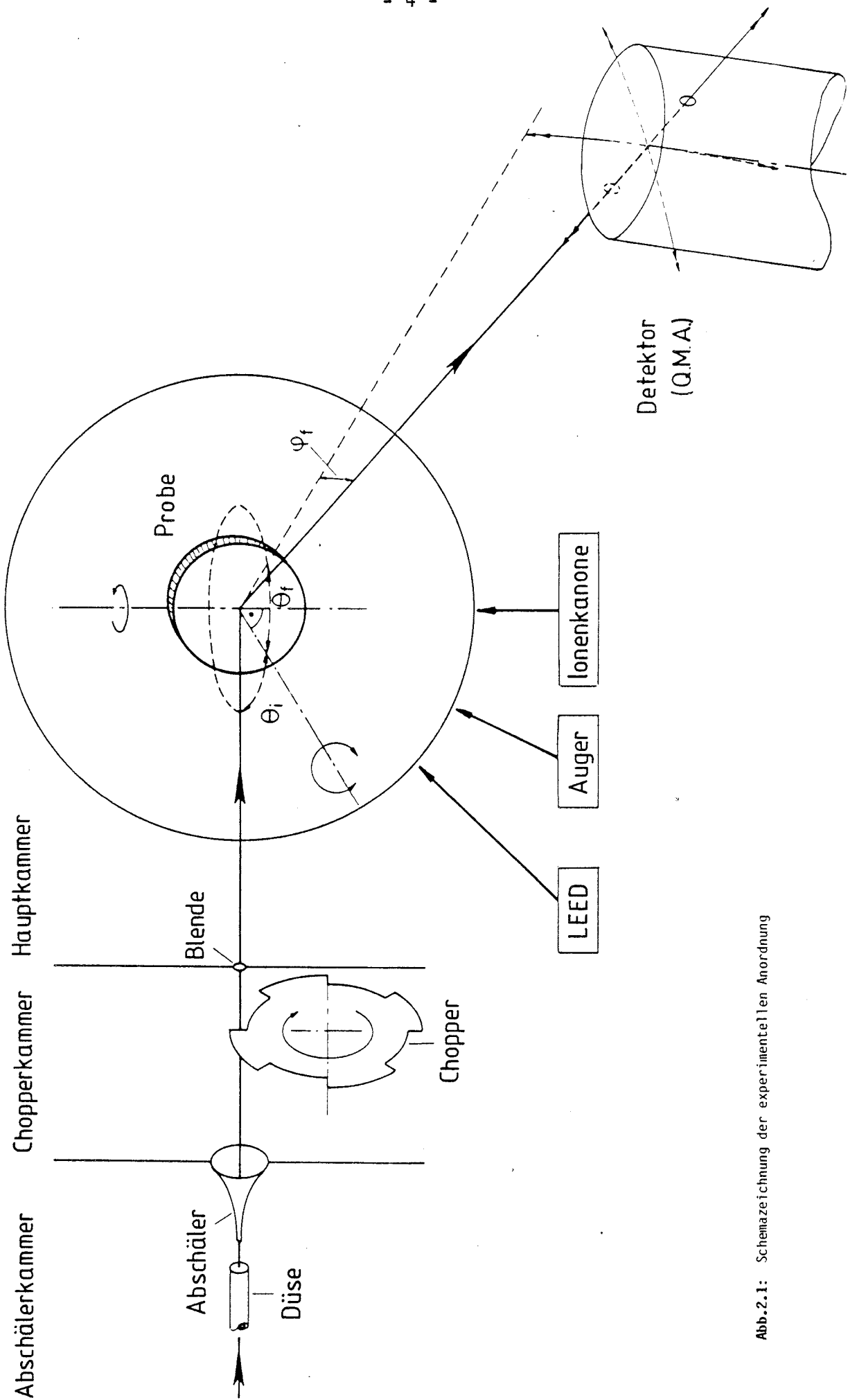


Abb.2.1: Schemazeichnung der experimentellen Anordnung

Die Streukammer ist mit den üblichen Analyse und Präparationsmethoden bestückt. Dazu gehören ein Vier-Gitter-LEED System, ein Auger Elektronen Spektrometer (AES) und eine konventionelle Ionen Sputterkanone. Eine Kelvinsonde ermöglicht die Messung der Austrittsarbeitsänderung. Zur Thermischen Desorptions Spektroskopie (TDS) wurde eine Anordnung verwendet, welche auf Menzel und Mitarbeiter zurückgeht /26/. Auf eine Lineardurchführung wurde eine Druckmessröhre vom Typ LH-511 montiert, welche von einer Glashalbkugel, die mit einem 4 mm Loch versehen war, abgedeckt wurde. Bei einem Abstand von weniger als 1 mm von der Mitte der Probenoberfläche wurde sichergestellt, daß nur der zentrale Bereich der Oberfläche detektiert wird.

Die Probe, ein im Querschnitt runder Platin Einkristall, von 10 mm Durchmesser, wurde aus einem mittels Laue Beugung orientierten Stab durch Funkenerosion herausgeschnitten, und mittels mechanischen und elektrochemischen Verfahren poliert. Nach jedem Schritt wurde die Orientierung des Kristalls überprüft. Es ließ sich so eine Oberfläche mit einer Fehlorientierung von weniger als 0.1° herstellen /27/. Nachdem die Probe im Ultrahochvakuum mehreren Reinigungs- (Ionenbeschuß und Kohlenstofftitration mit Sauerstoff) sowie Ausheilzyklen ausgesetzt war, konnten mittels AES keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden, so daß von einer Konzentration von weniger als 1% ausgegangen wird. Mittels Elektronenstoß konnte die Probe geheizt und anschließend mit flüssigem Stickstoff innerhalb sehr kurzer Zeit auf 80 K abgekühlt werden. Die Messung der Oberflächentemperatur erfolgte mit einem Ni/NiCr Thermoelement auf ± 1 K genau. Die Befestigung des Probenhalters an einem Manipulator ermöglichte sowohl die Drehung um drei Achsen als auch eine lineare Positionierung der Probenoberfläche im Raum. Alle Meßgrößen wurde mittels A/D Wandler in einen Computer (PDP 11/34) eingelesen und dort verarbeitet.

3. Streuung thermischer Helium-Atome an Oberflächen

3.1 Das Wechselwirkungspotential

An dieser Stelle wird kurz auf die Wechselwirkung von thermischen He-Atomen mit einkristallinen Metalloberflächen eingegangen. Für eine ausführliche Behandlung sei auf /8/ verwiesen.

He-Atome mit Energien von 10 - 200 meV, wie sie von einem Düsenstrahl erzeugt werden, erfahren bei ihrer Annäherung an eine Oberfläche zunächst ein langreichweitiges, attraktives Potential. Dieses Van der Waals Potential wird durch induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem einfallenden He-Atom und den Oberflächenatomen verursacht. Bei weiterer Annäherung spüren sie ein starkes, repulsives Potential, das durch die Überlappung der Elektronenwolken hervorgerufen wird. In Abb.3.1 ist ein berechnetes Wechselwirkungspotential für He-Cu dargestellt /28/. Auf Grund der niedrigen Energien der Helium Atome liegt der Umkehrpunkt etwa 2-3 Å vor der Oberfläche. Betrachtet man nun eine glatte, dichtgepackte Einkristallmetalloberfläche, wie z.B. die Pt(111)-Oberfläche, so ist die Elektronendichteverteilung $n(E)$ weit vor der Oberfläche und parallel zu ihr nur noch sehr schwach korrugiert.

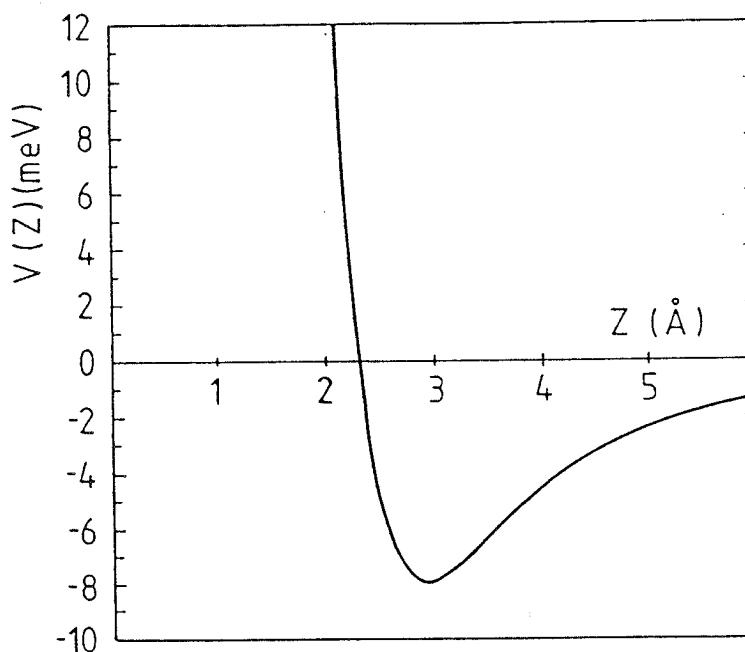


Abb.3.1: Helium-Kupfer Wechselwirkungspotential nach Ref./28/

Der Einfluß des attraktiven Potentials beschränkt sich auf eine symmetrische Änderung des Ein- und Ausfallwinkels und muß insbesondere für große Einfallswinkel berücksichtigt werden (Beeby Korrektur /29/). Die stark ausgeschmierte Elektronendichteverteilung $n(E)$ führt dazu, daß die Pt(111)- Oberfläche einen fast perfekten Spiegel für die Streuung von thermischen Atomen darstellt. Die Intensität, die durch Beugung an der Korrugation in höhere Beugungsordnungen geht, beträgt etwa $10^{-3} - 10^{-4}$ der Intensität des gespiegelten Peaks und ist somit vernachlässigbar.

Im vorangegangenen Teil wurden die Oberflächenatome für eine Temperatur $T_s = 0$ K betrachtet. Schwingungen der Oberflächenatome führen jedoch mit zunehmender Temperatur zu einer Intensitätsabnahme des gestreuten He-Strahls. Dieses Debye-Waller Verhalten /30/ kann für einen gespiegelt reflektierten Strahl beschrieben werden mit:

$$I(T) = I(0) \cdot \exp \left(-u_{\perp}^2 \cdot \Delta k^2 \right) = I(0) \cdot \exp \left(-2W_s \right) \quad (3.1)$$

Δk bezeichnet die Änderung der senkrechten Komponente des Wellenzahlvektors des He-Atoms beim Stoßprozess. Die Schwingungsamplitude der Oberflächenatome senkrecht zur Oberfläche $u_{\perp}$ kann dargestellt werden durch:

$$u_{\perp}^2 = 3 \cdot \frac{\hbar^2 \cdot T_s}{m \cdot K_B \cdot \theta_D^2} \quad (3.2)$$

gegeben wird. K_B bezeichnet die Boltzmannkonstante und θ_D die Debyetemperatur. Gleichung 3.1 läßt sich gut durch eine Funktion der Form:

$$I(T) = I(0) \cdot \exp \left(-c \cdot T_s \right) \quad (3.3)$$

beschreiben /30/, wobei c eine leicht experimentell zu bestimmende Konstante darstellt.

Für die Behandlung der Beugung an Oberflächen sei an dieser Stelle auf eine ausführliche Behandlung bei Engel und Rieder /8/ verwiesen. Auch die inelastische He-Streuung zur Untersuchung der Gitterdynamik von Oberflächen sowie selektive Adsorptionsphänomene, hervorgerufen durch Bindungszustände im attraktiven Potential können an dieser Stelle nicht behandelt werden, so daß auf /31/ verwiesen wird.

3.2 Streuung an reinen und gestörten Oberflächen

Die Beschreibung der Streuung an Oberflächen wird hier auf glatte, dichtgepackte Einkristallmetalloberflächen, wie die in dieser Arbeit verwendete Pt(111)-Fläche beschränkt. Dieses reduziert ohne Beschränkung der Allgemeinheit alle nachfolgenden Betrachtungen auf die Beschreibung der gespiegelt reflektierten Intensität.

Adsorbiert man auf der glatten Pt(111)-Oberfläche ein Adatom, oder erzeugt eine Leerstelle, so entsteht eine lokale Störung der Elektronendichte an der Oberfläche; es entsteht eine Ausbeulung oder Einbuchtung. Diese Störung verursacht eine Änderung des repulsiven und attraktiven Potentials. Wie in den letzten Jahren gezeigt wurde [12,32,33], führt im wesentlichen die Änderung des attraktiven Van-der-Waals Potentials aufgrund einer geänderten Polarisierbarkeit durch die Anwesenheit eines Adatoms oder Leerstelle zur diffus elastischen Streuung. Helium-Atome, die bei ihrer Annäherung an die Oberfläche diese geänderte Wechselwirkung erfahren verlassen nach der Streuung am repulsiven Potential die Oberfläche nicht in die gespiegelte Richtung. Diese Situation ist in Abb.3.2 für ein adsorbiertes CO-Molekül dargestellt [34]. Die durchgezogene Linie stellt schematisch eine Äquipotentiallinie der Elektronendichte und damit den Ort des klassischen Umkehrpunktes für 63 meV He-Atome dar. Die gestrichelte Linie veranschaulicht die Reichweite des attraktiven Potentials, welches zu einer Ablenkung der He-Atome aus der gespiegelten Richtung führt.

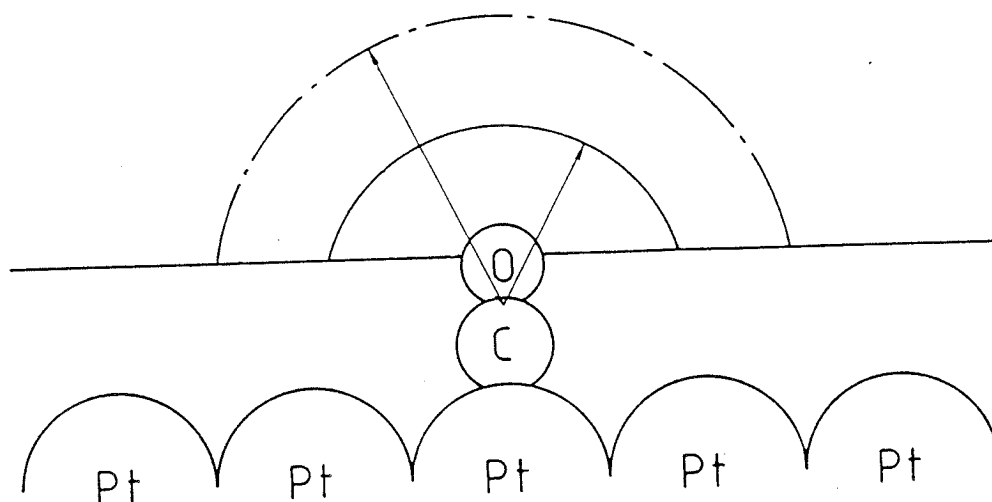


Abb.3.2: Schematische Darstellung des repulsiven (-) und attraktiven (---) Potentials für die Streuung an einem auf Pt(111) adsorbierten CO-Molekül.

In Analogie zur Gasphasenstreuung, bei welcher die Intensitätsabnahme eines Strahls als Funktion der Flugstrecke d durch ein Gas der Dichte ρ durch das Lambert-Beersche Gesetz gegeben wird:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\rho \cdot \sigma \cdot d) \quad (3.4)$$

wobei σ der Wirkungsquerschnitt ist, kann man auch für die obengenannten Störungen einen Wirkungsquerschnitt Σ für diffuse Streuung definieren. Für sehr kleine Bedeckungen, d.h. solange keine Überlappung der Störungen auftritt, kann die relative Intensität geschrieben werden als:

$$\frac{I}{I_0} = 1 - n_s \cdot \Sigma \cdot \theta \quad (3.5)$$

wobei $\theta \cdot n_s$ die Anzahl der Adteilchen pro Flächeneinheit und n_s die Anzahl der Bindungsplätze pro Flächeneinheit bezeichnen. Diese Situation ändert sich wesentlich, wenn die Störungen beginnen sich zu überlappen. Abb.3.3 zeigt die Intensität I des gespiegelt reflektierten He-Strahls von der Pt(111)-Oberfläche, normiert mit der Intensität I_0 der unbedekten Fläche, als Funktion der Zeit für einen CO-Druck von $2.7 \cdot 10^{-9}$ mbar und $T_s = 360$ K.

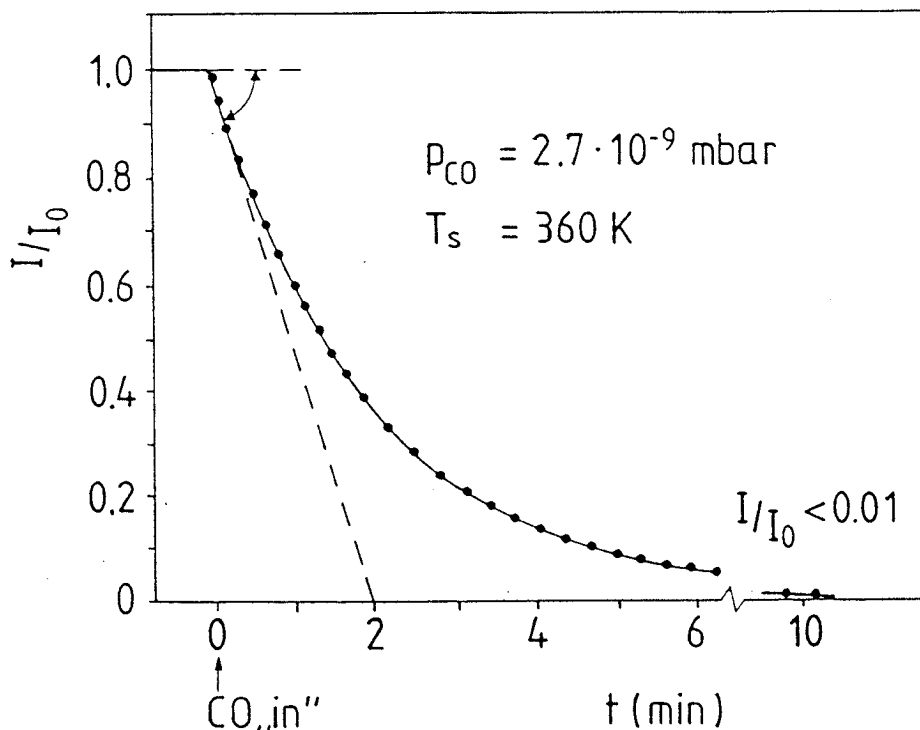


Abb.3.3: Gespiegelt reflektierte He-Intensität I/I_0 einer Pt(111)-Oberfläche als Funktion der Zeit bei einem CO-Druck $P_{CO} = 2.7 \cdot 10^{-9}$ mbar für eine Oberflächentemperatur $T_s = 360$ K.

I/I_0 nimmt exponentiell mit der CO Begasung ab. Für große Bedeckungen wird die reflektierte Intensität kleiner 10^{-3} und damit vernachlässigbar. Die CO-Moleküle können somit als perfekte diffuse Streuzentren angesehen werden. Dieses führt zur folgenden Definition eines diffusen Streuquerschnittes Σ_{CO} :

$$\Sigma_{CO} = - \frac{1}{n_s} \cdot \frac{dI/I_0}{d\theta} \Big|_{\theta_{CO}=0} \quad (3.6)$$

Aus Abb.3.3 ergibt sich mit $E_{He}=63$ meV und $\xi_i=40^\circ$ für den diffusen Streuquerschnitt Σ_{CO} , eines auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbierten CO-Moleküls, ein Wert von $123 \text{ \AA}^2/35/$. Streuquerschnitte in dieser Größe verursachen die einzigartige Empfindlichkeit der thermischen Heliumstreuung.

Im folgenden wird der allgemeine Ansatz gezeigt, um die relative Intensität I/I_0 als Funktion der Bedeckung θ mit Adsorbaten oder Leerstellen, des Einfallswinkels θ_i und der He-Wellenlänge λ zu beschreiben. Um die Allgemeingültigkeit sowohl für Leerstellen als auch für Adatome zu erreichen, wird für diese bis auf weiteres der Begriff Störung verwendet. Ausgehend von Flächen, äquivalent Streuamplituden, die zur Streuung beitragen, kann man die relative Streuamplitude schreiben als /36/:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{A_S}{A_0} + \frac{A_A}{A_0} \cdot \exp(i\varphi) \quad (3.7)$$

Darin bedeuten A_S und A_A die Streuamplituden in die gespiegelte Richtung der ungestörten bzw durch Adsorbate oder Leerstellen gestörten Teile der Oberfläche. Mittels der Division durch die Streuamplitude der unbedeckten Oberfläche A_0 wird die Normierung auf 1 erreicht. In Gl.3.7 beschreibt der erste Term die Streuung von ungestörten Teilen der Fläche, der zweite Term den Anteil der gestörten Fläche, die zur Streuung in die gespiegelte Richtung beiträgt. Die relative Intensität I/I_0 ergibt sich dann aus $I=A \cdot A^*$ zu:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{A_S}{A_0} \right)^2 + 2 \cdot \cos\varphi \cdot \frac{A_S \cdot A_A}{A_0 \cdot A_0} + \left(\frac{A_A}{A_0} \right)^2 \quad (3.8)$$

Die Phasenbeziehung zwischen den Streubeiträgen ergibt sich aus dem Weglängenunterschied in Einheiten der Wellenlänge der He-Atome (siehe auch Kap.3.4, Abb.3.5):

$$\varphi = 2 \cdot \pi \cdot \frac{2 \cdot h \cdot \cos \vartheta_i}{\lambda} \quad (3.9)$$

worin h den Höhenunterschied zwischen den Streuebenen und ϑ_i den Einfallswinkel bezeichnet. Berücksichtigt man nun noch das unterschiedliche Temperaturverhalten der Streubeiträge, ergibt sich aus Gl.3.8:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I_S}{I_0} + 2 \cdot \frac{A_S}{A_0} \cdot \frac{A_A}{A_0} \cdot \cos \varphi \cdot \exp (W_S - W_A) + \frac{I_A}{I_0} \cdot \exp 2(W_S - W_A) \quad (3.10)$$

Auf Grund der Normierung mit I_0 , welches die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweist wie I_S , entfällt diese im ersten Term. In Gl.3.10 beschreiben W_S und W_A den Exponenten des Debye-Waller Faktors der reinen bzw. gestörten Oberfläche. Dieser allgemeine Ansatz erlaubt die vollständige Beschreibung der reflektierten Intensität als Funktion der Bedeckung, der Oberflächentemperatur, des Einfallswinkels und der He-Energie. Die Anwendung dieser Beschreibung wird in dieser Arbeit für drei verschiedene Systeme demonstriert.

1. **CO/Pt(111)** Für $\theta_{CO} > 0.17$ ist die reflektierte Intensität I/I_0 kleiner 10^{-2} und damit vernachlässigbar. Der Streubeitrag A_A wird Null und in Gl.3.10 verschwinden der zweite und dritte Term. Die Beschreibung erfolgt in Kap.3.3.
2. Auch einzelne **Leerstellen** in der Oberfläche sind perfekte diffuse Streuer mit $\Sigma_L = 150 \text{ \AA}^2$. Ihre laterale Verteilung wird in Kap.4.2 diskutiert.
3. **H/Pt(111)** stellt den kompliziertesten Fall dar. Aufgrund der hohen Reflektivität einer vollständigen Wasserstoffschicht müssen alle Terme in Gl.3.10 berücksichtigt werden. Eine ausführliche Behandlung dieses Problems erfolgt in Kap.5.2.

3.3 Das Überlappungsmodell

In diesem Abschnitt wird kurz auf eine Methode eingegangen, die es ermöglicht, die laterale Verteilung von Adatomen oder Leerstellen zu bestimmen. Eine ausführliche Beschreibung ist in /9/ dargestellt. Betrachtet man eine Störung auf der Oberfläche, deren Streuamplitude vernachlässigbar ist, so kann angenommen werden, daß die reflektierte Intensität proportional zur ungestörten Oberfläche ist. Für große Σ (typisch $100 \text{ \AA}^2$) hat man schon für kleine Bedeckungen von einigen Prozent einen nicht vernachlässigbaren Überlapp der Störungen z.B. von Adatomen die auf benachbarten Bindungsplätzen sitzen. Dieser Überlapp wird in dem folgenden Modell als einfach geometrisch angenommen. Unter diesen Voraussetzungen kann das Verhalten von I/I_0 als Funktion der Bedeckung mit Störungen für ein Gittergas-Modell geschrieben werden als /35/:

$$\frac{I}{I_0} = (1-\theta)^{n_s \cdot \Sigma} \quad (3.11)$$

mit n_s als den vorhandenen Bindungsplätzen pro Einheitsfläche. Für $n_s \cdot \Sigma \cdot \theta \ll 1$ stimmt dieses Ergebnis gut mit der entsprechenden Gleichung für die Gasphase (siehe Lambert-Beersches Gesetz Gl.3.4)

$$\frac{I}{I_0} = \exp (- n_s \cdot \theta \cdot \Sigma) \quad (3.12)$$

überein. Für große Bedeckungen fällt Gl.3.11 stärker ab, da der maximale Überlapp im Gittergas-Modell auf die Besetzung der nächsten Nachbarplätze beschränkt ist. Dieses Verhalten wird in Abb.3.4 am Beispiel CO/Pt(111) /37/ gezeigt. Die punktierte Linie stellt den Verlauf der statistisch verteilten Adsorption auf Gitterplätzen (Gl.3.11), die durchgezogene Linie die entsprechende Gasphasenbeziehung (Gl.3.12) dar. Die Kreuze bezeichnen die Meßpunkte für CO auf Pt(111) bei $T_s=80 \text{ K}$. Sie liegen deutlich unter den gerechneten Kurven, zeigen also eine größere Intensitätsabnahme als im Gittergas-Modell. Diese ist auf einen geringeren Überlapp der Streuquerschnitte der CO-Moleküle zurückzuführen, was auf eine repulsive Wechselwirkung zwischen ihnen schließen läßt. Eine Berechnung der Intensitätsabnahme mit dem Gittergas-Modell, wobei allerdings die Besetzung der nächsten Nachbarplätze ausgeschlossen ist /37/, wird durch die gestrichelte Linie wiedergegeben. Sie beschreibt die Meßergebnisse gut bis etwa $\theta_{CO}=0.12$;

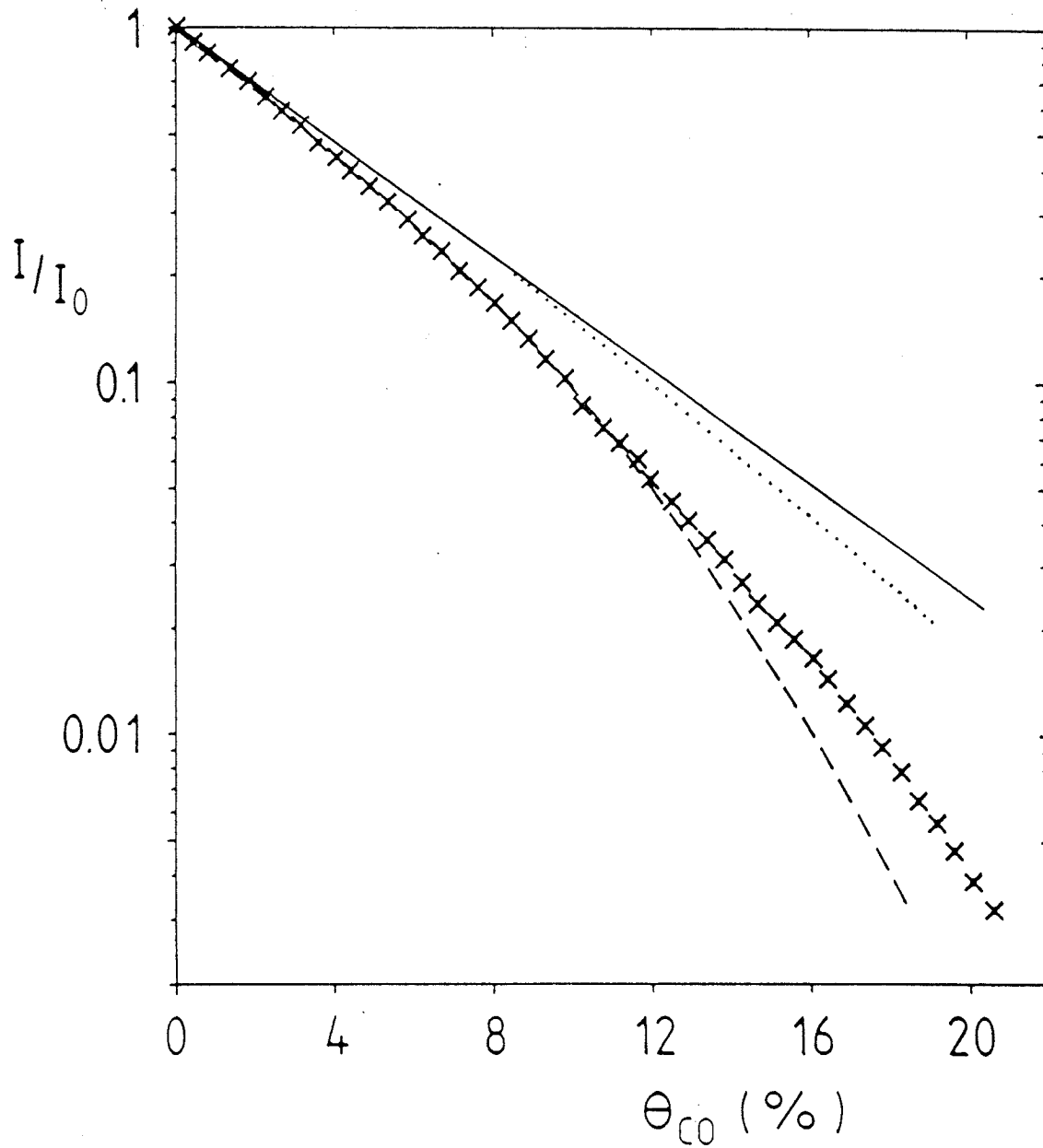


Abb.3.4: Relative gespiegelte He-Intensität $I/I_0(\theta_{CO})$ auf Pt(111) für $T_s=90$ K (x), $E_{He}=63$ mev und $\vartheta_i=40^\circ$. Mit $\Sigma_{CO}=123 \text{ \AA}^2$ berechnete Kurven für Gasphasen-Beziehung Gl.3.12 (—), Gittergas Gl.3.11, (···) und Gittergas gleichung mit dem Verbot der Besetzung von nächsten Nachbarplätzen (- -),/37/

dann treten Abweichungen von diesem einfachen Modell auf, da eine stärkere Überlappung der Streuquerschnitte auf Grund der Besetzung von Brückenplätzen einsetzt, wie sie auch in /38/ beobachtet wird.

Ist die Wechselwirkung zwischen zwei Störungen attraktiv, das heißt findet Inselbildung statt, führt das zu einer stärkeren Überlappung der Streuquerschnitte und so zu einer größeren ungestörten Fläche als im Gitter-Gas-Modell. Ein Beispiel für dieses Verhalten ist die laterale Verteilung von ioneninduzierten Defekten auf Pt(111) bei $T_s=80$ K; sie wird in Kap.4.2 diskutiert. Ein weiteres Beispiel für Inselbildung liefert das Koadsorptionssystem H/CO/Pt(111), welches in Kap.8 beschrieben ist.

Basierend auf der Überlappung der diffusen Streuquerschnitte ist es also in einfacher Weise möglich, die Natur der lateralen Wechselwirkung zwischen den Streuzentren zu bestimmen.

3.4 Diffuse Streuung an Stufen

Wird eine reale Oberfläche betrachtet, so enthält diese meist mehr oder weniger große Terrassen, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Eine Methode, die die Bestimmung der Stufendichte einer Oberfläche aus der Messung der In-Phase Intensität erlaubt, soll hier kurz dargestellt werden.

Die Streuung des Helium-Strahls an verschiedenen Terrassen, die durch die Höhe h voneinander getrennt sind, führt zu Interferenz, die, wie aus Abb.3.5 ersichtlich, mit folgender Phasenbeziehung beschrieben werden kann:

$$\varphi = 2\pi \cdot \frac{2h \cdot \cos\vartheta_i}{\lambda} \quad (3.13)$$

Mit dem Einfallswinkel ϑ_i und der He-Wellenlänge λ stellt (Gl.3.13) den Weg

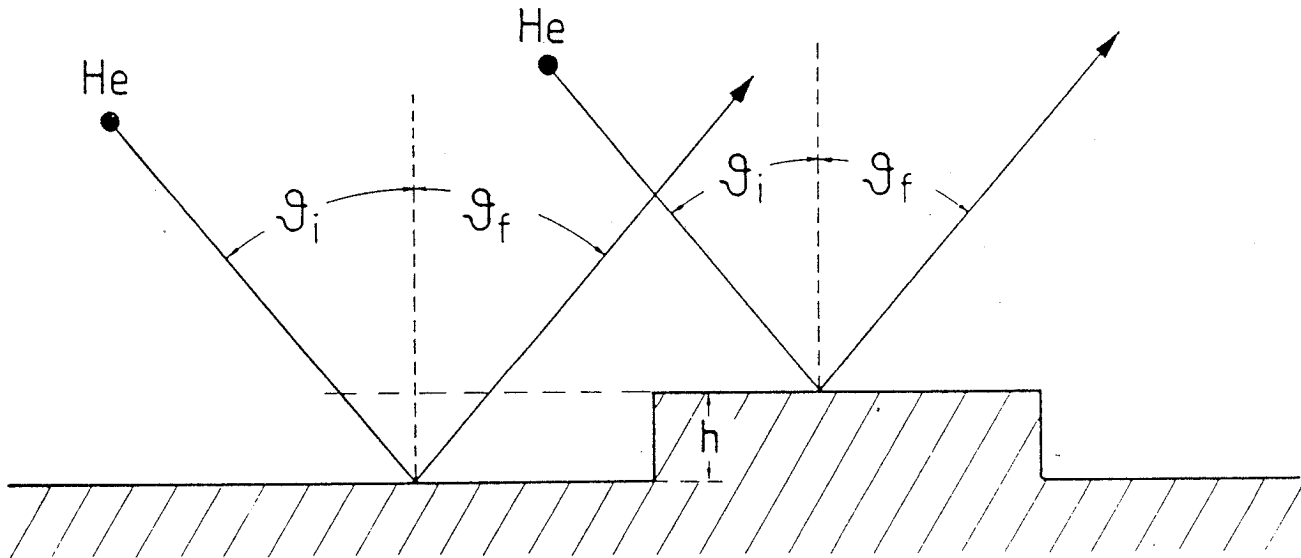


Abb.3.5: Schematische Darstellung der Interferenz an Terrassen, die durch die Höhe h voneinander getrennt sind.

längenunterschied in Einheiten der Wellenlänge dar. Dann ergibt sich für $\varphi = n \cdot 2\pi$ In-Phase Streuung und für $\varphi = (n + \frac{1}{2}) \cdot 2\pi$ Anti-Phase Streuung. Bei der Streuung an einer realen Oberfläche (mittlere Terrassenbreite $\bar{A}$) entsteht eine Verbreiterung des gespiegelten Peaks unter Anti-Phase Bedingungen, während der In-Phase Peak unverändert bleibt. Unter Vernachlässigung der diffusen Streuung bleibt dabei die Peakfläche unverändert. Die Verbreiterung hängt vom Verhältnis der Terrassenbreite $\bar{A}$ zur Transferbreite w des Instrumentes /39/ ab. Für den gespiegelten Strahl und das hier benützte Instrument, ist $w=200 \text{ \AA}$. Liegen auch die Terrassenbreiten in dieser Größenordnung, ergeben sich bei einer Messung der relativen Peakhöhe $I_0/I_{00}(\theta_i)$ (die Normierung erfolgt hier mit der Peakhöhe I_{00} des direkten Strahls) ausgeprägte Minima und Maxima. Dieses Verhalten ist in Abb.3.6 gezeigt. Die untere Kurve, aufgenommen für eine konventionell präparierte Pt(111)-Oberfläche, zeigt genau dieses Verhalten. Die In- und Anti-Phasenwinkel sind durch Pfeile gekennzeichnet und wurden mit $h = 2.27 \text{ \AA}$, d.h. dem Pt(111)-Lagenabstand berechnet. Es handelt sich hier also um Terrassen, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Die obere Kurve zeigt die gleiche Messung nach erneuter Orientierung und sorgfältiger Präparation der Probenoberfläche. Sie zeigt keine Minima und Maxima mehr, d.h. die Terrassenbreite ist etwa zehnmal so groß (ungefähr $2000 \text{ \AA}$), wie die Transferbreite.

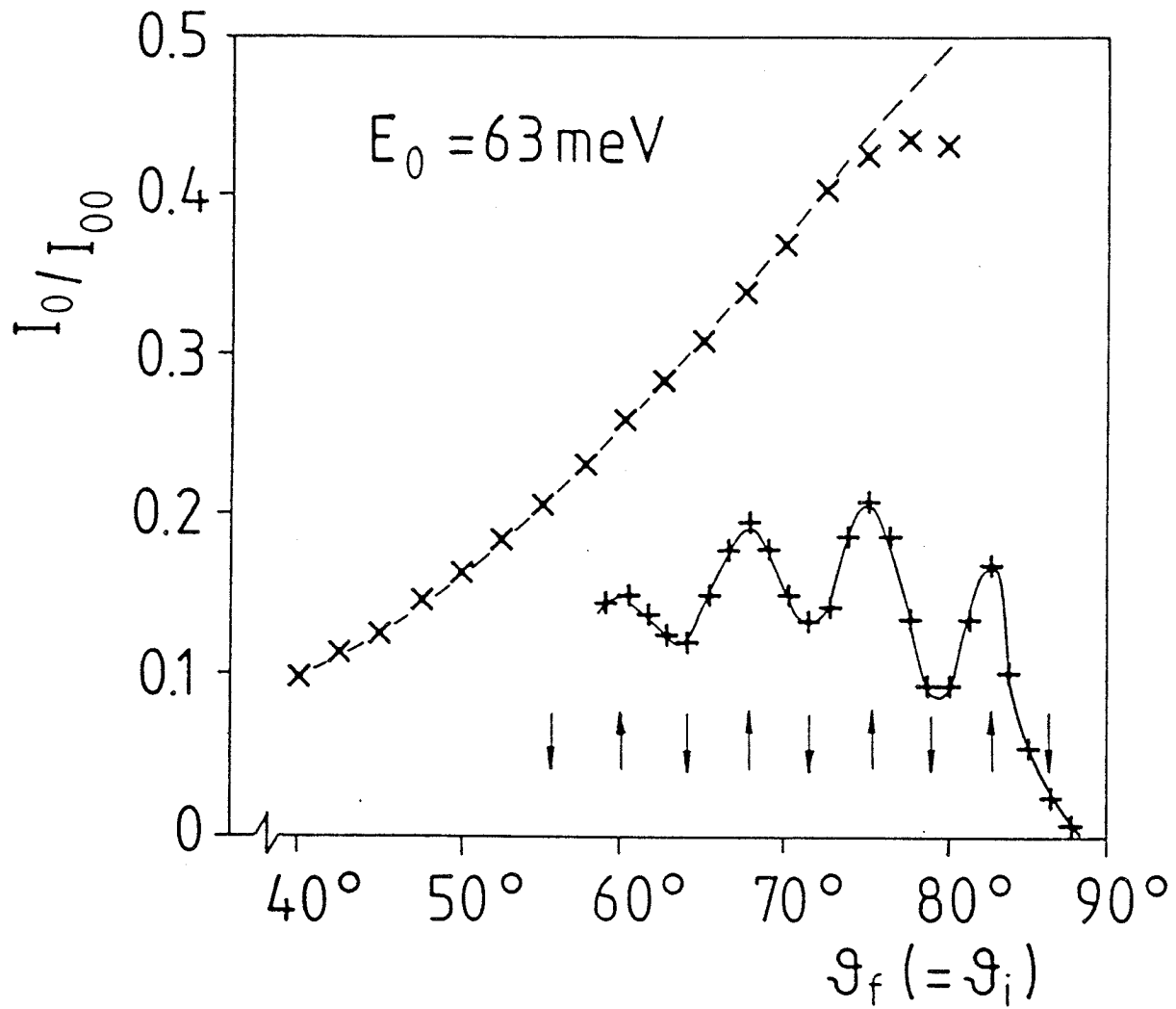


Abb.3.6: Gespiegelte He-Peakhöhe $I_0/I_{00}(\vartheta_i)$ normiert mit der Peakhöhe des direkten He-Strahls I_{00} ($E_{\text{He}}=63$ meV), für eine Pt(111)-Oberfläche mit monoatomaren Stufen und eine "defektfreie" Oberfläche für $T_s=80$ K

Für In-Phase Streuung sollten beide Kurven eigentlich identische Werte liefern. Die beobachtete Differenz wird hauptsächlich durch die diffuse Streuung an Stufen hervorgerufen und stellt somit ein Maß für die Stufendichte dar. Die Stufen haben ebenso wie Adatome oder Leerstellen einen diffusen Streuquerschnitt, der auf langreichweitigen Dispersionskräften beruht. Die durch die Stufen gestörte Fläche läßt sich unter der Annahme, daß sich die Stufen nicht überlappen, was für kleine Stufendichten sicher erfüllt ist, als das Produkt aus Breite B , des diffusen Streuquerschnittes senkrecht zur Stufe, und der Länge S_L der Stufen schreiben. Die relative gespiegelte Intensität ergibt sich aus dem Quadrat der Streuamplituden der ungestörten Fläche $(1-B \cdot S_L)$:

$$\frac{I}{I_0} = (1-B \cdot S_L)^2 \quad (3.14)$$

Aus einer Analyse der Peakform, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll /40/, wurde dann eine bestimmte Stufenatomdichte berechnet, die die Stufenlänge S_L liefert. Damit ergibt sich aus Gl.3.14 die Breite des diffusen Streuquerschnittes an Stufen zu $B = 12 \pm 2 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem Streuquerschnitt einer Monoleerstelle, deren Durchmesser in Kapitel 4.2 zu $\approx 10 \text{ \AA}$ bestimmt wird, überein. Mit diesem einmal bestimmten Wert für B ist es nun also für kleine Stufendichten immer möglich, aus der Peakhöhe I/I_0 unter In-Phase Bedingungen direkt die Stufendichte θ_d zu bestimmen.

Für höhere Stufendichten wird der Überlappingsgrad der Streuquerschnitte von Stufen nicht mehr vernachlässigbar. In diesem Fall muß unter der Annahme einer bestimmten Stufenverteilung der Überlapp und daraus der Intensitätsverlust $1-I/I_0(\theta_d)$ bestimmt werden. Diese Modellrechnung wird zusammen mit den zugehörigen Experimenten der Messung der In-Phase Intensität $I/I_0(\theta_d)$ in Kapitel 4.3 gezeigt.

4. Laterale Verteilung von ioneninduzierten Defekten

4.1 Einleitung

Änderungen der Oberflächenmorphologie durch niederenergetische Ionenstrahlen spielen eine bedeutende Rolle in der Oberflächenforschung. Sowohl zur Präparation und Reinigung als auch zur Analyse der Oberflächenstruktur mittels Ionenstreuung (ISS) /41/ oder der Zusammensetzung mittels der Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS) werden Ionenstrahlen eingesetzt. Dabei stellt sich in vielen Fällen die Frage nach der lateralen Verteilung der erzeugten Defekte (Monoleerstellen, Leerstellencluster).

Wie kürzlich gezeigt wurde /14,18/, bietet die Streuung thermischer He-Atome an Oberflächen neben anderen Methoden, wie z.B. der Elektronenmikroskopie /42,43/ und der Ionenstreuung /44/ eine gute Möglichkeit, ionenstrahlinduzierte Änderungen der Oberflächenstruktur zu untersuchen. Die Empfindlichkeit von TEAS beruht dabei auf der diffusen Streuung der He-Atome an Defekten, wie z.B. Leerstellen und Stufen. Diese wird ebenso wie im Fall der Adatome von langreichweitigen, attraktiven Dispersionskräften verursacht /12/, die einen diffusen Streuquerschnitt $\Sigma_L = 150 \text{ \AA}^2$ für eine einzelne Leerstelle zur Folge haben. Wie in Kap.3.3 gezeigt, erlaubt dieses die Anwendung der Überlappungsmethode.

In Kap.4.2 wird deshalb untersucht, wie sich Leerstellen verteilen, die mit unterschiedlichen Zerstäubungsausbeuten erzeugt wurden. Monte-Carlo Studien /45,46/ haben gezeigt, daß von der Oberfläche zerstäubte Atomcluster, wie sie bei SIMS-Untersuchungen beobachtet werden, nicht notwendigerweise aus benachbarten Oberflächenatomen aufgebaut sein müssen. Die hier gewonnenen Ergebnisse werden dann auch in Kap.6.7 zur Untersuchung der Wasserstoffadsorption auf einer Oberfläche mit einzelnen Leerstellen genutzt.

Kap.4.3 beschreibt die Anwendung von TEAS zur in situ Charakterisierung von ioneninduzierten Oberflächenstrukturen im Temperaturbereich von 80 K bis 800 K. Bei hohen Temperaturen führt die hohe Beweglichkeit von Defekten und Defektclustern zur Entstehung großer Terrassen, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Es entsteht ein "Zwei-Lagen Verhalten" /18/. Aus der Messung der In-Phase Intensität kann hier, unter der Annahme eines Mo-

dells für die Stufenverteilung, die Stufendichte bestimmt werden. Dieses eröffnet die Möglichkeit, gezielt Oberflächen mit bestimmten Stufendichten, wie sie in Kap.6 verwendet werden, herzustellen und zu charakterisieren.

Die Defekte wurden mit einer konventionellen Sputterkanone durch 600 eV Ar^+ - und 400 eV $^3\text{He}^+$ -Ionen erzeugt, die unter einem Winkel von 50° auf die Oberfläche trafen. Die mittleren Zerstäubungsausbeuten $\bar{Y}$ wurden in situ nach der in /18/ beschriebenen Methode zu $\bar{Y} = 2 \text{ Pt-Atome/Ar-Ion}$ und $\bar{Y} = 0.02 \text{ Pt-Atome/}^3\text{He-Ion}$ bestimmt.

4.2 Laterale Verteilung von Oberflächendefekten, die mit unterschiedlichen Sputterraten erzeugt werden.

Um mit TEAS die Verteilung von Leerstellen in der Oberfläche zu untersuchen muß zunächst der diffuse Streuquerschnitt einer einzelnen Leerstelle in der Pt(111)-Oberfläche bestimmt werden. Mittels eines $^3\text{He}^+$ -Ionenstrahls von 400 eV mit einer Zerstäubungsausbeute $\bar{Y}=0.02 \text{ Pt-Atome/Ion}$ werden auf der Oberfläche Leerstellen erzeugt. Es wurde $^3\text{He}^+$ und nicht $^4\text{He}^+$ benutzt, um die gleichzeitige Messung des spekularen He-Strahles trotz des erhöhten Untergrunddruckes nicht zu beeinflussen. Zudem konnte nur mit dieser geringen Masse und der minimal möglichen Energie von 400 eV eine möglichst kleine Zerstäubungsausbeute von $\bar{Y}=0.02 \text{ Pt-Atome/Ion}$ erzeugt werden. Nimmt man an, daß die Anzahl der in einem Zerstäubungsereignis entfernten Pt-Atome einer Poisson-Verteilung gehorcht, so ist bei $\bar{Y}=0.02$ die Wahrscheinlichkeit in einem Stoßereignis, mehr als ein Platin-Atom zu entfernen, kleiner als 10^{-4} . Dieses bedeutet, daß praktisch nur einzelne Leerstellen in der Oberfläche erzeugt werden. Diese Leerstellen sind bei einer Temperatur von $T_s=80 \text{ K}$ unbeweglich, welches aus der Identität von Messungen bei 80 und 180 K geschlossen wird; zudem wurde nach dem Abschalten des Ionenstrahls keine Intensitätsänderung beobachtet. Für $T_s > 180 \text{ K}$ setzt die thermische Beweglichkeit ein, welche zur Ausheilung der Oberfläche führt.

Abbildung 4.1 zeigt die Abnahme der spiegelnd reflektierten He-Intensität I/I_0 als Funktion der Defektdichte θ_d . Betrachtet man zunächst die Kreuze, welche durch Beschießen der Oberfläche mit $^3\text{He}^+$ -Ionen erzeugt wurden, läßt sich für sehr kleine Defektdichten mittels Gl.3.6 aus Kapitel 3.2 der diffuse Streuquerschnitt einer einzelnen Leerstelle in der Pt(111)-Oberfläche bestimmen. Es ergibt sich $\Sigma_L = 150 \text{ \AA}^2$. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem kürzlich von Zaremba /33/ aus der Polarisierbarkeit einer einzelnen Leerstelle berechneten Wert. Betrachtungen der Winkelabhängigkeit der Intensitätsabnahme lassen vermuten, daß beim Zerstäubungsprozeß erzeugte Pt-Adatome nicht hierzu beitragen.

In Abbildung 4.1 wurde auch die mittels Gl.3.11 berechnete Gitter-Gas Kurve eingezeichnet (durchgezogene Linie). Die Meßpunkte (x) zeigen für eine Defektdichte $\theta_d > 0.04$ eine deutlich geringere Intensitätsabnahme als die Gitter-Gas Kurve. Dieses Verhalten läßt, wie in Kapitel 3.3 gezeigt, auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen den erzeugten Fehlstellen schließen, die zu einem größeren Überlapp der Streuquerschnitte führt. Monte-Carlo Rechnungen, in welchen einzelnen Leerstellen maximal ein Sprung bzw. zwei Sprünge über einen Gitterabstand in Richtung der nächsten benachbarten Leerstelle erlaubt wurden, bevor sie unbeweglich werden, sind durch die punktierte ($n=1$) und die gestrichelte Linie ($n=2$) wiedergegeben. Die Kurve für $n=2$ liefert eine gute Anpassung an die Meßwerte /14/.

In Abbildung 4.1 sind zusätzlich die Meßpunkte für die Erzeugung von Defekten mittels 600 eV Ar^+ -Ionen (o) eingezeichnet. Diese besitzen eine mittlere Zerstäubungsausbeute von $\bar{Y} = 2$ Pt-Atome/Ion, daß heißt, sie erzeugen im Mittel zwei Fehlstellen. Dennoch ist der Kurvenverlauf gleich dem für $^3\text{He}^+$ -Ionen, die maximal eine Fehlstelle erzeugen. Dieses bedeutet, daß die Streuquerschnitte von zwei Leerstellen, die in einem Zerstäubungsereignis von einem Ar^+ -Ion erzeugt werden, den gleichen Überlappungsgrad haben wie die von $^3\text{He}^+$ -Ionen statistisch erzeugten Leerstellen. Die lateralen Verteilungen der mittels $^3\text{He}^+$ - und Ar^+ -Ionen erzeugten Leerstellen sind aus der Sicht der thermischen He-Atome weitgehend identisch. Betrachtet man die Größe des Streuquerschnittes ($150 \text{ \AA}^2$), so entstehen die in einem Ereignis von einem Ar-Ion erzeugten Fehlstellen in einem Abstand von mindestens $10 \text{ \AA}$ voneinander. In einem Zerstäubungsereignis werden keine zusammenhängenden Leerstellen gebildet. Diese Schlußfolgerung liefert damit den experimentellen

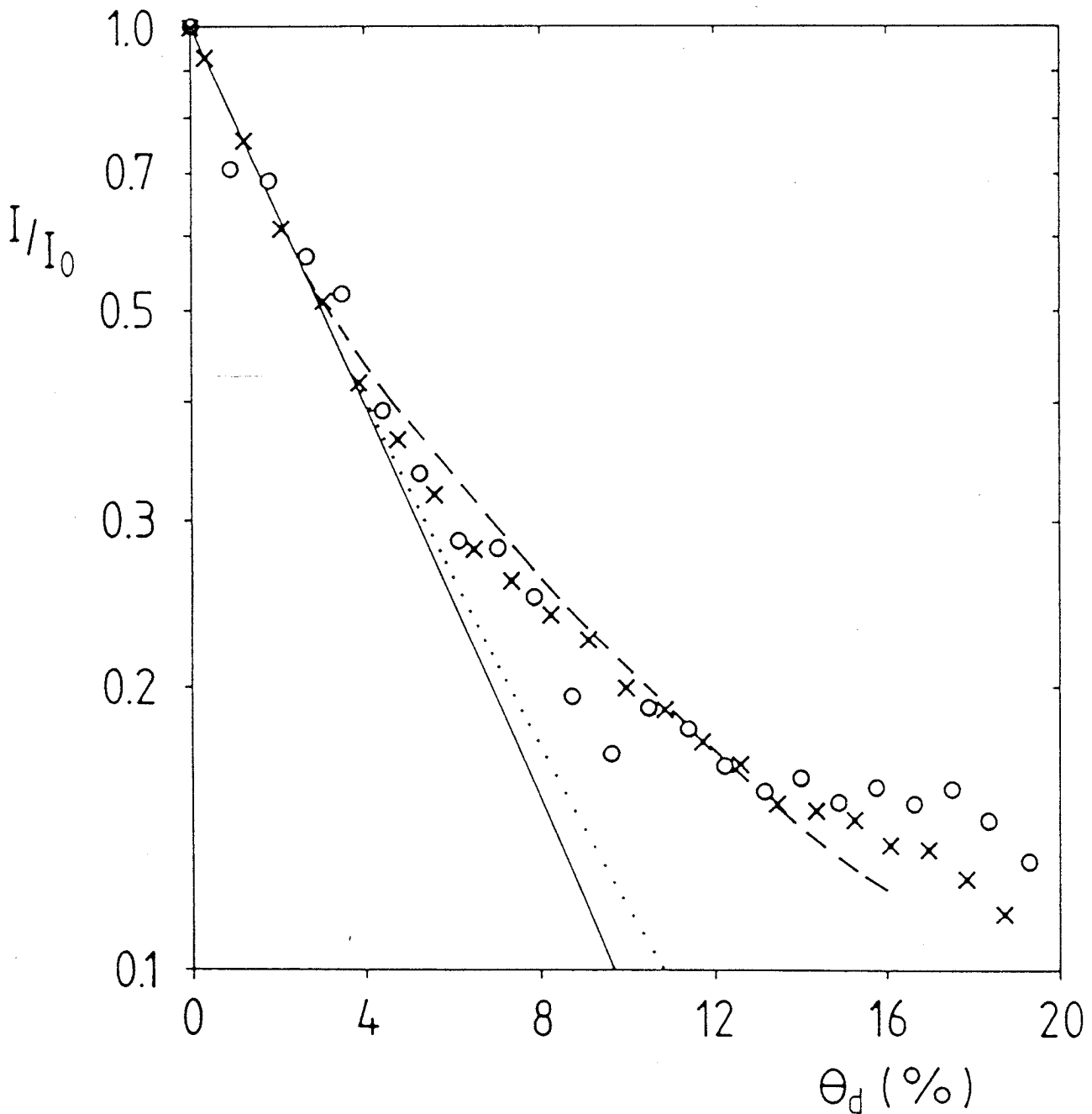


Abb.4.1: Gespiegelte He-Intensität I/I_0 vs. Defektdichte θ_d . Erzeugung der Leerstellen mit 400 eV ^3He -Ionen (x) und 600 eV Ar- Ionen (o) bei $T_s=80$ K. Die gerechneten Kurven stellen den Verlauf der Gitter-Gasgl.3.11 und ein Modell dar, welches erzeugten Fehlstellen maximal einen ($n=1$) (...) bzw. zwei ($n=2$) (--) Sprünge in Richtung einer benachbarten Fehlstelle erlaubt, bevor sie unbeweglich werden.

Beweis für die zu Anfang angesprochenen Ergebnisse der Monte-Carlo Rechnungen /46/, welche zeigen, daß bei SIMS-Experimenten beobachtete Atomcluster nicht notwendigerweise von vorher in der Oberfläche benachbarten Atomen stammen müssen.

4.3 Diffuse Streuung an Stufen und Bestimmung der Stufendichte

Die Charakterisierung von Oberflächen mit Stufen stellt eine der wesentlichen Vorteile von TEAS dar. Sie ermöglicht die gezielte Herstellung von Oberflächen mit definierten Stufendichten. Dieses wurde kürzlich von Poelsma und Mitarbeitern demonstriert [14,18]. Die Charakterisierung der Pt(111)-Oberflächen mit ioneninduzierten Stufendichten und ihre Bestimmung im Bereich von 1.5 - 15 % sind Gegenstand dieses Abschnittes. Im Temperaturbereich von $80\text{ K} < T_s < 800\text{ K}$ wird die Pt(111)-Oberfläche dem Beschuß von 600 eV Argon Ionen ausgesetzt. Wie in Kapitel 3.4 bereits gezeigt wurde, stellt eine Messung der gespiegelt gestreuten Intensität I/I_0 unter In-Phase Bedingungen ein direktes Maß für die Stufenlänge pro Flächeneinheit dar, da in diesem Fall der Intensitätsverlust ausschließlich durch diffuse Streuung an Stufen hervorgerufen wird. Die gespiegelte Helium Intensität wird während des Ionenbeschusses bei konstanter Oberflächentemperatur T_s gemessen. Der Verlauf der In-Phase Intensität ändert sich, wie in Abb.4.2 gezeigt, drastisch mit der Oberflächentemperatur. Die Steigung der Kurven nimmt mit höherer Temperatur stark ab. Für $T_s = 80\text{ K}$ ist die gezeigte Kurve mit der in Abb.4.1 identisch. Im Bereich von 80 - 180 K liegen alle Kurven aufeinander; hier sind die erzeugten Monodefekte unbeweglich (siehe Kap.4.2). Für $T_s = 180\text{ K}$ setzt die thermische Beweglichkeit ein und die Leerstellen beginnen aufgrund ihrer Attraktivität Inseln zu bilden. Für hohe Temperaturen $T_s > 300\text{ K}$ bilden sich nun Terrassen aus, deren Größe mit zunehmender Temperatur weiter zunimmt. Damit nimmt die Stufenlänge pro Flächeneinheit ab, womit sich auch der Intensitätsverlust reduziert. Die Dimensionen der auf der Oberfläche entstehenden Defektstrukturen sind dabei von der Oberflächentemperatur T_s und dem Ionenfluß, welcher $1.5 \cdot 10^{13}$ Ionen/s $\cdot$ cm² war, abhängig. Messungen der Anti-Phase Intensität liefern zusätzliche Informationen über die laterale Verteilung der Defekte und ermöglichen die Bestimmung der Zerstäubungsausbeute für $T_s > 700\text{ K}$ [18].

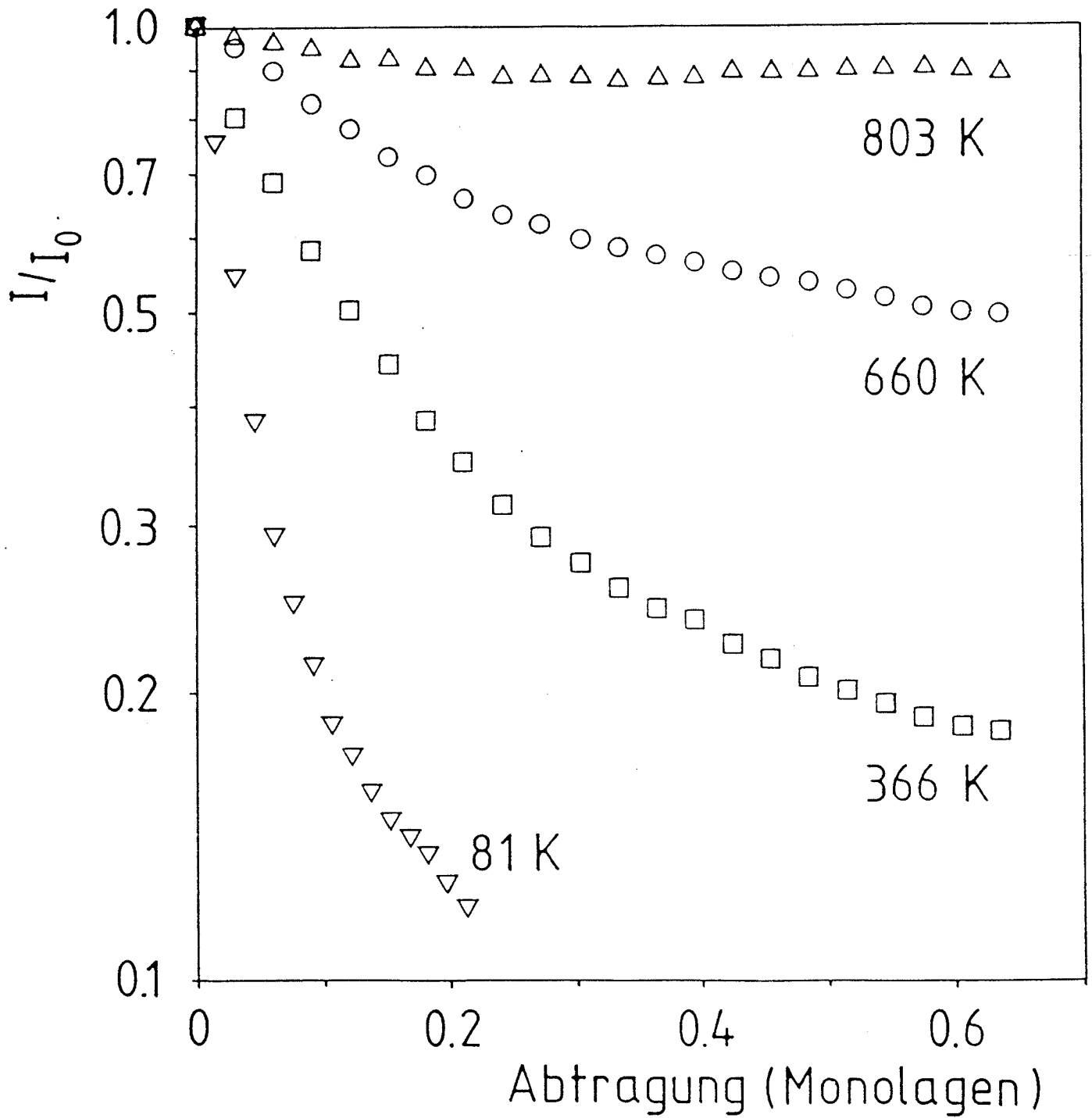


Abb.4.2: Relative He-Intensität I/I_0 unter In-Phase Streubedingungen, als Funktion der Abtragung mit 600 eV, Ar-Ionen für Pt(111) bei $T_s=81$ K (∇), 366 K ($\square$), 660 K ($\circ$) und 830 K (Δ).

In Kap.3.4 wurde die Stufendichte für eine Situation bestimmt, in der die zur diffusen Streuung beitragenden Bereiche der Stufen sich auf Grund ihrer geringen Dichte nicht überlappen. Für Stufendichten kleiner 1 % ist dieses sicher erfüllt. Zur Bestimmung höherer Stufendichten, muß die Verteilung der Stufen bekannt sein oder angenommen werden. Messungen haben gezeigt /47/, daß Stufenkanten entlang der dichtgepackten Richtungen der Oberfläche laufen. Dieses führt für die Pt(111)-Oberfläche zu der sehr einfachen Annahme von sechseckigen Terrassen, welche alle gleich groß sind. Die Stufenkanten verlaufen dabei entlang der drei gleichberechtigten, dichtgepackten Richtungen auf der Oberfläche. Eine solches Sechseck, das den Ausgangspunkt dieses Modells darstellt, ist in Abb.4.3 gezeigt. Die Seitenlänge a bestimmt darin die Stufenlänge und damit die Stufendichte θ_d ; B bezeichnet die Breite des diffusen Streuquerschnittes an einer Stufe. Der äußere Ring beschreibt den durch diffuse Streuung nicht zur Spiegelung beitragenden Bereich. Auch

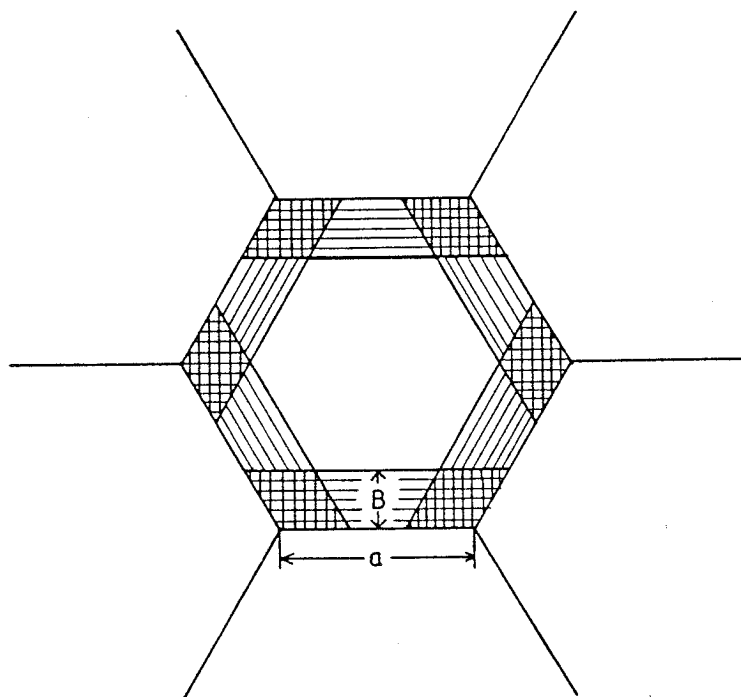


Abb.4.3: Darstellung einer sechseckigen Terrasse mit Seitenlänge a (Stufenlänge= $6a$) und einem Durchmesser des diffusen Streuquerschnittes an einer Stufe B ; Überlappungen der Streuquerschnitte sind zweifach schraffiert.

der Unterschied zu Kap.3.4 wird nun deutlich. Die doppelt schraffierten Flächen stellen Bereiche dar, in dem sich die diffusen Streubeiträge von Stufen überlappen. Die Intensität nimmt mit zunehmender Stufendichte weniger stark ab. Auch in diesem Fall kann durch einfache geometrische Berechnung der Flächen die Intensität als Funktion der Stufendichte angegeben werden. Berechnet man den Anteil der gestörten Fläche, d.h. den äußeren Ring an der Gesamtfläche, so ist die Restfläche, die noch zur Streuung beiträgt, bekannt:

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \frac{4}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{B}{a} + \frac{4}{3} \cdot \frac{B^2}{a^2} \quad (4.1)$$

Darin beschreibt a die Länge der Seiten des Sechsecks; B wird durch die Breite des Streuquerschnittes einer Stufe gegeben, und ist aus Kap.3.4 bekannt. Die Stufenlänge S_L pro cm^2 ergibt sich dann aus der Stufenlänge pro Gesamtfläche zu:

$$S_L = \frac{2}{a \cdot \sqrt{3}} \quad (4.2)$$

Der diffuse Streuquerschnitt einer Stufe und damit seine Breite B können z.B. bei Besetzung der Stufe mit einem Adatom und einer damit verbundenen Änderung von B angepaßt werden.

Mittels dieses Modells wurden die in Kap.6 angegebenen Stufendichten θ_d bestimmt.

5 Wasserstoffadsorption und -desorption auf der "defektfreien" Pt(111)-Oberfläche

5.1 Einleitung

Die Adsorption von Wasserstoff auf Platinoberflächen gehört zu den am intensivsten untersuchten Systemen in der Oberflächenforschung. Die Einfachheit des H_2 -Moleküls und der dichtgepackten, sehr glatten Pt(111)-Fläche führten dazu, dieses System als ein Modellsystem für die dissoziative Adsorption einfacher Moleküle zu betrachten. Trotzdem entstand bisher kein geschlossenes Bild, welchem das detaillierte Verständnis des Adsorptionsprozesses zugrunde liegt. Viele Informationen sind unvollständig und teilweise gegensätzlich, so z.B. die Bestimmung der Bindungsenergie /6,50-52/, die Polarität der Bindung /3,50/, die Aktivität verschieden koordinierter Oberflächenatome für die Dissoziation /5,6,48,53/, der Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit mit der Bedeckung und Oberflächentemperatur /4,48,54,55/, die Beschreibung der Adsorption mittels einer Aktivierungsbarriere /56,57/ und die Anzahl und Lage der Desorptionszustände in der thermischen Desorption /4,6,-48,53,58-62/.

So zeigten Somorjai und Mitarbeiter /54/, daß Wasserstoff mit Pt(111) nur bei hohen Oberflächentemperaturen T_s wechselwirkt, während Weinberg und Merrill /64/ von einer sehr schnellen Adsorption bei tiefen Temperaturen und der Ausbildung einer geordneten Adsorbatschicht berichten. Balwin und Hudson /62/ schlossen aus TDS und Elektronenstoß-Desorptionsmessungen auf dissoziative Adsorption bei Raumtemperatur bis zu einer H-Bedeckung von 0.3. Später konnte gezeigt werden, daß Wasserstoff auf Pt(111) für $T_s < 180$ K eine geordnete (1x1) Struktur ausbildet mit $\theta_H = 1$, wobei die Wasserstoffatome dreifachkoordinierte Bindungsplätze besetzen /65/. Diese Bedeckung wurde in allen bekannten Fällen mit einer Wasserstoffbegasung von weniger als 300 Langmuir erreicht. Die dissoziative Adsorption wurde sehr häufig mit H_2 - D_2 Austauschmessungen untersucht. Die Aktivität für die Dissoziation der H_2 -Moleküle auf der Pt(111) Fläche wurde dabei unterschiedlich beobachtet; Lu und Rye /4,55/ sowie Christmann und Mitarbeiter /48/ fanden vollständigen Isotopenaustausch, wogegen Bernasek und Somorjai /53/ keinerlei HD-Produktion auf der Pt(111)-Fläche nachweisen konnten, allerdings einen starken

Einfluß von monoatomaren Stufen bemerkten. Ihrer Auswertung nach zeigten Stufenatome eine etwa 10 000 mal höhere Aktivität für die Dissoziation als (111)-Terrassenplätze. Die erneute Auswertung der Ergebnisse von Bernasek und Somorjai durch Wachs und Madix /5/ reduzierte diese Werte auf sehr ähnliche Ergebnisse wie bei Lu und Rye, sowie Christmann u. Mitarbeiter, die nur eine etwa zehnmal höhere Aktivität angeben.

In vielen Fällen wurden mittels einer Arrhenius-Auftragung der Desorptionsrate eine Aktivierungsenergie für die Desorption bestimmt.

Salmeron und Mitarbeiter /56/ beschreiben die Adsorption mit einer Aktivierungsbarriere von 0.5 - 1.5 Kcal/Mol. Ohne messbare Aktivierungsenergie für die Adsorption und mit einem Anfangshaftkoeffizient von 0.1 wurde die Adsorption von Christman und Mitarbeiter /6/ beobachtet.

Da die Nickeloberflächen sich sehr ähnlich wie Platin verhalten, sollen auch die auf diesen Flächen erzielten Ergebnisse angesprochen werden, soweit keine Messungen für Platin bekannt sind. Robota und Mitarbeiter /66/ zeigen einen temperaturunabhängigen Verlauf des Anfangshaftkoeffizienten von $S_0 = 0.1$ für H_2 und D_2 auf Ni(111). Die Anfangshaftwahrscheinlichkeit S_0 für Ni(110) wird mit nahe Eins und temperaturunabhängig angegeben. Aus der Beobachtung der Proportionalität von S_0 zum Quadrat der senkrechten Komponente der Energie des auftreffenden Moleküls E_1^2 wurde die Existenz einer Aktivierungsbarriere im Adsorptionskanal für Ni(111) abgeleitet. Für Ni(110) war S_0 unabhängig von E_1 . Entsprechend diesem Verhalten wurden für die Winkelverteilung der Desorption ein $\cos^5 \theta_i$ für H/Ni(111) und ein $\cos \theta_i$ Verhalten für H/Ni(110) beobachtet. Ähnliche Ergebnisse wurden von Steinrück und Mitarbeiter /67/ auf Ni(111) und Karner und Mitarbeiter /68/ für die Adsorption auf Stufen und Terrassen der Ni(997) Oberfläche erzielt. Die Existenz eines molekularen Vorläuferzustandes wird hier kontrovers diskutiert. Keine Hinweise für einen solchen Zustand haben Robota u. Mitarbeiter /66/, während Russell u. Mitarbeiter /69/ einen solchen zur Beschreibung ihrer Ergebnisse fordern.

Die H_2 -Desorption von der Pt(111)-Oberfläche wurde sehr häufig mittels der Thermischen-Desorptions-Spektroskopie untersucht. Dabei werden im Spektrum beobachtete Peaks oft in Termen von Bindungszuständen auf der Oberfläche interpretiert. Die Anzahl der in TDS beobachteten Peaks für H/Pt(111) liegt zwischen 1 und 3. Lu und Rye /55/ sowie Collins u. Mitarbeiter /59/ und

Steininger /60/ zeigen einen einzelnen Peak bei 330 K für eine Adsorptionstemperatur von 125 K; Zwei Oberflächenzustände bei 320 und 220 K, die sequentiell, beginnend mit dem 320 K Zustand, aufgefüllt werden, zeigen z.B. Christmann u. Mitarbeiter /5,48/, aber auch Andere /61,62/. Drei Bindungszustände werden von McCabe und Schmidt /58/ sowie mittels der Feld-Emissions-Mikroskopie von Niewenhuys /70/ für die Adsorption bei 80 K demonstriert. Das Zustandekommen dieser Peaks wird oft durch eine repulsive Adatom-Adatom Wechselwirkung /48/, molekulare Adsorption /58/ und der Besetzung von Stufen- oder Terrassenplätzen /6,48,59/ erklärt. Auch eine neuere Untersuchung mittels TEAS von Lee u. Mitarbeiter /65/ zeigt die Besetzung eines neuen molekularen Bindungszustandes für $T_s < 150$ K.

Die beobachteten Diskrepanzen werden oft dem Einfluß der Oberflächenpräparation, speziell der unterschiedlichen Defekt- und Stufenkonzentration zugeschrieben.

Die Motivation zur erneuten Untersuchung des Systems H/Pt(111) lieferten daher im wesentlichen drei Gründe:

Eine im Laufe der letzten Jahre verbesserte Oberflächenorientierung und Präparation erlauben die Herstellung einer Pt(111)-Oberfläche mit einer Defektdichte $\theta_d < 0.1\%$. Dieses liefert die entscheidende Voraussetzung, den Einfluß von Stufen auf die Adsorption durch den Vergleich einer "defektfreien", d.h. $\theta_d < 0.1\%$, mit einer Pt(111)-Oberfläche mit Stufen zu untersuchen.

Die gezielte Herstellung und Charakterisierung einer Pt(111)-Oberfläche mit bestimmten Stufendichten im Bereich von 1.5 bis 15 % wird durch TEAS ermöglicht. Es erfolgt kein Probenwechsel zur Änderung der Stufendichte. Die Adsorption auf Pt(111) mit Stufen wird in Kap.6 untersucht.

TEAS stellt eine der wenigen geeigneten Methoden dar, deren einzigartige Oberflächenempfindlichkeit die Bestimmung der Wasserstoffbedeckung erlaubt (Kap.5.2). Dieses ermöglicht die Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit als Funktion der Bedeckung (Kap.5.5), Temperatur (Kap.5.5), Masse des auftretenden Moleküls (Kap.5.6), sowie die Messung der isosteren Wärme (Kap.5.7) und der Energieabhängigkeit der Adsorption (Kap.5.4). Die Desorption wird in Kap.5.8 sowohl mit TEAS als auch der thermischen Desorption untersucht.

5.2 Wasserstoffadsorption auf der "defektfreien" Pt(111)-Oberfläche

Wird Wasserstoff auf der Pt(111)-Oberfläche bei $T_s = 80$ K adsorbiert, so bildet sich für die Sättigungsbegasung eine geordnete (1x1) Struktur mit $\theta_H = 1$ aus, die ähnlich wie die unbedeckte Fläche den Helium-Strahl vorwiegend in die gespiegelte Richtung streut /65/. Die geringe Korrugation der H-Schicht bewirkt, daß immer noch weniger als 1% der Intensität in die restlichen Beugungsordnungen verloren geht.

Abb.5.1 zeigt zwei Messungen der relativen gespiegelten Intensität I/I_0 , als Funktion der H_2 -Begasung für $T_s = 80$ K, $E_{He} = 63$ meV und Einfallswinkel $\theta_i = 66^\circ$ (o) und $\theta_i = 37.5^\circ$ (x). Qualitativ läßt sich der Kurvenverlauf wie folgt verstehen. Ausgehend von der reinen Oberfläche $I/I_0(\epsilon_{H_2} = 0) = 1$ nimmt die Intensität mit zunehmender Begasung ab. Adsorbierte H-Atome führen zu diffuser Streuung, so daß das Verhalten für kleine Begasungen sehr ähnlich der CO-Adsorption ist. Die Ausbildung einer vollständigen H-Schicht führt dann jedoch zu einer Zunahme der Intensität mit zunehmendem θ_H . Die in ihr noch vorhandenen Leerstellen für $\theta_H < 1$ führen jedoch in gleicher Weise zu diffuser Streuung, wie Adatome. Nur für sehr hohe Begasungen von etwa 30 000 L bildet sich eine komplette H-Schicht aus, welche für $E_{He} = 63$ meV, $\theta_i = 66^\circ$ und $T_s = 80$ K eine Reflektivität von $I/I_0(\theta_H = 1) = 0.85$ aufweist.

Dieses Verhalten legt eine Beschreibung nahe, in der die Intensitätsabnahme bei kleinen θ_H durch diffuse Streuung an einzelnen Adatomen und für große θ_H durch diffuse Streuung an Leerstellen in der Wasserstoffschicht verursacht wird. Wie schon in Kap.3.4 gezeigt, führt die Streuung an unterschiedlichen Lagen, in diesem Fall der unbedeckten und H bedeckten Oberfläche zu Interferenz, die die Abhängigkeit der Kurvenform von E_{He} und θ_i bestimmt. Diese Beschreibung ist die Grundlage für den im nächsten Abschnitt zu entwickelnden Modellansatz, der dann auch den Zusammenhang zwischen θ_H und der H-Begasung liefert.

Ein ähnlicher Kurvenverlauf wie in Abb.5.1, wurde von Lee und Mitarbeiter /65/ für $T_s > 160$ K aber auch von Engel und Mitarbeiter /71/ für H/Pd(111) sowie Wilsch und Rieder /72/ auf Nickel-Oberflächen beobachtet. Bei Lee wird mit abnehmender Oberflächentemperatur für kleinere H_2 -Begasungen ein bestimmtes Intensitätsniveau der Streuung von einer H-Schicht erreicht, welches mit weiter zunehmender Begasung abnimmt. Dieses wird mit der Besetzung eines neuen Bindungszustandes für $T_s < 160$ K erklärt /65/. Detaillierte TEAS-

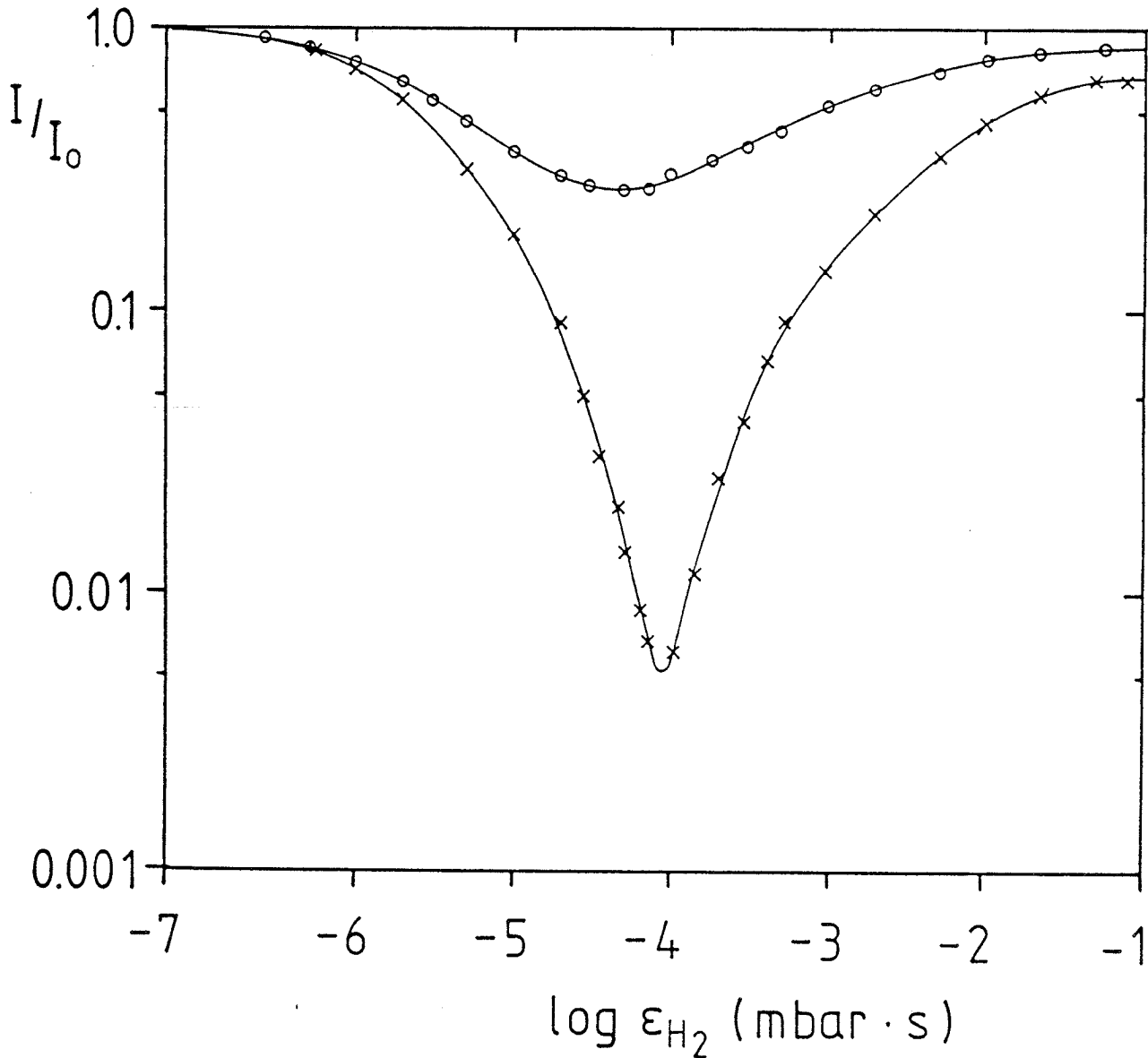


Abb. 5.1 Gespiegelte Peakhöhe I/I_0 vs. Wasserstoffbegasung ϵ_{H_2} für $T_s=80$, $E_{He}=63$ meV, $\theta_i=37.5^\circ$ (x) und $\theta_i=66^\circ$ (o)

Messungen /73/ haben gezeigt, daß dieses Verhalten nicht der Wasserstoffadsorption, sondern der Koadsorption von Wasser zuzuschreiben ist. Die zur Sättigung benötigte H_2 -Begasung beträgt bei Lee 90 Langmuir im Vergleich zu 30 000 Langmuir in dieser Arbeit. Ein Vergleich mit anderen Literaturwerten für die H_2 -Sättigungsbegasung für $T_s < 180$ K zeigt, daß in keinem anderen Experiment mehr als 300 Langmuir benötigt wurden. Aufgrund des bekannten Einflusses von Stufen und Defekten auf die Haftwahrscheinlichkeit zeigt sich schon hier die wesentlich verbesserte Präparation der in dieser Arbeit verwendeten "defektfreien" Pt(111)-Oberfläche.

5.3 Modellbeschreibung von $I/I_0(\theta_H)$ und Bestimmung der Parameter

Weitergehende Aussagen über den Adsorptionsprozeß erfordern die Kenntnis der gespiegelten Intensität I/I_0 als Funktion der Wasserstoffbedeckung θ_H . Nur wenn eine direkte Zuordnung zwischen gemessener Intensität $I/I_0(T_s, E_{He}, \theta_i)$ und der H-Bedeckung θ_H auf der Oberfläche möglich ist, können wichtige Größen wie z.B. die Haftwahrscheinlichkeit bestimmt werden. Ausgangspunkt ist der in Kap.3.2 dargestellte Modellansatz (Gl.3.10) für den Fall, daß auch die Störung zur Streuung in die gespiegelte Richtung beiträgt; d.h. drei Terme müssen berücksichtigt werden: Die Streuung von der unbedeckten Oberfläche, von H-bedeckten Teilen und die Interferenz zwischen diesen. In Abb.5.2 ist diese Situation dargestellt. A_S entspricht dem Anteil der ungestörten Pt(111)-Oberfläche, A_A dem Anteil der mit H-bedeckten Fläche. Die Streuung an diesen durch die Höhe h getrennten Flächen führt zu dem Interferenzterm.

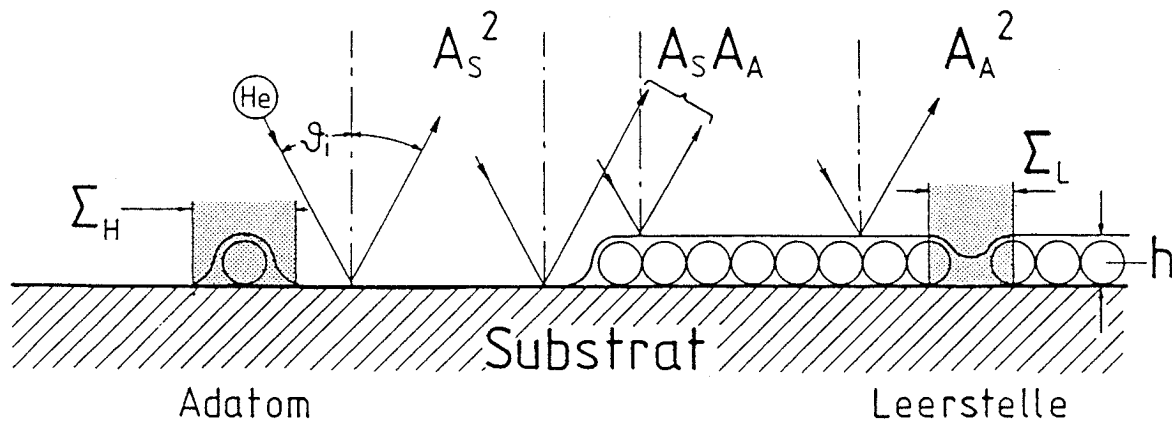


Abb.5.2: Interferenz durch Streuung der He-Atome an H-bedeckten A_A und unbedeckten Teilen A_S der Oberfläche.

Das Problem besteht nun in der Berechnung der gestörten bzw. ungestörten Flächen A_S/A_0 und A_A/A_0 in Analogie zu dem in Kap.4 beschriebenen Verfahren. Betrachtet man zunächst eine Einheitszelle in der unbedeckten Oberfläche, und berechnet die Störung dieser Fläche, wenn ein benachbarter Bindungsplatz mit einem Wasserstoffatom, dessen Streuquerschnitt Σ_H ist, besetzt wird. Dabei kann, wie von Poelsema und Mitarbeiter gezeigt wurde /35/, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, für den Streuquerschnitt die Form eines Sechsecks angenommen werden. Abb.5.3.a zeigt die Anordnung der Wasserstoffbindungsplätze in einer Pt(111)-Oberfläche. Betrachtet wird eine Einheitszelle, von deren sechs Nachbarplätzen Platz eins mit einem H-Adatom (o) besetzt ist. Der Streuquerschnitt Σ_H (schraffiert) hat dabei die Seitenlänge b, die der Einheitszelle ist a. Die Besetzung dieses Platzes führt zu einer Verkleinerung der reflektierenden Fläche, so daß der Bruchteil der verbleibenden reflektierenden Fläche der betrachteten Einheitszelle für $b/a < 2$, durch:

$$F = \left(\frac{7}{6} - \frac{1}{6} \cdot \frac{b^2}{a^2} \right) \quad (5.1)$$

gegeben wird. Zur Bestimmung der reflektierenden Fläche dieser Einheitszelle als Funktion der H-Bedeckung, wird F mit der Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines nächsten Nachbarplatzes als Funktion der Bedeckung $6\theta(1-\theta)^6$ multipliziert. Als ein weiteres Beispiel ist in Abb.5.3.b eine Situation mit drei besetzten Nachbarplätzen dargestellt. Hier sind die Bindungsplätze 1,3,4 besetzt und verkleinern die reflektierende Fläche der betrachteten Einheitszelle in der gezeigten Weise. Die Summation über die verbleibende Restfläche aller möglichen Konfigurationen mal ihrer Wahrscheinlichkeit liefert dann die ungestörte Fläche als Funktion von Σ_H und θ_H :

$$\frac{A_S}{A_0} = 1 - \theta_H n^2 + \theta_H^2 \cdot (3n^2 - 4n + 1) - 2\theta_H^3 \cdot (n-1)^3 \quad (5.2)$$

mit $n=b/a$ und gültig für $b/a < 3/2$. Σ_H wird durch: $\frac{3}{2} \cdot \sqrt{3} \cdot b^2$ gegeben.

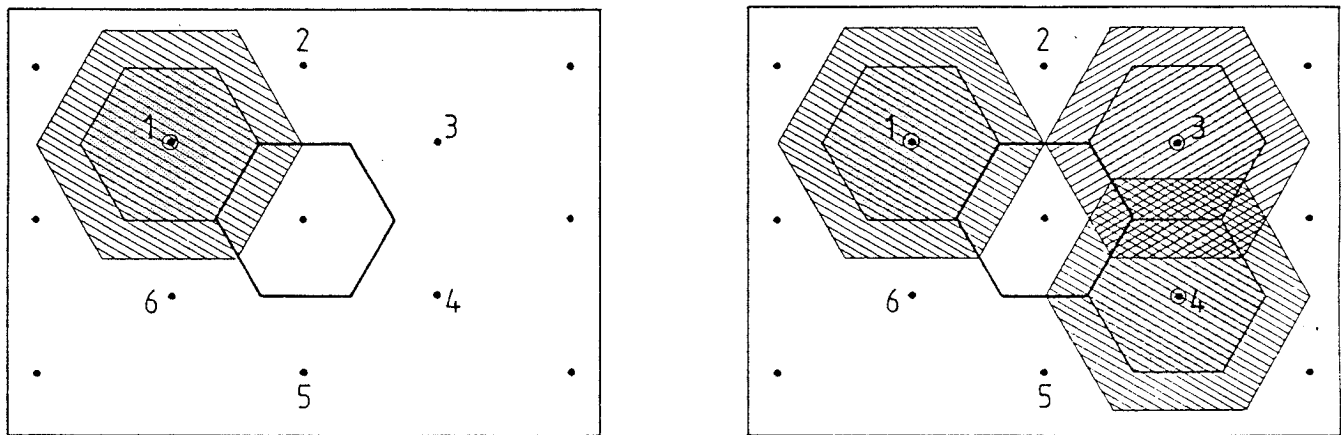


Abb.5.3: Schematische Darstellung der Störung einer unbesetzten (•) Einheitszelle, wenn einer (a) oder drei (b) benachbarte Bindungsplätze mit H-Atomen besetzt sind (o), mit einem Streuquerschnitt Σ_H (schraffiert).

Zur Bestimmung der Streuamplitude von der Wasserstoffschicht A_A/A_0 bietet sich unter Verwendung des diffusen Streuquerschnittes einer Leerstelle Σ_L in dieser, eine äquivalente Lösung an. Ausgehend von $\theta_H=1$, und damit der Reflektivität einer gesättigten Wasserstoffschicht auf der Pt(111)-Oberfläche, wird wiederum die Fläche einer, mit einem H-Adatom besetzten Einheitszelle betrachtet, wenn sukzessiv auf den benachbarten Bindungsplätzen Leerstellen in der Wasserstoffschicht entstehen, deren Streuquerschnitt Σ_L ebenfalls größer als eine Einheitszelle ist, und die Seitenlänge c besitzt. In Abb.5.4.a wird in einer vollständigen Wasserstoffschicht (punktiert, besetzte Bindungsplätze o) eine Leerstelle, mit Streuquerschnitt Σ_L , (schraffiert, Platz 1) erzeugt und die verbleibende Fläche der betrachteten Einheitszelle bestimmt. Auch hier wird ein weiteres Beispiel (Abb.5.4.b)

gezeigt, in welchem die Bindungsplätze 1,3,4 noch unbesetzt sind. Die Summation über die für eine bestimmte Konfiguration verbleibende Einheitszellenfläche multipliziert mit ihrer Wahrscheinlichkeit liefert dann wieder die verbleibende reflektierende Wasserstofffläche als Funktion von Σ_L und θ_H :

$$\frac{A_A}{A_1} = \theta_H \cdot (2-\xi)^2 - \theta_H^2 \cdot (3\xi^2 - 8\xi + 5) + 2\theta_H^3 \cdot (1-\xi)^2 \quad (5.3)$$

mit $\xi = c/a$ und gültig für $c/a < 3/2$. $A_1 = A_0 \cdot \exp(W_A - W_S)$ stellt die Amplitude für die gesättigte Wasserstoffschicht dar.

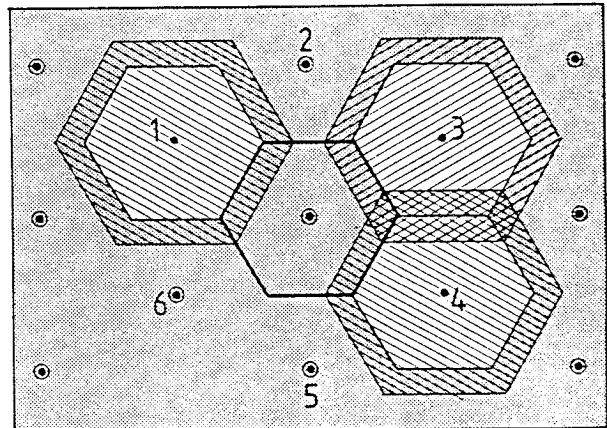
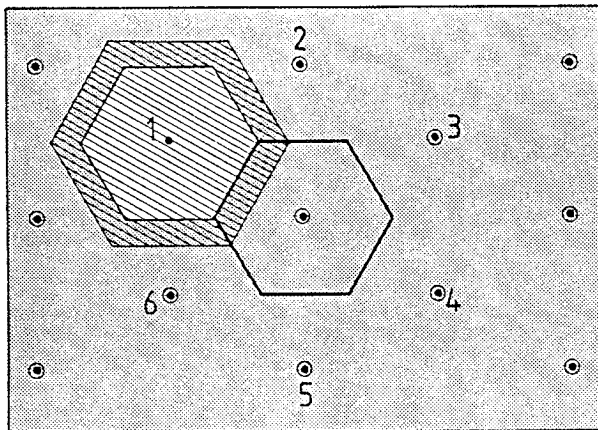


Abb.5.4: Schematische Darstellung der verbleibenden Reflektivität einer mit Wasserstoff besetzten Einheitszelle (gepunktet), wenn auf benachbarten Bindungsplätzen eine (a) oder drei (b) Leerstellen, deren Streuquerschnitt schraffiert ist, entstehen (siehe auch Text).

Da auch die Schwingungsamplituden von Pt(111) und H/Pt(111) sich unterscheiden, erhält man die vollständige Gleichung 3.10:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{A_S}{A_0}\right)^2 + 2 \cdot \cos \varphi \cdot \frac{A_S}{A_0} \frac{A_A}{A_0} \cdot \exp (W_S - W_A) + \left(\frac{A_A}{A_0}\right)^2 \cdot \exp 2(W_S - W_A) \quad (5.4)$$

mit: Gl.5.2 und Gl.5.3 sowie:

$$\varphi = 2\pi \cdot \frac{2 \cdot h \cdot \cos \theta_i}{\lambda} \quad (5.5)$$

Gleichung 5.4 gilt in dieser Form für einen ideal monochromatischen He-Strahl sowie exakten Einfallswinkel. Endliche Energie- und Winkelunschärfe führen zur Berechnung eines zusätzlichen konstanten Faktors g , der in den Interferenzterm eingeht und für feste Energie und Winkel konstant und sehr nahe bei 1 ist. Sein Einfluß ist auf den sehr schmalen Bereich des Minimums beschränkt, wo er für Anti-Phasen Streuung die minimale Intensität bestimmt. Dieses Modell enthält vier Parameter Σ_H , Σ_L , h und $(W_S - W_A)$ von denen zwei, h und $(W_S - W_A)$ direkt und unabhängig experimentell bestimmt werden können. Bei Sättigung ist $A_S=0$ und $A_A=0$, so daß das Endniveau der Adsorptionskurve d.h. $I/I_0(\epsilon_{H_2} \text{ sat})$ die Differenz $(W_S - W_A)$ bestimmt:

$$\exp 2(W_S - W_A) = \frac{I}{I_0} \Big|_{\epsilon_{H_2} \text{ sat}} \quad (5.6)$$

für gegebene He-Energie und Einfallswinkel.

Der andere direkt zu bestimmende Parameter ist h . Die destruktive Interferenz unter gegebenen Bedingungen wird maximal, wenn die Streubeiträge von unbedeckter und H-bedeckter Fläche vergleichbar sind. Dieses ist etwa im Minimum der Adsorptionskurven erfüllt. Die Interferenzbedingungen können entweder durch Variation des Einfallswinkels oder der Helium-Energie eingestellt werden. Bei Erfüllen der Anti-Phasen Bedingung $\varphi = (n+1/2) \cdot 2\pi$ erreicht die Intensität im Minimum der Adsorptionskurve einen minimalen Wert.

In Abb.5.5 ist die reflektierte Intensität im Minimum der Adsorptionskurven $I/I_0(\min)$ als Funktion des Einfallswinkels ϑ_i für eine Oberflächentemperatur von $T_s=80$ K aufgetragen. Die Kurve für $E_{He}=63$ meV zeigt ein ausgeprägtes Minimum bei $\vartheta_i=37.5^\circ$. Aus der Phasenbeziehung in Gl.5.3 ergibt sich dann für $h=0.18$ Å. Auch im Vergleich mit berechneten Korrugationsamplituden für H/Pt(111) /65/ und H/Ni(111) /74/ erscheint dieser Wert vernünftig. Die für eine He-Energie von 160 meV gemessenen Punkte in Abb.5.5 zeigen ebenfalls ein deutliches Minimum, das allerdings wegen einer größeren Energieunschärfe des He-Strahls bei höheren Düsentemperaturen weniger stark ausgeprägt ist. Die Bestimmung von h liefert hier 0.17 Å in guter Übereinstimmung mit dem für $E_{He}=63$ meV erzielten Wert.

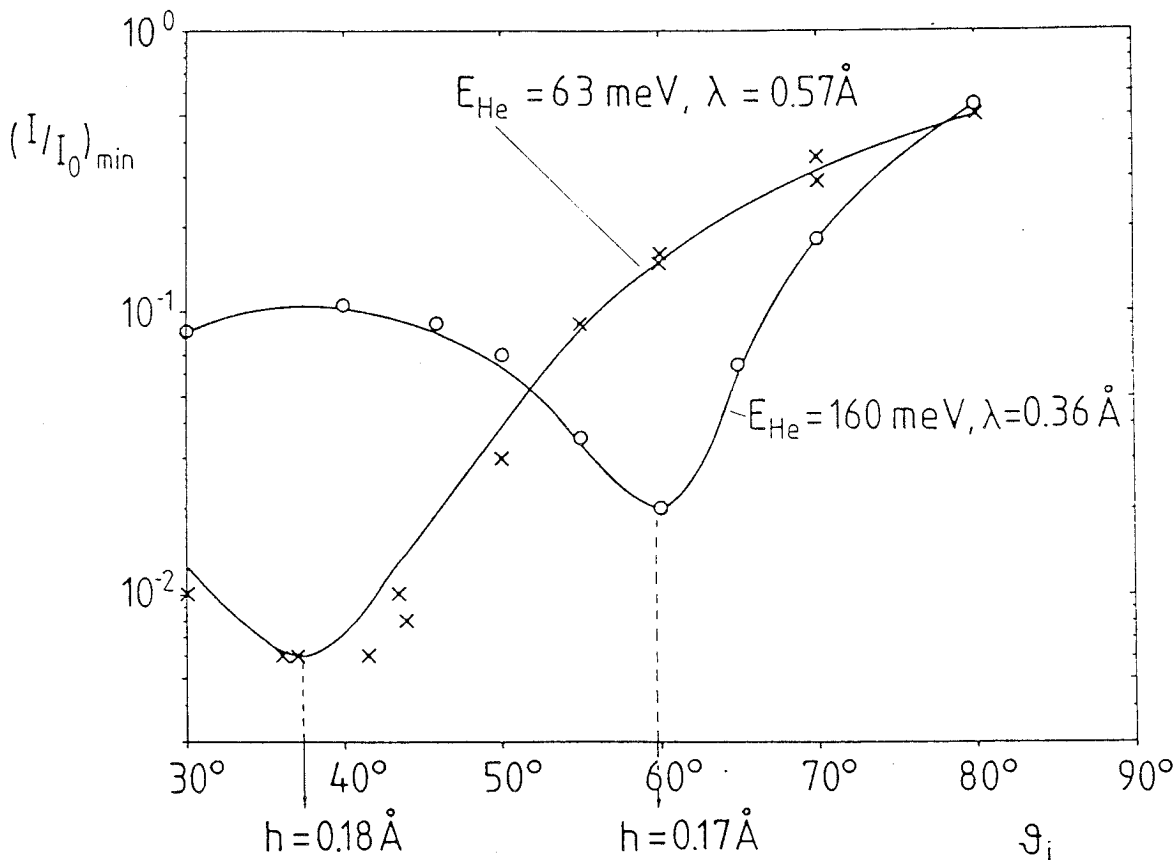


Abb.5.5: Relative Intensität im Minimum der H_2 -Adsorptionskurven $(I/I_0)_{\min}$ als Funktion des Einfallswinkels ϑ_i für $E_{He}=63$ meV (x) und $E_{He}=160$ meV (o).

Wie gezeigt, können zwei Parameter unabhängig bestimmt werden. Eine direkte Bestimmung der Streuquerschnitte Σ_H und Σ_L ist nicht möglich, da ihr Verhältnis die Lage des Intensitätsminimum auf der bisher nicht bekannten Bedeckungsskala, und ihre absolute Größe die Intensität im Minimum der Adsorptionskurve festlegen. Sie müssen aus einer iterativen Anpassung der berechneten Intensität $I/I_0(\theta_H)$ für zwei verschiedene Winkel ϑ_i an die experimentellen Adsorptionskurven sowie der sich daraus ergebenden Kurve $\theta_H(\epsilon_{H_2})$ an die mittels der thermischen Desorption gemessene Bedeckungskurve ermittelt werden. Abb.5.6 zeigt das Ergebnis dieser Anpassung für die Anti-Phase $\varphi=180^\circ$ und für $\varphi=90^\circ$; bei $\varphi=90^\circ$, d.h. $\cos\varphi=0$ wird die Intensität ausschließlich aus der Summe der Streubeiträge der unbedeckten und der mit Wasserstoff bedeckten Oberfläche (ohne Interferenzterm) berechnet.

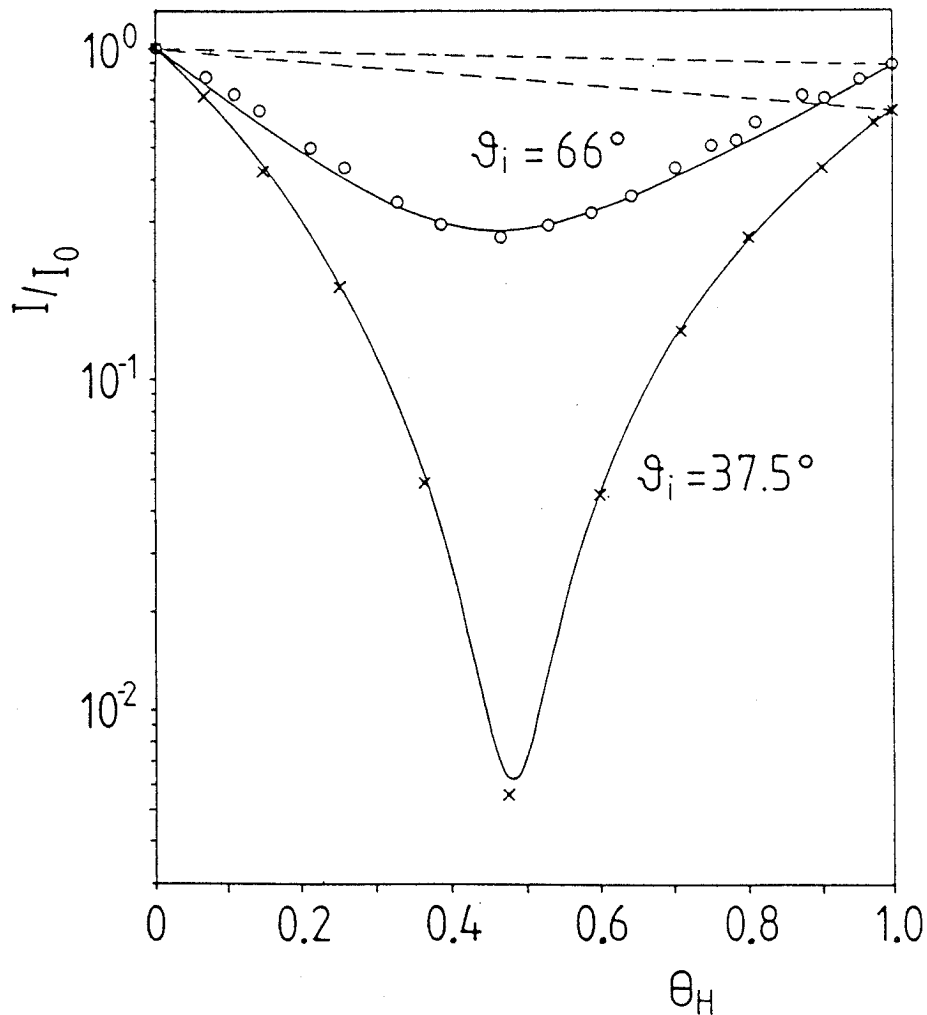


Abb.5.6: Vergleich zwischen gerechneter (Gl.5.4) und gemessener (Abb. 5.1) relativer Intensität $I/I_0(\theta_H)$ für $\vartheta_i=37.5^\circ$ (x) und $\vartheta_i=66^\circ$ (o) bei $T_s=80$ K und $E_{He}=63$ meV.

Die Anpassung an die mittels TDS gemessene Kurve $\theta_H(\epsilon_{H_2})$ ist in Abb.5.7 gezeigt. Beide Anpassungen beschreiben die experimentellen Punkte in hervorragender Weise. Für die Streuquerschnitte ergibt sich daraus $\Sigma_H = 24 \text{ \AA}^2$ und ein etwas kleinerer Wert von $\Sigma_L = 18 \text{ \AA}^2$ bei einer Energie $E_{He}=63 \text{ meV}$. Es zeigt sich, daß Σ_H etwa 30 % größer sein muß als Σ_L . Dieses erscheint in Anbetracht der geometrischen Situationen für ein H-Atom und eine Leerstelle in der Wasserstoffschicht realistisch. Die Übereinstimmung der Modellbeschreibung mit den TDS-Ergebnissen spricht für die Gültigkeit der Bedeckungsbestimmung. Sie liefert aber auch eine sehr gute Beschreibung der in Abb.5.5 gezeigten Meßpunkte $I/I_0(\text{min})$ als Funktion von θ_i , was durch die Kurven demonstriert wird.

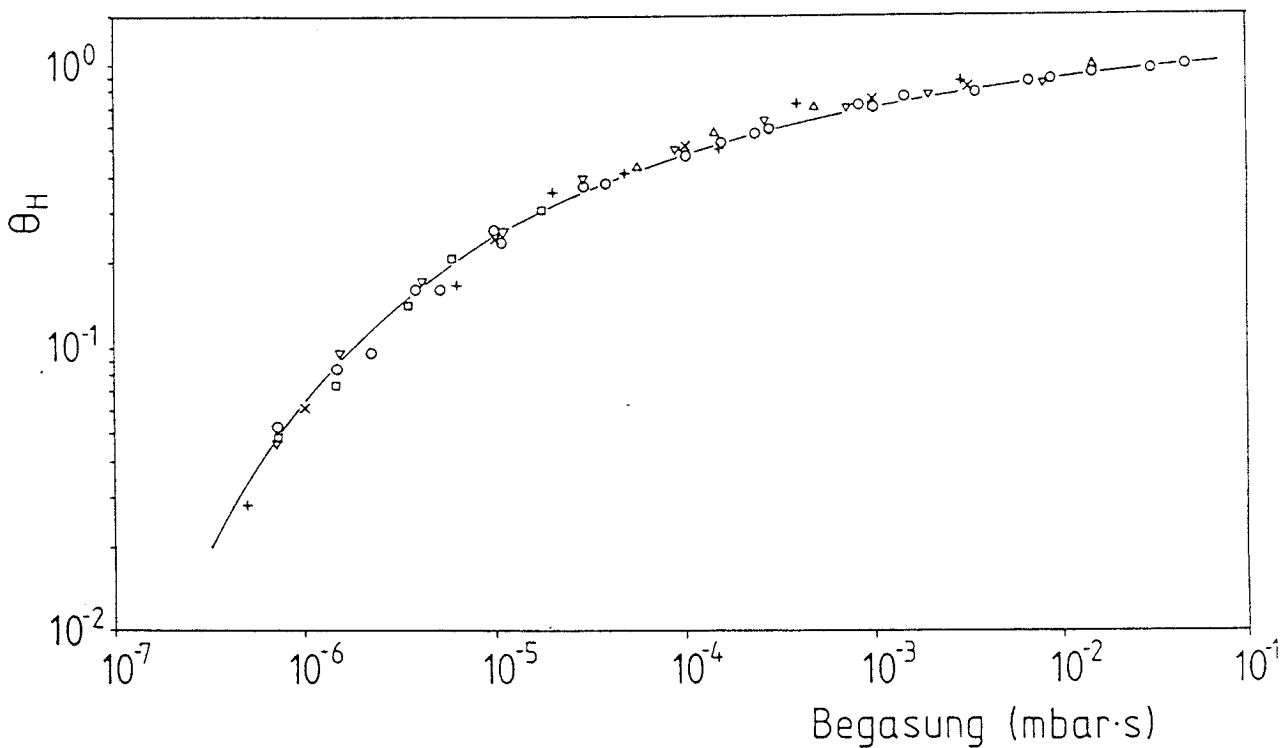


Abb.5.7: H-Bedeckung θ_H vs. H_2 -Begasung ϵ_{H_2} aus mehreren thermischen Desorptions Meßreihen ($\circ, \nabla, \Delta, \times, +, \square$) und Anpassung mittels Modell Gl.5.4 (durchgezogene Linie).

Es existiert nun ein vollständiger Parametersatz, der die detaillierte Beschreibung der reflektierten Intensität I/I_0 als Funktion der Bedeckung Θ_H , der He-Energie E_{He} , des Einfallswinkels ϑ_i und der Oberflächentemperatur T_s ermöglicht. Das erlaubt es, die gespiegelte He-Intensität als direktes Maß für die Wasserstoffbedeckung zu verwenden.

Die Natur der lateralen Wechselwirkung der adsorbierten H-Atome kann auch in diesem Fall bestimmt werden. In Abb.5.6 ist das Verhalten der He-Reflektivität I/I_0 für beide Einfallswinkel, eingezeichnet (gestrichelt), wie man es für die Ausbildung von großen Wasserstoffinseln, d.h. bei einer attraktiven Wechselwirkung erwarten würde. Die Intensitätsabnahme ist ausschließlich auf den kleineren Debye-Waller Faktor der reflektierenden H-Inseln zurückzuführen. Die experimentellen Kurven zeigen ein drastisch anderes Verhalten, so daß auf eine repulsive H-H Wechselwirkung geschlossen wird. Aus Messungen der Bindungsenergie als Funktion der H-Bedeckung /61/ und TDS-Messungen /48/ wurde bereits indirekt gefolgert, daß die H-H Wechselwirkung repulsiv ist.

5.4 Die Energieabhängigkeit der Adsorption

Die Anwendung eines Molekularstrahls eröffnet die Möglichkeit, die Haftwahrscheinlichkeit S als Funktion der Energie der angebotenen Moleküle zu untersuchen. Zahlreiche Untersuchungen sind in den letzten Jahren zu diesem Thema erschienen. Insbesondere wurden die Haftwahrscheinlichkeiten und Oberflächenreaktivität für H_2 und D_2 auf der, der Pt(111)-Fläche sehr ähnlichen Ni(111)-Oberfläche, als Funktion des Einfallswinkels und Energie untersucht. Eine lineare Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der senkrechten Energiekomponente, gemessen mit einem Maxwell-Strahl, wurde von Steinrück und Mitarbeiter für H/Ni(111) /67/ gefunden, während Robota und Mitarbeiter mit einem Düsenstrahl eine quadratische Abhängigkeit /66/ erhielten. Diese Ergebnisse wurden mit der Existenz einer Aktivierungsbarriere für die Adsorption erklärt.

In dieser Arbeit wurde die Energieabhängigkeit der Wasserstoffadsorption mit Hilfe eines gemischten Wasserstoff/Heliumstrahls im Mischungsverhältnis 1:1000 durchgeführt. Dieses ermöglicht einerseits den Wasserstoff mit definierter Energie und Einfallswinkel anzubieten und andererseits gleichzeitig die entstehende H-Bedeckung mittels He-Streuung zu bestimmen. Die Änderung der Düsentemperatur von 300 K nach 740 K erlaubte zusammen mit dem Winkelbereich von $30^\circ < \theta_i < 70^\circ$ die Messung im Energiebereich von $7 < E_\perp < 60$ meV, wobei $E_\perp$ die senkrechte Komponente der Wasserstoffenergie darstellt. Dabei betrug die Oberflächentemperatur $T_s = 80$ K. Die erzielten Adsorptionskurven wurden mit Kurven die durch Adsorption aus dem Restgas aufgenommen wurden, verglichen.

Betrachtet man zwei Adsorptionskurven, eine mit H_2 -Begasung aus dem gemischten Düsenstrahl und eine mit Begasung aus dem H_2 -Restgas, so konnten diese durch einen einfachen Faktor auf der Zeitskala zur Deckung gebracht werden; d.h. die Kurvenformen sind identisch. Dies impliziert, daß:

$$S(\theta) = S^* \cdot F(\theta) \quad (5.7)$$

wobei nur S^* von den H_2 -Parametern abhängt. Damit ergibt sich für die Bedeckungsänderung für H_2 -Begasung aus dem Strahl mit Einfallsdichte n_E :

$$\frac{d\theta}{dt} = n_E \cdot S^* \cdot F(\theta) \quad (5.8)$$

Betrachtet man eine feste H-Bedeckung, so wird, um diese mittels H₂-Begasung aus dem Strahl zu erreichen, eine Zeit Δt_{Strahl} und für H₂-Begasung aus der 3D-Gasphase eine Zeit $\Delta t_{\text{3D-Gas}}$ benötigt. Der Unterschied zwischen beiden liefert den multiplikativen Faktor, der die relative Bestimmung von $S^*/S^*_{\text{3D-Gas}}$ ermöglicht:

$$\frac{S^*_{\theta_i}}{S^*_{\text{3D-Gas}}} = \frac{\Delta t_{\text{3D-Gas}}}{\Delta t_{\theta_i}} \cdot \frac{n_E (\text{3D-Gas})}{n_E (\text{Strahl})} \cdot \frac{1}{\cos \theta_i} \quad (5.9)$$

Für verschiedene Einfallswinkel θ_i muß die Einfallsdichte des H₂-Strahls auf der Oberfläche mit $\cos \theta_i$ korrigiert werden. Alle Messungen wurden auf $S^*_{\theta_i} (\theta_i=30^\circ, E_H=60 \text{ meV})$ normiert. Gl.5.9 ermöglicht so die Bestimmung eines relativen Haftkoeffizienten $S^*/S^*_{\text{3D-Gas}}$, der in Abb.5.8 als Funktion der senkrechten H₂-Energie $E_\perp$ doppeltlogarithmisch aufgetragen ist.

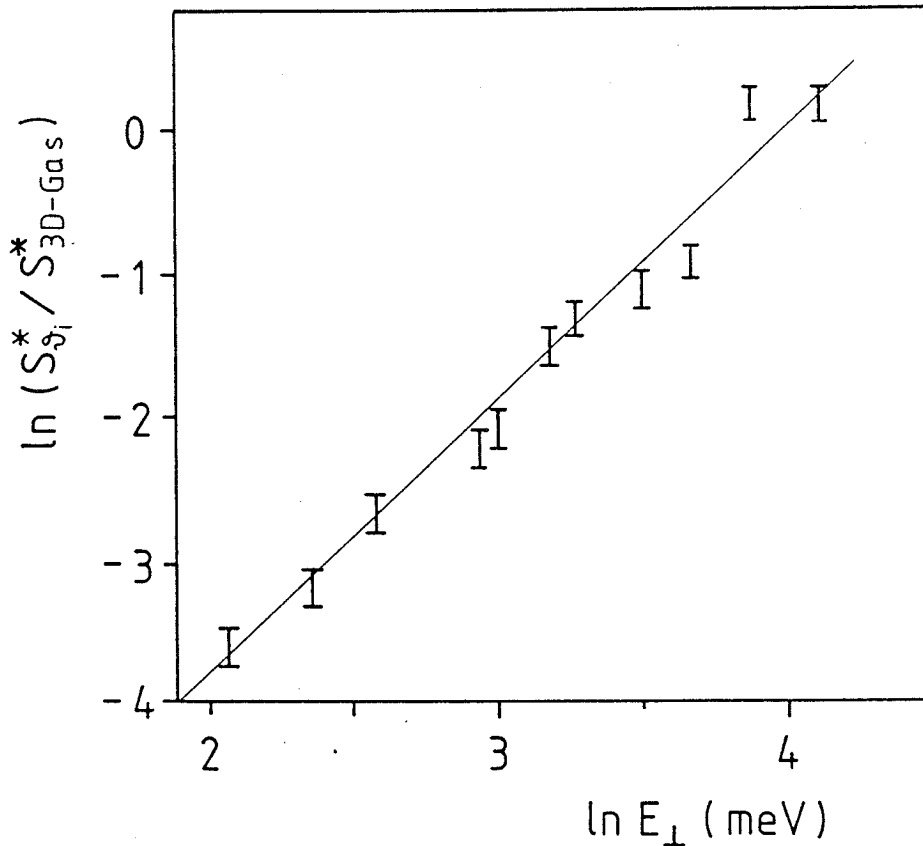


Abb.5.8: Verlauf der relativen Haftwahrscheinlichkeit $S^*_{\theta_i}/S^*_{\text{3D-Gas}}$ als Funktion der senkrechten Komponente der Energie der Wasserstoffmoleküle $E_\perp$. Aufgenommen mit einem Gasgemisch H:He von 1:1000 mit $E_{\text{He}}=63 \text{ meV}$ und $E_{\text{He}}=160 \text{ meV}$ im Winkelbereich von $30^\circ < \theta_i < 75.5^\circ$.

Im betrachteten Energiebereich von 8 - 60 meV lassen sich die Meßwerte durch eine Gerade annähern, die für den Haftkoeffizienten eine $E_1^{1.9}$ beschreibt. Ähnliche Abhängigkeiten wurden für H/Ni(111) von Robota und Mitarbeiter ($S \approx E_1^{2.2}$) /66/ und Hayward und Mitarbeiter ($S \approx E_1^2$) /75/ gefunden. Robota erklärt dieses Phänomen mit einer Aktivierungsbarriere im Adsorptionskanal, (für Ni(111) etwa 0.1 eV) die durch eine genügend hohe Translationsenergie in einem direkten Stoßprozess übersprungen werden kann. Für die unbedeckte Oberfläche wird hier kein Vorläuferzustand beobachtet, wie er zum Beispiel von Russell und Mitarbeiter /69/ gefordert wird.

Widersprüchliche Aussagen über die Natur der E_1^2 Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit auf Ni- und Pt- Oberflächen zeigen, daß dieser Effekt bislang nicht verstanden wird. Es scheint sich hier aber um ein mehr allgemeines Phänomen zu handeln, dessen Existenz nicht notwendigerweise mit einer Aktivierungsbarriere im Adsorptionskanal beschrieben werden muß.

5.5 Die Haftwahrscheinlichkeit als Funktion der Bedeckung und Temperatur

Viele Informationen können gewonnen werden, wenn die Haftwahrscheinlichkeit S als Funktion der Bedeckung θ_H und der Oberflächentemperatur T_S bekannt ist. Nachdem in Kap.5.3 die Wasserstoffbedeckung als Funktion der Begasung (Abb.5.7) bestimmt wurde, kann $S(\theta_H)$ als Steigung dieser Kurve entnommen werden. In Abb.5.9 ist die Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)$ für $T_S=25$ K /76/ und $T_S=155$ K aufgetragen. Für $T_S=155$ K nimmt $S(\theta_H)$ von Beginn an exponentiell ab, wobei die Anfangshaftwahrscheinlichkeit $S_0=0.05$ beträgt.

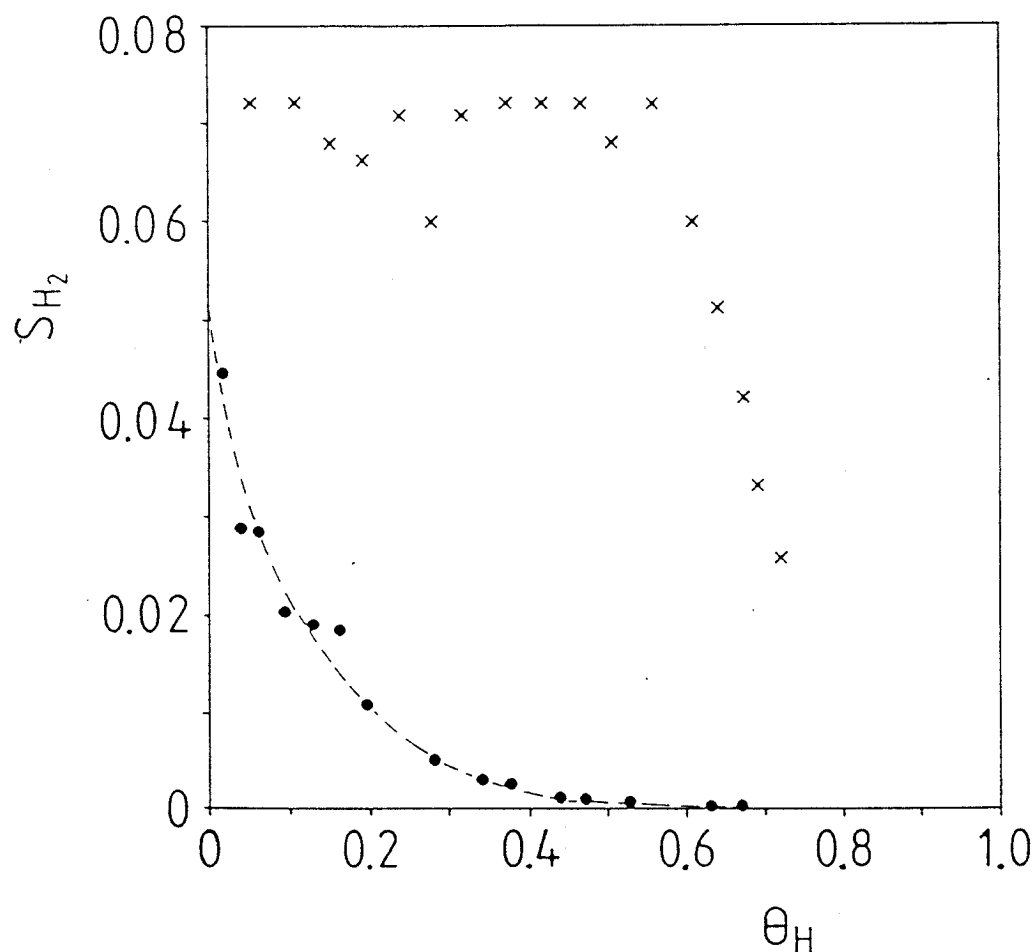


Abb.5.9: Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)$ für $T_S=155$ K (●) und $T_S=25$ K (x) /76/ von Wasserstoff auf der "defektfreien" Pt(111)-Oberfläche

Der Verlauf von $S(\theta_H)$ für $T_S=25$ K zeigt ein drastisch anderes Verhalten. Bis zu einer Bedeckung $\theta_H=0.6$ ist die Haftwahrscheinlichkeit konstant auf einem Niveau von etwa 0.07 und fällt dann steil ab. Ein konstanter Haftkoeffizient $S(\theta_H)$ wird allgemein als Indiz für die Existenz eines Vorläuferzustandes gewertet. Diesem molekularen Vorläuferzustand kann eine, von der Oberflächentemperatur abhängige Verweilzeit zugeordnet werden. Einmal eingefangen in diesen Zustand, kann das Molekül entweder chemisorbieren oder desorbieren. Wird die Bindungsenergie E_B dieses Zustandes durch die wachsende Bedeckung erniedrigt, kann dieses ab einer bestimmten Bedeckung zu einer Abnahme von $S(\theta_H)$ führen. Dieses Verhalten würde die Wasserstoffadsorption auf der "defektfreien" Pt(111) Oberfläche erklären; bei $T_S=25$ K dissoziieren und chemisorbieren alle einmal eingefangenen Moleküle bis zu einer Bedeckung von $\theta_H=0.6$. Für $\theta_H>0.6$ nimmt $S(\theta_H)$ steil ab. Diese kann mit einer Abnahme der Lebensdauer des Zustandes und damit der Verweilzeit auf der Oberfläche mit zunehmender Bedeckung verstanden werden, so daß die Desorption überwiegt. Für $T_S=155$ K ist die Lebensdauer dieses Zustandes schon durch die Oberflächentemperatur stark herabgesetzt, so daß eine Zunahme der Bedeckung von Beginn an zu einer Abnahme des Haftkoeffizienten führt. Ein molekularer Vorläuferzustand für die Wasserstoffadsorption auf der Pt(111)-Oberfläche wird häufig zur Beschreibung experimenteller Ergebnisse gefordert [69,77]. Eine konstante Haftwahrscheinlichkeit von $S(\theta_H<0.6)=0.07$ bei $T_S=25$ K und ein steil abnehmendes Verhalten für $T_S=155$ K können nicht mit der Existenz einer Aktivierungsbarriere für die Adsorption vereinbart werden. Aus dem Vergleich der Haftwahrscheinlichkeiten $S(\theta_H)$ auf der "defektfreien" Oberfläche und der mit Stufen wird in Kap.6.4 ein Adsorptionsmodell vorgeschlagen, wobei auch diese Ergebnisse ausführlicher diskutiert werden.

5.6 Massenabhängigkeit der Adsorption

Im vorigen Abschnitt wurde die Existenz eines molekularen Vorläuferzustandes für die dissoziative Adsorption angesprochen. Dieses soll im folgenden etwas genauer beleuchtet werden. In einem solchen Fall setzt sich die Haftwahrscheinlichkeit $S(\Theta_H)$ aus mehreren Faktoren zusammen; der Einfangwahrscheinlichkeit in den Vorläuferzustand E , der Wahrscheinlichkeit eine Dissoziationsquelle zu erreichen T , sowie der Dissoziationswahrscheinlichkeit D . Die Haftwahrscheinlichkeit S kann dann geschrieben werden als:

$$S = E \cdot T \cdot D \quad (5.10)$$

In diesem Abschnitt soll die Einfangwahrscheinlichkeit E untersucht werden, der Prozeß also, über den die auftreffenden Moleküle ihre Energie senkrecht zur Oberfläche verlieren. Dabei kann die Wechselwirkung mit Phononen, oder Rotationsübergänge eine Rolle spielen. Die Untersuchung der Haftwahrscheinlichkeit von chemisch identischen, jedoch von ihren physikalischen Eigenschaften, wie Masse, Drehimpuls stark unterschiedlichen Molekülen wie z.B. H_2 , D_2 und HD kann hierüber Informationen liefern. In Abb.5.10 sind Adsorptionskurven für H_2 , D_2 und HD gezeigt, die für $T_s=80$ K und $\Theta_i=41.5^\circ$ mit $E_{He}=16$ meV aufgenommen wurden. Die maximale Begasung beträgt $1.5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Alle drei Species liefern als Funktion der Begasung einen ähnlichen Intensitätsverlust. Für etwa die gleiche Sättigungsbegasung zeigen sie das gleiche Endniveau $I/I_0(\epsilon_{H_2, D_2, HD}^{sat})$. Die etwas geringere Intensitätsabnahme für HD und D_2 kann mit einer geringeren Haftwahrscheinlichkeit aufgrund der größeren Masse erklärt werden. Dieses zeigt, daß die für ein HD -Molekül besetzten höheren Rotationsniveaus keinen wesentlichen Einfluß auf die Einfangwahrscheinlichkeit ausüben. Der Energieverlust durch Rotationsanregungen spielt demnach keine entscheidende Rolle.

Äquivalent dazu, kann aus einem Vergleich der Adsorptionskurven für H_2 und dem zweimal so schweren D_2 geschlossen werden, daß die massenabhängige Wechselwirkung mit Phononen /78/ ebenso keinen bedeutenden Einfluß auf die Einfangwahrscheinlichkeit hat. Eine vollständige Kompensation einer Änderung von E im gesamten Bedeckungsbereich durch T und D ist unwahrscheinlich.

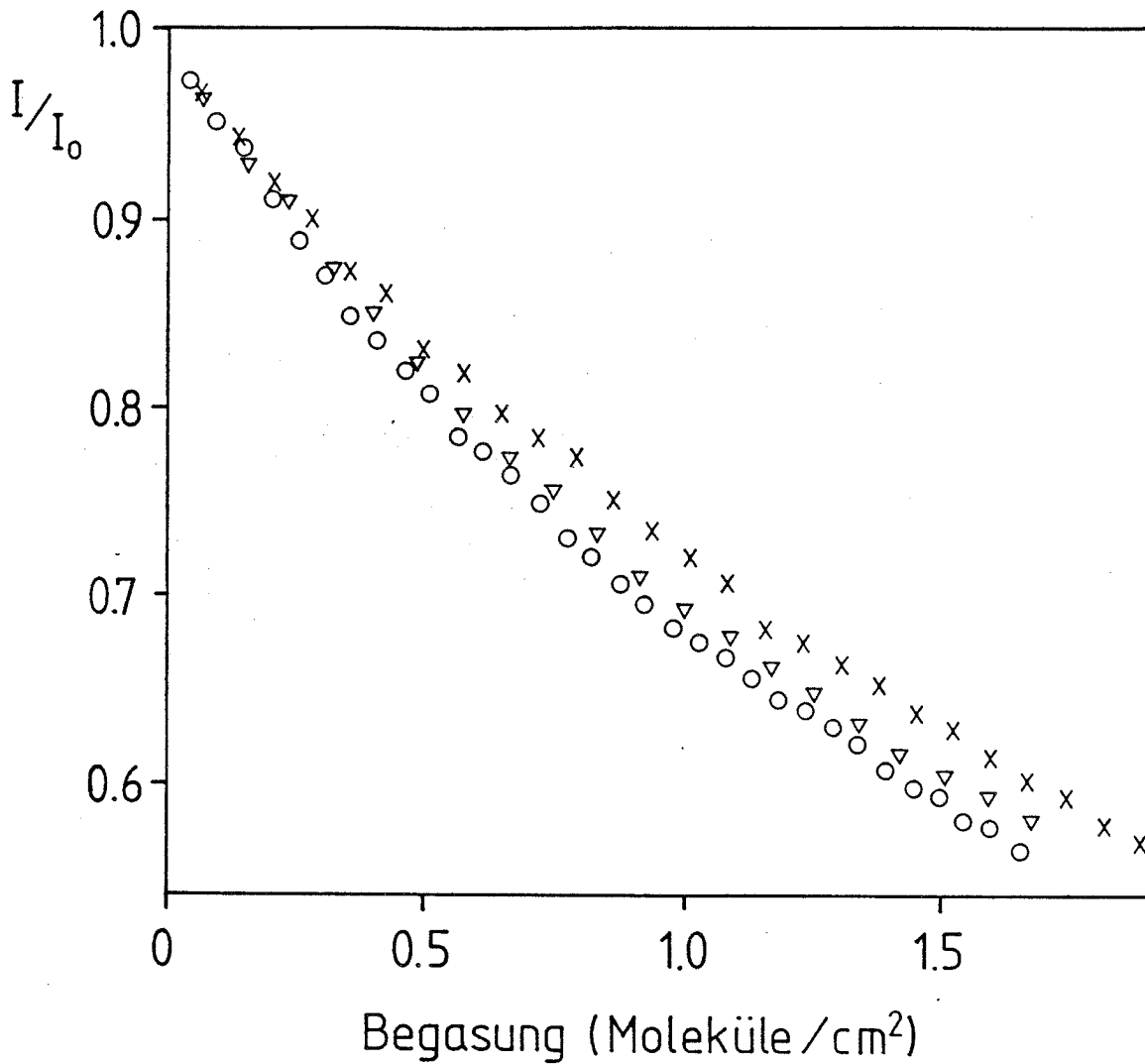


Abb.5.10: Relative gespiegelte Intensität I/I_0 der "defektfreien" Pt(111)-Oberfläche vs. der Begasung mit H_2 (o), D_2 (x) und HD (∇) bei $T_s=80$ K.

Auf Grund dieser Ergebnisse müssen für den Einfang in einen molekularen Vorläuferzustand andere Wechselwirkungen, wie z.B. Schwingungsanregungen des Wasserstoffmoleküls, oder elektronische Elektron-Loch-Paar Anregungen berücksichtigt werden.

5.7 Isostere Wärme von Wasserstoff auf Pt(111)

Messungen der isosteren Adsorptionswärme E_B für Wasserstoff auf Pt(111) wurden in der Vergangenheit sehr häufig durchgeführt /4,49,56,58,79/. Mit Ausnahme des Wertes von Christmann und Ertl /6,48/, die $E_B=9.5$ kcal/mol für $\theta_H=0$ angeben, liegen alle anderen Werte im Bereich $E_B(\theta_H=0)=15.6 - 19$ kcal/mol. Auch in dieser Arbeit wurden Gleichgewichtsmessungen durchgeführt, um die Adsorptionswärme zu bestimmen. Dabei wurde für verschiedene feste Oberflächentemperaturen der H_2 -Druck p_{H_2} variiert und die reflektierte He-Intensität I/I_0 gemessen, aus welcher mittels Gleichung 5.3 die entsprechende Bedeckung bestimmt wurde. Die Auftragung von $\ln(p)$ vs. $1/T$ für festes θ_H (Clausius Claperon Kurven) liefert dann als Steigung die isostere Adsorptionswärme $E_B(\theta_H)$, die in Abb.5.11 (x) als Funktion von θ_H dargestellt ist.

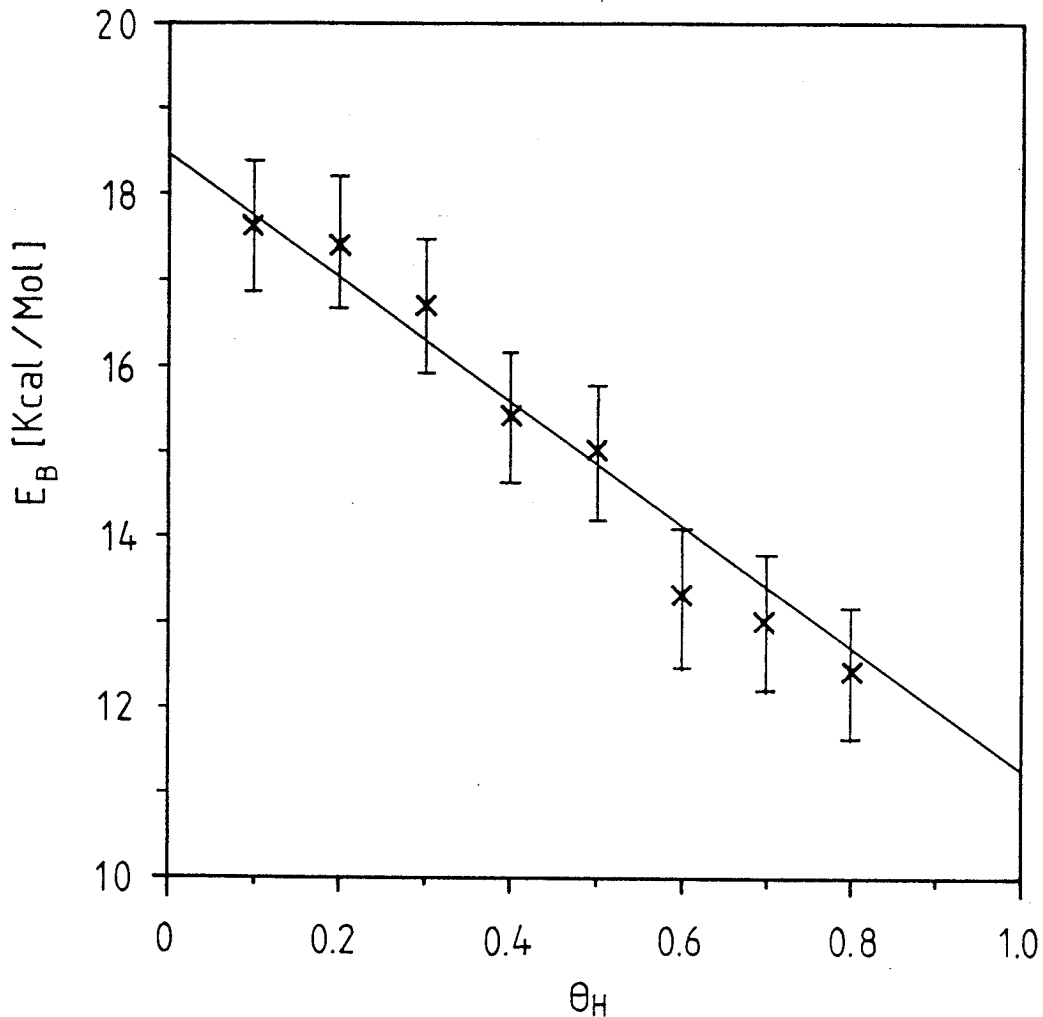


Abb.5.11: Isostere Wärme E_B der "defektfreien" Pt(111)-Oberfläche vs. H-Bedeckung θ_H .

Für $\theta_H = 0$ ergibt sich $E_B = 18.4$ kcal/mol, welches gut mit dem schon 1981 von Poelsema und Mitarbeitern ermittelten Wert von 19 kcal/mol übereinstimmt. Die Abnahme von E_B um 7 kcal/mol mit zunehmender Bedeckung zeigt die repulsive Wechselwirkung der adsorbierten Wasserstoffatome. Auch dieser Wert stimmt gut z.B. mit dem von Norton und Mitarbeitern /79/ ermittelten 6-8 kcal/mol überein. Der Frequenzfaktor $K(\theta_H=0)$ wurde zu $1 \cdot 10^{-4} < K_0 < 5 \cdot 10^{-3}$ Moleküle $\cdot$ cm $^{-2}$ $\cdot$ s $^{-1}$ bestimmt. Die breiten Intervallgrenzen werden durch die Unsicherheit in der Bestimmung von E_B verursacht. Dieser Wert kann als "normal" für einen Prozeß zweiter Ordnung betrachtet werden. Er stimmt gut mit Literaturwerten /49,56,58/ überein, ist aber im Widerspruch zu den Ergebnissen von Christmann /48/ und Madix /80/, deren Werte mehrere Größenordnungen kleiner sind.

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, erlauben die Messungen von $E_b(\theta_H)$, $S(\theta_H)$ und die Bestimmung von K_0 eine exakte analytische Beschreibung der thermischen Desorptionsspektren (TDS) von Wasserstoff auf der Pt(111)-Oberfläche, wobei davon ausgegangen wird, daß die Theorie des detaillierten Gleichgewichts anwendbar ist.

5.8 Die Wasserstoffdesorption von der "defektfreien" Pt(111)-Fläche

Zunächst wird unter Benutzung der in Kap.5.5 und 5.7 bestimmten $S(\theta_H)$ und $E_B(\theta_H)$ unter Anwendung der Mikroreversibilität ein TDS-Spektrum berechnet. Anschließend wird das Ergebnis dieser Rechnung mit experimentellen Spektren verglichen und die Wasserstoffdesorption diskutiert.

Thermische Desorptionsspektren werden im allgemeinen mit einem Ansatz für die Desorptionsrate beschrieben, der in der einfachsten Form für die Desorption aus einem Adsorptionszustand und eine Reaktionsordnung von zwei, folgendermaßen aussieht:

$$-\frac{dN_D}{dt} = K(\theta_H) \exp [-E_B(\theta_H)/kT] \cdot n_S^2 \cdot \theta_H^2 \quad (5.11)$$

wobei $K(\theta_H)$ den Frequenzfaktor, K die Boltzmannkonstante, T die Oberflächentemperatur und $E_B(\theta_H)$ die Aktivierungsenergie für Desorption bezeichnen. Zur Bestimmung der Desorptionsrate muß also $K(\theta_H)$ und $E_B(\theta_H)$ bekannt sein. Dazu werden $K(\theta_H)$ als temperaturunabhängig und die Aktivierungsenergie für Desorption gleich der isosteren Wärme $E_B(\theta_H)$ (nicht aktivierte Adsorption) angenommen. Die Adsorptionsrate wird gegeben durch:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{P_{H_2}}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot S(\theta_H) \quad (5.12)$$

worin P_{H_2} den 3D-Druck, $S(\theta_H)$ die Haftwahrscheinlichkeit und m die Masse des H_2 -Moleküls bezeichnen. Für Gleichgewichtsbedingungen und unter Anwendung der Mikroreversibilität ergibt sich dann für $K(\theta_H)$:

$$K(\theta_H) = \frac{P_{H_2} \cdot S(\theta_H)}{\sqrt{2\pi mkT} \cdot n_S^2} \cdot \frac{1}{\theta_H^2} \cdot \exp [E_B(\theta_H)/kT] \quad (5.13)$$

worin $S(\theta_H)$ durch den Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit als Funktion der

Bedeckung θ_H aus Abb.5.9 ($T_S=155$ K) ermittelt wird. Für die "defektfreie" Pt(111)-Oberfläche kann $S(\theta_H)$ im Bedeckungsbereich $0 < \theta_H < 0.8$ mittels:

$$S(\theta_H) = S_0 \cdot (1-\theta_H)^2 \cdot \exp (- 5.75 \cdot \theta_H) \quad (5.14)$$

beschrieben werden (siehe Kap.6.5, Abb.6.5).

Mittels Gl.5.11 und dem Verhalten von $E_B(\theta_H)$, welches durch die Gerade in Abb.5.11 gegeben wird, sowie einem bedeckungsunabhängigen Frequenzfaktor $K_0=4.5 \cdot 10^{-3}$ Moleküle $\cdot$ cm $^{-2}$ $\cdot$ s $^{-1}$ und einer Heizrate von 20 K/s wurden die in Abb.5.12 gezeigten thermischen Desorptionsspektren berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung ist für vier verschiedene Bedeckungen in Abb.5.12 gezeigt. Gemessene TDS-Spektren für die gleichen Bedeckungen (Adsorptionstemperatur 80 K, Heizrate 20 K/s) sind durch (x) dargestellt. Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Spektren zeigt für $\theta_H < 0.8$ eine hervorragende Übereinstimmung, sowohl was die Kurvenform, als auch den Beginn der Desorption und die Lage des Maximums betrifft. Für $\theta_H > 0.8$ kann die Haftwahrscheinlichkeit nicht mehr mit einem einfachen exponentiellen Verhalten (Gl.5.14) beschrieben werden (siehe Abb.6.5), so daß sich Abweichungen in der Kurvenform ergeben. Diese gute Übereinstimmung kann als Bestätigung der Mikroreversibilität gewertet werden. Der Frequenzfaktor K_0 wurde hier etwa 20 mal größer angenommen, als er aus den Gleichgewichtsmessungen bestimmt wurde. Dieses kann durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen werden, der beim Aufheizen der Probe mit einer Heizrate von 20 K/s zu einer Temperaturdifferenz zwischen der Mitte der Probe und der am Rand gemessenen Temperatur von etwa 15 K führt. Dieses zeigte sich auch in einer Hysterese der reflektierten He-Intensität, beobachtet beim schnellen Aufheizen und langsamen Abkühlen der Probe.

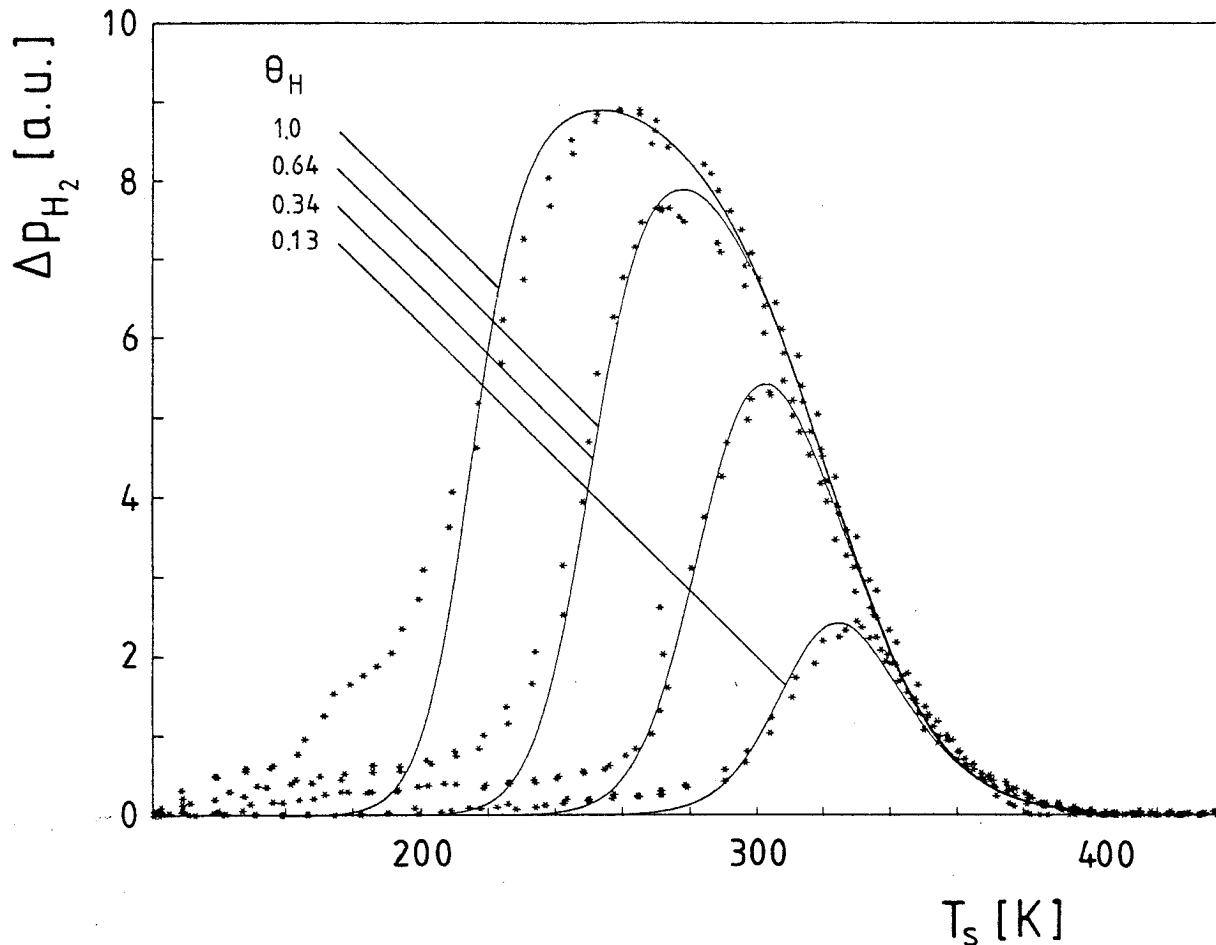


Abb.5.12: Thermische H₂-Desorptionsspektren auf der "defektfreien" Pt(111) Oberfläche für eine Adsorptionstemperatur $T_s=80$ K und eine Heizrate $\beta=20$ K/s. Die durchgezogenen Linien wurden für die entsprechende Bedeckung θ_H mittels Gl.5.11 gerechnet.

Ein Vergleich mit Literaturspektren, zeigt eine gute Übereinstimmung nur mit den Ergebnissen von Lu und Rye /4/, sowie von Steininger /60/, die ebenfalls nur einen Peak mit einem Maximum bei 330 K bzw. 280 K beobachten. Häufig werden zwei, manchmal auch drei Peaks gemessen, deren größter immer im Bereich von 270 -330 K liegt. Das Zustandekommen dieser Peaks wird mit molekularer Adsorption für $T_s < 150$ K oder repulsiver H-H Wechselwirkung im Bereich von 200-300 K begründet und kann hier nicht bestätigt werden.

Ebenso wie die Adsorption kann auch die Desorption von Wasserstoff durch Messung der spiegelnd reflektierten Intensität I/I_0 als Funktion der Oberflächentemperatur verfolgt werden. Eine solche Messung ist in Abb.5.13 dargestellt. Ausgehend von $\theta_H=1$ bei $T_S=80$ K wurde die Temperatur linear mit 0.5 K/s bis auf 500 K erhöht. Im Bereich von 80 - 180 K zeigt sich eine konstante Steigung, die dem Debye-Waller Verhalten von H/Pt(111) zugeordnet

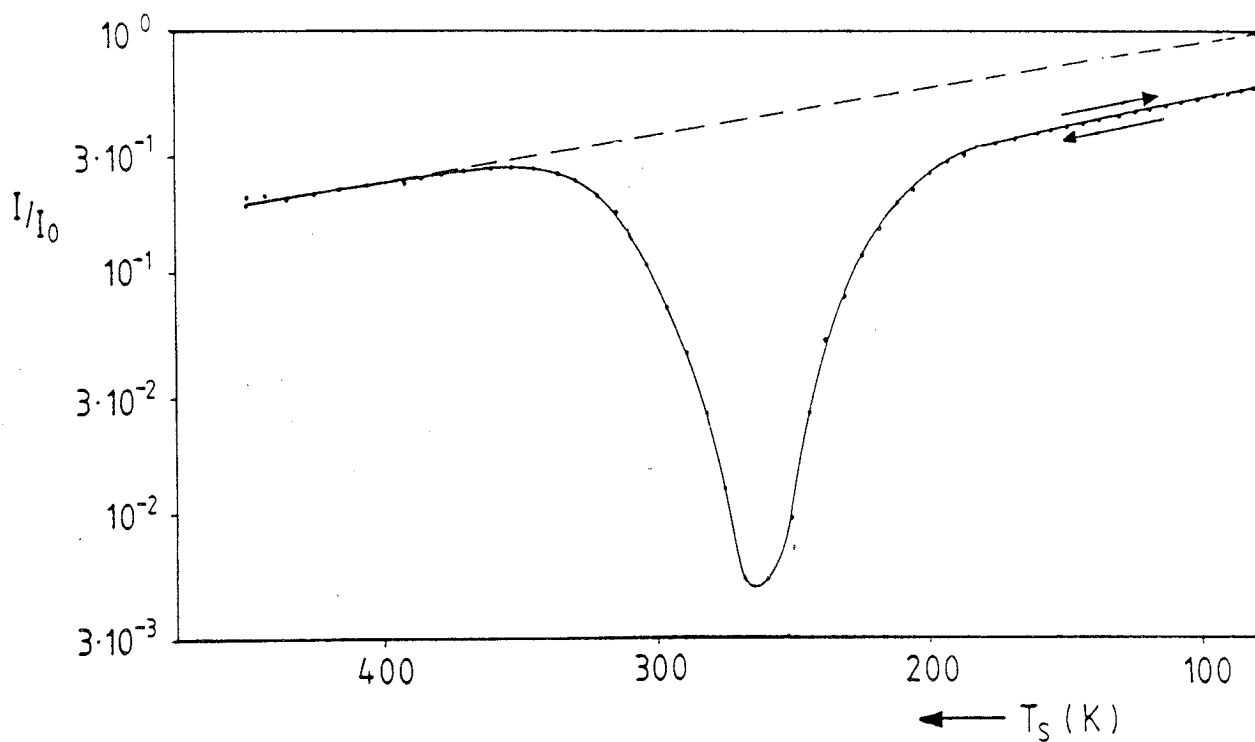


Abb.5.13: Reflektierte He-Intensität I/I_0 als Funktion der Oberflächentemperatur T_S beginnend mit einer vollständigen Wasserstoffschicht $\theta_H=1$ bei $T_S=80$ K. Die Heizrate beträgt $\beta=0.5$ K/s.

wird. Aus dieser Steigung wird mittels Gl.3.2 die Debye Temperatur θ_D für Wasserstoff zu 192 K bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert ist. Dieser Bereich kann mehrmals vollständig reversibel durchfahren werden; es findet keine Desorption statt. Bei $T_s = 180$ K setzt die Desorption ein, die in Analogie zur Adsorption in einem tiefen Minimum resultiert. Nachdem die Desorption bei $T_s = 380$ K abgeschlossen ist, wird aus dem Debye-Waller Verhalten der reinen Pt(111)-Oberfläche eine Debye-Temperatur von $\theta_D = 226$ K bestimmt. Dieser geringe Unterschied (~ 20 %) der Debye-Temperaturen von Pt(111) und H/Pt(111) ist es, der die gute Reflektivität einer kompletten Wasserstoffschicht auf der Pt(111)-Oberfläche bedingt.

Auch diese Desorptionsspektren, gemessen mit TEAS, liefern keine Hinweise für die Existenz von mehr als einem Desorptionszustand. So konnte mittels TEAS kürzlich geklärt werden, daß der von McCabe und Mitarbeitern beobachtete "150 K Zustand" mit der Desorption von Wasserstoff aus Eisschichten verknüpft ist /73/.

6. Wasserstoffadsorption und -desorption von Pt(111) mit Stufen

6.1 Einführung

Schon seit den sehr frühen Untersuchungen von H/Pt(111) ist bekannt, daß Stufen und Defekte auf Oberflächen einen Einfluß auf den Adsorptionsprozeß haben. So beobachteten schon Lu und Rye 1974 /4/ eine Erhöhung des Haftkoeffizienten um einen Faktor 20 beim Übergang von einer glatten Pt(111)-Oberfläche zu einer Gestuften. Bernasek und Somorjai /53/ bestimmten anhand der H-D Austauschreaktion eine Aktivität für die Dissoziation von H_2 an Stufen, die etwa 10^3 bis 10^4 mal so groß war wie die auf Terrassenplätzen. Eine spätere Analyse des Herleitungsverfahrens durch Wachs und Madix /5/ reduzierten die von Bernasek und Somorjai erzielte Dissoziationsaktivität von 10^4 auf 20, in guter Übereinstimmung mit Lu und Rye /4/. Weitere Untersuchungen von Christmann und Ertl /6,48/ ergaben eine Anfangshafthrscheinlichkeit von 0.34, d.h. viermal größer für H_2 auf Pt(997) als für die glatte Fläche. Auf dieser Basis wurde die Dissoziationsaktivität an Stufen als etwa 10 mal größer als an Pt(111)-Terrassen festgelegt, ein Wert der zur Zeit allgemein akzeptiert wird.

Die Wasserstoffdesorption von Pt(111) und Pt(111) mit Stufen wurde sehr häufig mittels thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht. Die Anzahl der dabei beobachteten Zustände reicht von einem einzigen um etwa 300 K über zwei Zustände bei etwa 200 K und 300 K bis zu drei Zuständen, wobei deren Zustandekommen in vielen Fällen durch Adatom-Adatom Wechselwirkung, molekulare Adsorption, Desorption des Wasserstoffs von Stufen oder von Terrassenplätzen erklärt wird. Trotz vielfältiger Untersuchungen der Wasserstoffadsorption auf Metalloberflächen und gezielter Untersuchung des Einflusses der Stufen und Defekte auf die Adsorption liegt bis heute kein geschlossenes Bild vor. Eine unterschiedliche Präparation der Oberfläche, verschiedene geringe Reststufendichten auf glatten Oberflächen sowie das Wechseln der Oberfläche, um eine andere Stufendichte zu erhalten, liefern hierfür die Begründung.

Die gezielte Herstellung und Charakterisierung von bestimmten Stufendichten auf ein und derselben Pt(111)-Oberfläche mittels TEAS sowie die Anwendung

von TEAS als Sonde für die H-Bedeckung (Kap.6.2 und 6.3) erlauben es in diesem Kapitel, den Adsorptionsprozeß und die Rolle der Stufen und Defekte detailliert zu studieren.

Die Grundlage für diese Untersuchungen bilden die Adsorptionskurven $I/I_0(\epsilon_{H_2})$ auf Pt(111) mit Stufendichten θ_d von 0.1% bis 14.1% (Kap.6.2). Den Zusammenhang zwischen H-Bedeckung und H_2 -Begasung liefert eine Modellbeschreibung der reflektierten Intensität als Funktion der Stufendichte und H-Bedeckung (Kap.6.3). Die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten S_0 von der senkrechten Energie $E_{\perp}$ (Kap.6.4) und der Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta)$ für eine Pt(111)-Oberfläche mit variierender Stufendichte (Kap.6.5) werden gemessen. Eine Reduktion der Aktivität der Stufen für die Dissoziation durch eine Vorbelegung mit CO wird in Kap.6.6 diskutiert, bevor der Einfluß der lateralen Verteilung von Defekten, d.h. ihrer mittleren Entfernung, auf den Haftkoeffizienten bestimmt wird. Die thermische Desorption von Wasserstoff auf Pt(111) steht im Mittelpunkt von Kap.6.8, wo ein Vergleich der TDS-Spektren von der defektfreien Pt(111)-Oberfläche mit denen der Pt(111)-Oberfläche mit Stufendichte θ_d , sowie Literaturergebnissen erfolgt.

6.2 Die Wasserstoffadsorption auf Pt(111) mit Stufen

Untersucht werden soll, wie sich die H-Adsorption verhält, wenn die Stufenkonzentration in der Oberfläche geändert wird. So wurden nach dem in Kap.4.2 beschriebenen Verfahren auf der Pt(111)-Oberfläche bei hohen Oberflächentemperaturen bestimmte Stufenkonzentrationen hergestellt. Nach dem schnellen Einfrieren dieser Situation auf $T_s=155$ K wurde die Oberfläche mit H_2 begast und analog zu Kap.5.2 die relative Intensität $I/I_0(\epsilon_{H_2})$ gemessen.

Die experimentelle Situation stellt sich wie folgt dar. Zum einen erfolgt Interferenz zwischen den unterschiedlichen Pt(111)-Terrassen (Kap.3.4), zum anderen zwischen den unbedeckten und wasserstoffbedeckten Teilen der Fläche (Kap.5.2). In beiden Fällen soll der Einfluß der Interferenzerscheinungen auf die Kurvenform möglichst stark reduziert werden. Um dies zu erzielen wurden die Streubedingungen so gewählt, daß während die Streuung zwischen den verschiedenen Terrassen (Höhenunterschied $h=2.27$ Å) In-Phase ($\varphi=2\pi n$) stattfindet, die Streuung zwischen unbedeckten und Wasserstoffbedeckten Teilen der Oberfläche unter $\varphi=90^\circ$ stattfindet. Alle diese Bedingungen werden von einem Helium Strahl von 16 meV bei einem Einfallswinkel von 41.5° erfüllt.

Die so für fünf verschiedene Stufendichten θ_d gemessenen Adsorptionskurven sind in Abb.6.1 dargestellt. Zur Verdeutlichung des Verhaltens wurden alle Anfangsniveaus, d.h. die Intensität $I/I_0(\theta_H=0)$ für die jeweilige Stufenkonzentration θ_d , auf Eins normiert. Im Vergleich zur Adsorptionskurve für die "defektfreie" Fläche verschieben sich die Kurven mit zunehmender Stufendichte zu kleineren Begasungen; das konstante Endniveau wird schon für eine Stufendichte von nur 1.5% etwa zehnmal früher erreicht. Für $\theta_d=14.1\%$ wird $I/I_0(\theta_H=1)$ etwa 200 mal früher erreicht. Die Stufen haben also einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Adsorption. Die Intensität $I/I_0(\epsilon_{H_2} \text{ sat})$ nimmt mit zunehmender Stufendichte θ_d ab, jedoch weniger stark als die Intensität im Minimum der Adsorptionskurven.

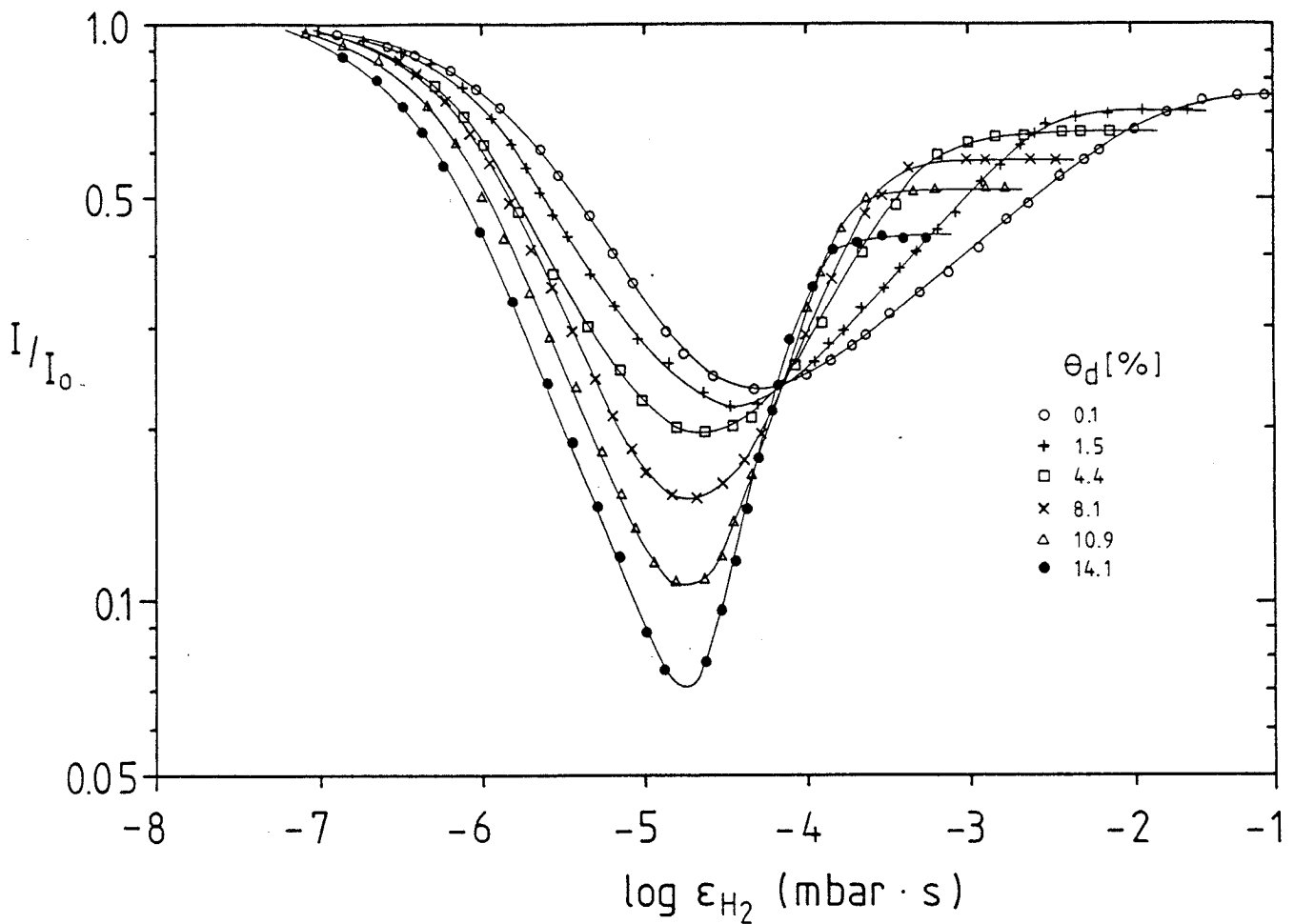


Abb.6.1: H_2 -Adsorptionskurven $I/I_0(\epsilon_{H_2})$ auf der Pt(111)-Oberfläche mit unterschiedlichen Stufendichten θ_d bei $T_s=155$ K, $E_{He}=16$ meV und $\theta_i=41.5^\circ$. Die Ausgangsreflektivität der Oberfläche mit Stufen ist auf 1 normiert.

Ebenso wie auf der "defektfreien" Oberfläche stellt sich das Problem der Bedeckungsbestimmung. In diesem speziellen Fall wird die Beschreibung der Intensität als Funktion der Wasserstoffbedeckung zusätzlich kompliziert durch einen bedeckungsabhängigen diffusen Streuquerschnitt der Stufen in Kombination mit der Beschreibung der Reflektivität für die "defektfreie" Fläche aus Kap 5.3. Im folgenden Abschnitt wird ein Modell diskutiert, welches die Bedeckungsbestimmung ermöglicht.

6.3 Modellbeschreibung $I/I_0(\theta_H)$

Das im folgenden zu entwickelnde Modell soll die Reflektivität einer Pt(111)-Oberfläche mit Stufendichten θ_d als Funktion der Bedeckung θ_H beschreiben. Es liegt nahe, dazu zum einen den in Kap.4.2 gemachten Ansatz für die unbedeckte Oberfläche (Gl.4.1) als Funktion der Stufendichte als auch die in Kapitel 5.3 entwickelte Beschreibung der Intensität $I/I_0(\theta_H)$ der defektfreien Oberfläche als Funktion der H-Bedeckung zu verwenden. Die Breite eines diffusen Streuquerschnitts einer Stufe B_0 für $\theta_H=0$ ist aus Kap.4.2 bekannt. Eine mit einer vollständigen Wasserstoffschicht bedeckte Oberfläche streut die He-Intensität in gleicher Weise wie die unbedeckte Oberfläche, mit einer etwas geringeren Reflektivität. In der Anwesenheit von Stufen auf der Oberfläche und $\theta_H=1$ wird also auch hier der beobachtete Intensitätsverlust gegenüber der H-bedeckten "defektfreien" Fläche durch die diffuse Streuung an Stufen verursacht. Die Abnahme der Reflektivität ist jedoch größer als für $\theta_H=0$, d.h. eine mit Wasserstoff besetzte Stufe hat für $\theta_H=1$ einen vergrößerten diffusen Streuquerschnitt. Für $\theta_H=1$ ist der Intensitätsverlust proportional zur Stufendichte. Aus Messungen ergibt sich für diese Situation eine vergrößerte Breite des Streuquerschnitts an einer Stufe, die mit: $B_1 = 1.28 \cdot B_0$ beschrieben werden kann. Die einfachste Annahme zur Beschreibung von B als Funktion der Wasserstoffbedeckung θ_H geht von einem linearen Verhalten aus, welches durch B_0 für $\theta_H=0$ und B_1 für $\theta_H=1$ gegeben wird:

$$B = B_0 \cdot (1 + 0.28 \cdot \theta_H) \quad (6.1)$$

Es zeigt sich aber, daß diese einfache lineare Beziehung im Bereich der Minima der Adsorptionskurven nicht zutreffen kann, da hier die Intensitätsabnahme nicht linear mit der Stufendichte θ_d geht. Um dieses Verhalten zu erfassen, spalten wir die Bedeckung in eine Bedeckung an Stufen θ_S und eine Bedeckung auf den Terrassen θ_T auf. Unter der Annahme, daß θ_T im Minimum der Adsorptionskurve jeweils ~ 0.5 ist, welches aus der Analogie mit der "defektfreien" Fläche gerechtfertigt erscheint, läßt sich aus dem Intensitätsverhältnis im Minimum ein weiteres $B^*(\theta_T=0.5)$ berechnen. Es ergibt sich:

$$B^* = 1.42 B_0 \quad (6.2)$$

B_0 , B^* , B_1 erlauben nun eine Beschreibung der Intensität an drei Stellen; $\theta_H=0$, d.h. der Pt(111)-Oberfläche mit Stufendichte θ_d , für $\theta_T=0.5$, d.h. im Minimum der Adsorptionskurven und $\theta_H=1$, der Reflektivität des Endniveaus. Der Einfachheit halber wird nun folgendes Modell entworfen. Das Verhalten von $B(\theta_T)$ wird als linear angenommen, mit der Steigung die, sich aus $B(\theta_T=0.5)=B^*$ und $B(\theta_H=1)=B_1$ ergibt. Unter der Annahme, daß zuerst die Bindungsplätze an Stufen besetzt werden, da die Bindungsenergie von H-Atomen an Stufen etwa 3 Kcal/Mol größer ist, d.h. zunächst $\theta_S=1$ wird, bevor θ_T größer Null wird, und damit eine Besetzung der Terrassen einsetzt, wird für $0<\theta_S<1$ ebenfalls ein lineares Verhalten für $B(\theta_S)$ eingesetzt. Abb.6.2 veranschaulicht die nun entstandene Situation für eine Stufendichte θ_d . Für $\theta_S=1$ und $\theta_T=0$ wird die maximale Breite des Streuquerschnittes erreicht, er beträgt 18 Å. Diese Größe erscheint realistisch, wenn z.B. Schatteneffekte für die Streuung an einer mit H-Atomen besetzten Stufe betrachtet werden. Zu dem kann sich die Polarisierbarkeit eines Stufenatoms für den Fall, in dem nur die Stufen mit Wasserstoff besetzt sind, stark erhöhen. Dieses legt die

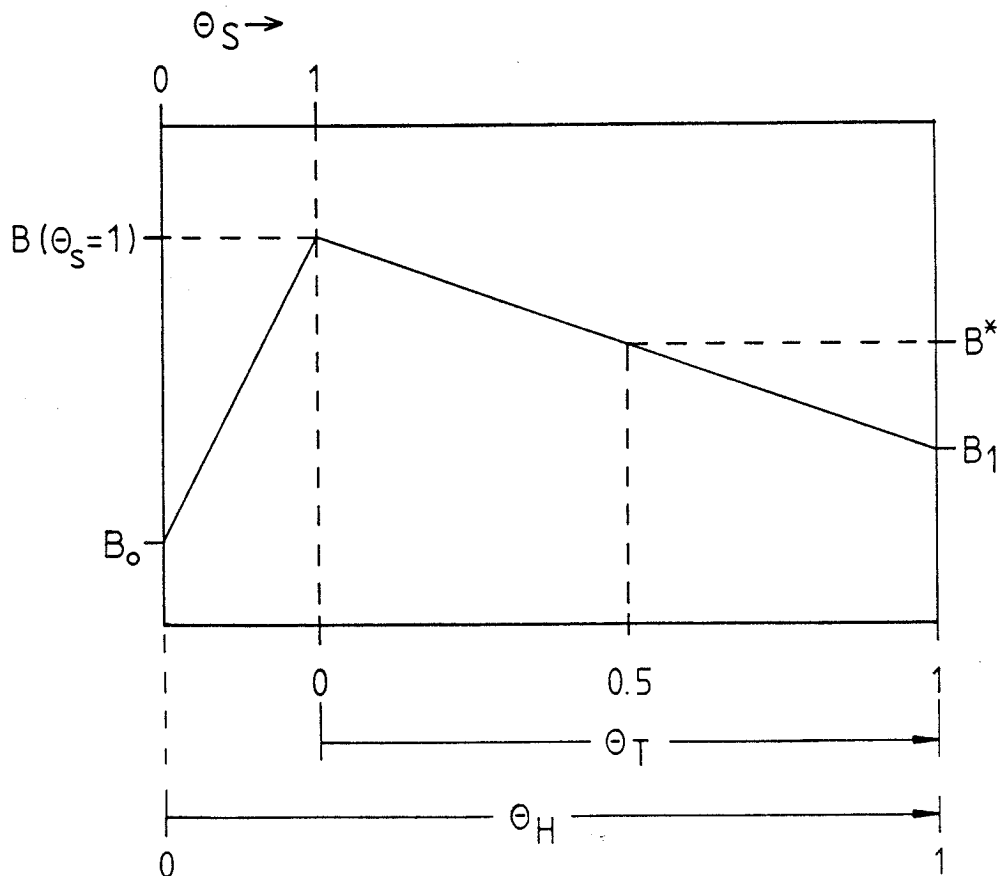


Abb.6.2: Verlauf der Breite B des diffusen Streuquerschnittes an einer Stufe, als Funktion der H-Bedeckung θ_H ; die entsprechende H-Bedeckung an Stufen und Terrassen sind mit θ_S bzw. θ_T gekennzeichnet.

Besetzung eines Stufenatoms mit zwei H-Atomen nahe. Auf Grund dieser Vermutung wird θ_S durch $\theta_H/n \cdot \theta_d$ mit $n=1$ bzw. 2 ersetzt, und später genau bestimmt. Das Verhalten von $B(\theta_H)$ kann nun geschrieben werden als:

$$B(\theta_H) = B_0(1 + 0.56 \theta_S) \text{ für } 0 < \theta_H < n \cdot \theta_d \text{ und } \theta_T = 0 \quad (6.3)$$

$$B(\theta_H) = B_0(1.56 - 0.28 \theta_T) \text{ für } 0 < \theta_T < 1 \text{ und } \theta_H > n \cdot \theta_d \quad (6.4)$$

Nachdem nun der Verlauf des Streuquerschnittes als Funktion der H-Bedeckung angenähert wurde, kann das in Kap.4.3 entwickelte Modell zur Beschreibung der reflektierten Intensität als Funktion der Stufendichte θ_d herangezogen werden. Dabei ergab sich für die Streuamplitude A_0 der ungestörten Fläche bei einer bestimmten Stufendichte θ_d und $\theta_H=0$:

$$A_0 = 1 - \frac{4}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{B_0}{a} + \frac{4}{3} \cdot \frac{B_0^2}{a^2} \quad (6.5)$$

mit B_0 = Breite des diffusen Streuquerschnittes einer unbedeckten Stufe und a = Seitenlänge der Stufensechsecke. Wird B bedeckungsabhängig, so kann die Streuamplitude, normiert auf A_0 , geschrieben werden als:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1 - \frac{4}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{B}{a} + \frac{4}{3} \cdot \frac{B^2}{a^2}}{1 - \frac{4}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{B_0}{a} + \frac{4}{3} \cdot \frac{B_0^2}{a^2}} \quad (6.6)$$

mit dem in Gl.6.3 und Gl.6.4 angegebenem linearen Verhalten für $B(\theta_H)$. Damit beschreibt Gl.6.6 die ungestörte Fläche als Funktion von $B(\theta_H)$ und einer bestimmten Stufenkonzentration, die sich aus der Seitenlänge a ergibt. Wird diese ungestörte Fläche mit H_2 begast, liegt es nahe, der reflektierten Intensität $I/I_0(\epsilon_{H_2})$ das gleiche Verhalten wie der "defektfreien Oberfläche (Gl.5.4) zuzuordnen. Damit ergibt sich:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{1 - \frac{4}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{B}{a} + \frac{4}{3} \cdot \frac{B^2}{a^2}}{1 - \frac{4}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{B_0}{a} + \frac{4}{3} \cdot \frac{B_0^2}{a^2}} \right)^2 \cdot \left(\frac{A_A}{A_0} + \frac{A_S}{A_0} \cdot e^{(W_S - W_A)} \cdot e^{i\varphi} \right)^2 \quad (6.7)$$

worin A_S und A_A die bereits bekannten Streuamplituden der unbedeckten und H-bedeckten Oberflächen sind. Dabei gilt: $A_A, A_S = 1$ für $n \cdot \theta_H < n \cdot \theta_d$.

Der in Gl.6.7 angegebene Modellansatz enthält nun noch eine unbestimmte Größe n , d.h. die Anzahl der Wasserstoffatome, die ein Stufenatom besetzen. Diese wurde mittels eines einfachen Experiments ermittelt.

Zunächst wird auf der "defektfreien" Oberfläche eine Stufendichte von $\theta_d = 0.14$ hergestellt, die dann mit H_2 begast wird, bis eine Intensitätsabnahme von $(1 - I/I_0) = 0.3$ erreicht ist. Ein TDS Spektrum liefert dann die entsprechende Bedeckung θ_H . Ein Vergleich zwischen gemessener und mittels Gl.6.7 berechneter Bedeckung für $I/I_0 = 0.7$ zeigt, daß zur Konsistenz $n=2$ benötigt wird, d.h. $\theta_S = \theta_H / 2 \cdot \theta_d$ ist. Eine weitere direkte Bestätigung erfolgt durch den Vergleich mit der "defektfreien" Oberfläche. Die H_2 -Begasung bis $I/I_0 = 0.7$ liefert ein TDS-Spektrum, dessen Fläche nur halb so groß ist, wie das der Oberfläche mit 14 % Stufendichte. Diese Messungen wurden für $I/I_0 = 0.7$ und 0.5 durchgeführt, d.h. H-Bedeckungen kleiner θ_d und zeigten jeweils, daß $n=2$ ist. In völliger Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen wurde von Christmann und Mitarbeiter /48/ aus Messungen der Austrittsarbeitsänderung geschlossen, daß ein Stufenatom mit zwei Wasserstoffatomen besetzt sein muss.

Die Ergebnisse des Modells sind in Abb.6.3 für die in Abb.6.1 gezeigten Adsorptionskurven aufgetragen. Die Beschreibung der reflektierten Intensität $I/I_0(\theta_H)$ für bestimmte Stufendichten θ_d mit einem Modell aus zwei Parametern erlaubt die korrekte Wiedergabe der Anfangsintensität, hier auf 1 normiert, der Intensitäten im Minimum und im Endniveau für unterschiedliche Stufendichten von $0.001 < \theta_d < 0.15$. Eine unabhängige Bestätigung der Bedeckungsskala erfolgte durch thermische Desorptionsmessungen. Es konnten dabei keine signifikanten Abweichungen von der Modellbeschreibung festgestellt werden.

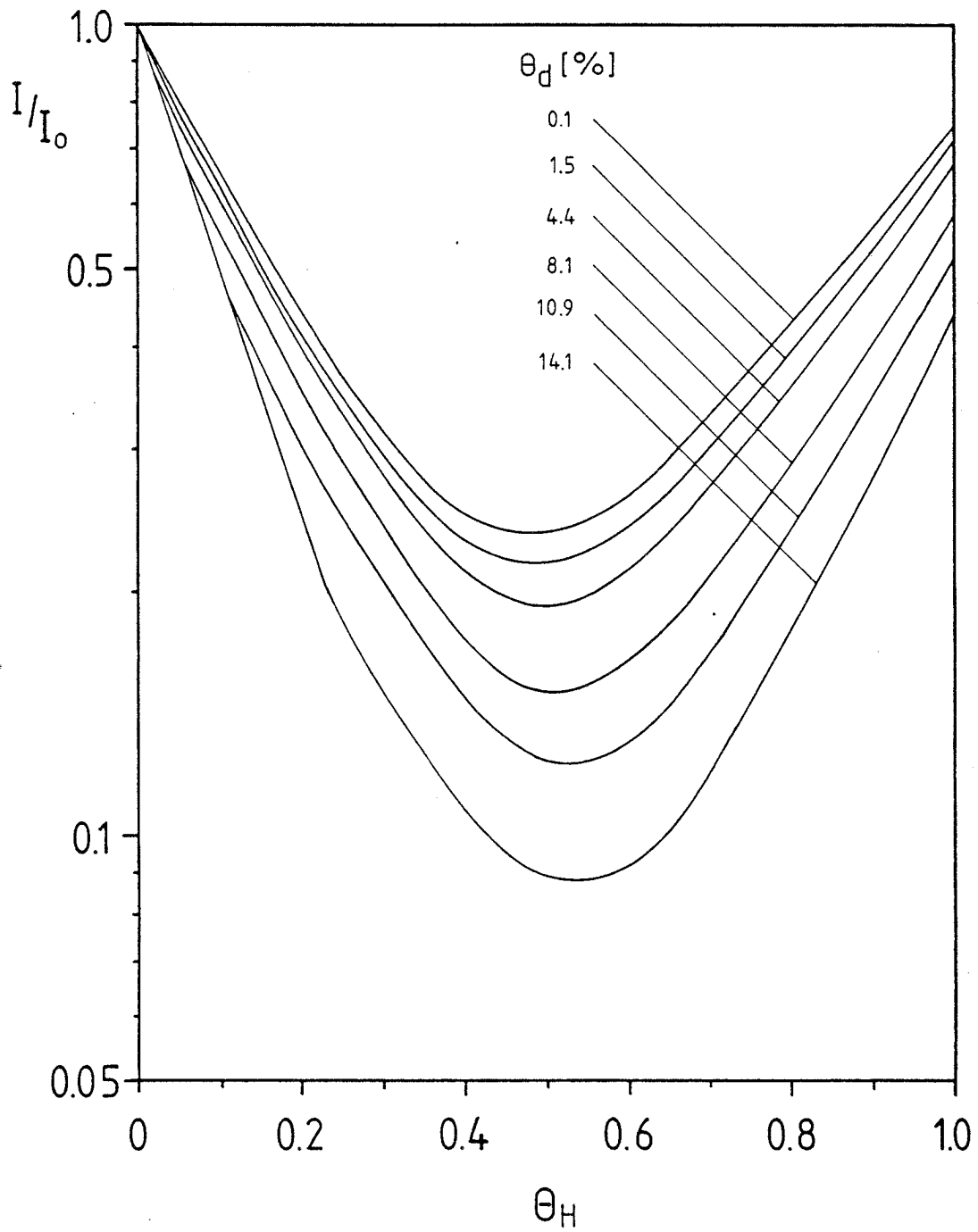


Abb.6.3: Ergebnis der Modellrechnung $I/I_0(\theta_H)$ für Pt(111) mit unterschiedlichen Stufendichten θ_d

6.4 Die Energieabhängigkeit der Adsorption

Wie bereits in Kap.5.4 demonstriert, wurde für die defektfreie Pt(111) Oberfläche die Energieabhängigkeit des Haftkoeffizienten für H zu $S \approx E_{\perp}^2$ bestimmt, wie es auch für die glatte Ni(111) Oberfläche beobachtet wurde. Die Stufen auf der Ni(997) Oberfläche und die Ni(110) Fläche zeigen hingegen keine Änderung der Haftwahrscheinlichkeit mit $E_{\perp}$.

Dieses führte zu einer Messung der Energieabhängigkeit der H-Adsorption auf der Pt(111) Oberfläche mit Stufen. Bei einer Oberflächentemperatur wurde eine Stufendichte von 15 % hergestellt, die nach dem Abkühlen auf $T_S = 80$ K mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Helium im Verhältnis von 1 : 1000 begast wurde. Nach dem in Kap.5.4 beschriebenen Verfahren konnte dann der relative Haftkoeffizient als Funktion von $E_{\perp}$ gemessen werden. Das für zwei verschiedene Energien bestimmte Verhältnis S^*/S_{3D-Gas}^* ist in Abb.6.4 aufgetragen. Es zeigt sich ein Verhalten, das drastisch von dem der "defektfreien" Oberfläche ($E_{\perp}^{1.9}$, gestrichelt) abweicht und als konstant angesehen werden kann. Die Haftwahrscheinlichkeit erscheint unabhängig von $E_{\perp}$ und ist somit in guter Übereinstimmung mit dem für Ni(997) /68/ und Ni(110) /66/ beobachteten Verhalten.

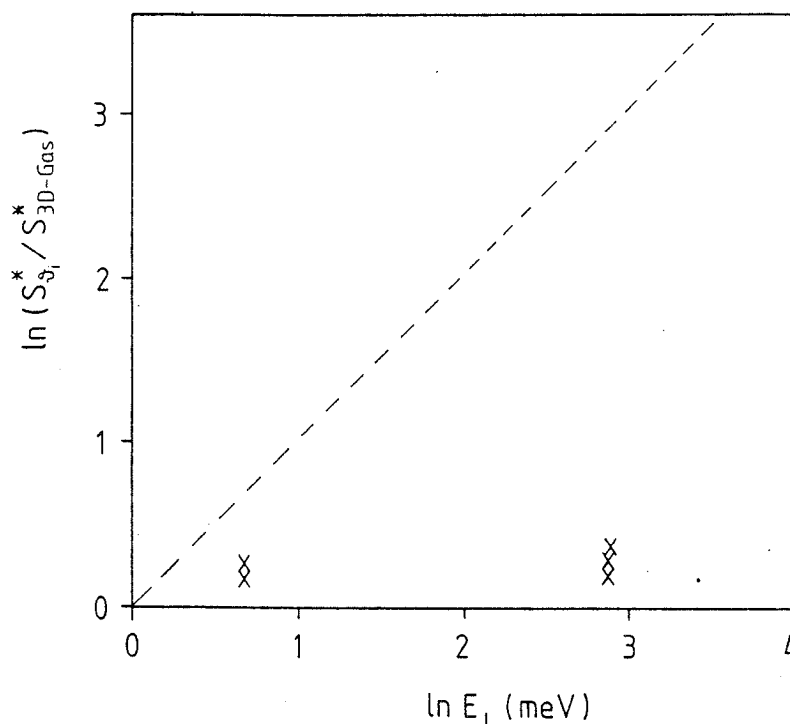


Abb.6.4: Relativer Haftkoeffizient $S_{\theta_1}^*/S_{3D-Gas}^*$ als Funktion der senkrechten Energiekomponente $E_{\perp}$, für eine Pt(111)-Oberfläche mit Stufendichte $\theta_d = 0.15$ und $T_S = 80$ K; gestrichelt der Verlauf der $E_{\perp}^{1.9}$ -Abhängigkeit aus Abb.:5.8.

6.5 Die Haftwahrscheinlichkeit von H auf Pt(111) mit Stufen

Nachdem der Zusammenhang zwischen der H-Bedeckung und der H_2 -Begasung bekannt ist, wird in Abb.6.5 die Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)$, dividiert durch die Wahrscheinlichkeit $(1-\theta_H)^2$ für ein H_2 -Molekül zwei freie Plätze auf der Oberfläche zu finden, aufgetragen. Bei dieser Auftragung ist ein Langmuir-verhalten durch $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2 = \text{konstant}$ gekennzeichnet. Aufgetragen sind die Adsorptionskurven aus Abb.6.1 für $0.01 < \theta_d < 0.14$ und $T_s=155$ K, wobei die unterste Kurve den Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit für die "defekt-freie" Fläche aus Abb.5.9 beschreibt. Jede Kurve besteht aus zwei Zweigen,

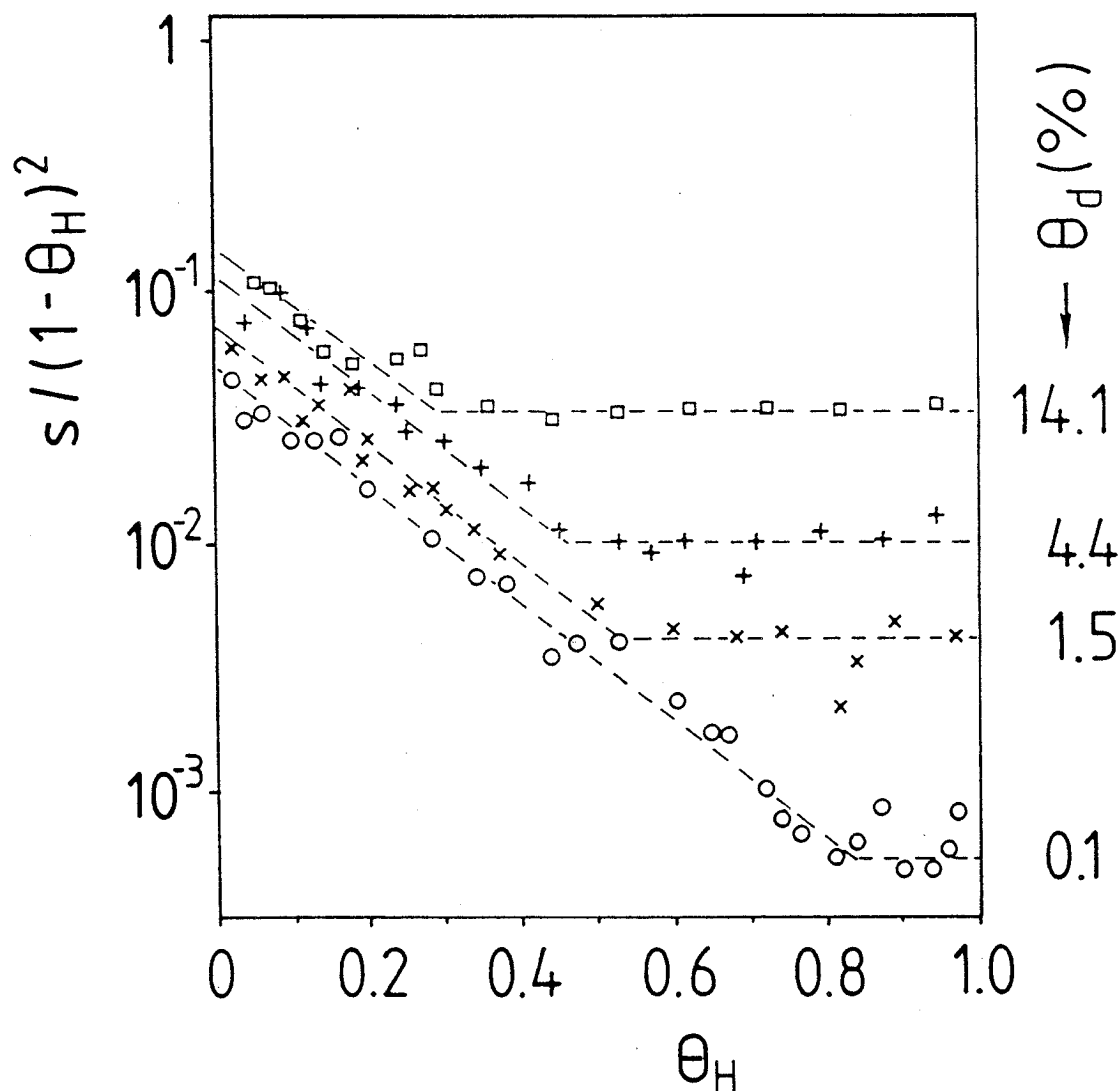


Abb.6.5: Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$ für H/Pt(111) mit unterschiedlichen Stufendichten θ_d bei $T_s=155$ K.

einem exponentiell abfallenden für kleine Bedeckungen und einem konstanten Langmuirteil für große Bedeckungen. Der Einfluß einer größeren Stufendichte zeigt sich drastisch bei großen Belegungen. Die Haftwahrscheinlichkeit des Langmuirteils steigt für eine Stufendichte $\theta_d=0.14$ um zwei Größenordnungen gegenüber der "defektfreien" Oberfläche an, wobei sich der Bedeckungsbereich, in dem Langmuirverhalten vorliegt, auf $0.3 < \theta_H < 1$ ausweitet. Dieses demonstriert deutlich den Einfluß der Stufen auf die Haftwahrscheinlichkeit. Eine Auftragung der Haftwahrscheinlichkeit in diesem Langmuirbereich S_L zeigt eine Proportionalität zwischen S_L und der Stufendichte θ_d und ist in Abb.6.6 dargestellt. Es ergibt sich eine Gerade, die den Nullpunkt schneidet. Die Haftwahrscheinlichkeit des Langmuirbereichs ist Null für eine ideale Oberfläche, d.h. $\theta_d=0$. Die Haftwahrscheinlichkeit S_L für die "defektfreie" Oberfläche zeigt ein Langmuirverhalten nur für $0.8 < \theta_H < 1$ mit $S_L \approx 5 \cdot 10^{-4}$.

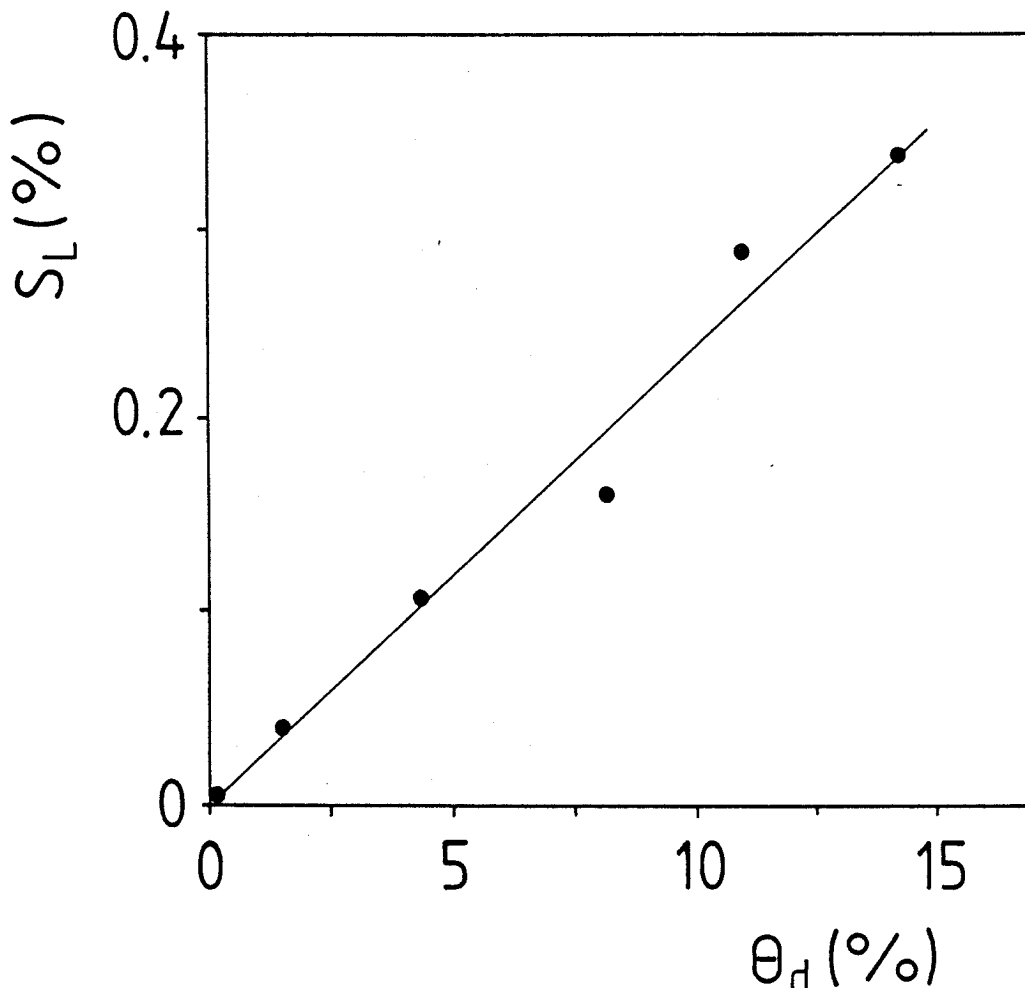


Abb.6.6: Haftwahrscheinlichkeit S_L des Langmuirteils $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2 = \text{konstant}$ aus Abb.:6.5 vs. Stufendichte θ_d bei $T_s=155$ K

Im Bereich der kleinen Bedeckungen liegt ein exponentiell abnehmendes Verhalten der Haftwahrscheinlichkeit vor. Auch hier spielt die Stufendichte noch eine Rolle; für $\theta_d=0.14$ ist $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$ etwa dreimal so groß wie für die fast perfekte Pt(111)-Oberfläche. Die dominierende Rolle dieses Bereichs für $\theta_d=0.001$ nimmt mit zunehmendem θ_d ab.

Das Verhalten der Haftwahrscheinlichkeit führt zu einem Vorschlag für ein Adsorptionsmodell (Abb.6.7), in welchem die Adsorption entlang zweier Kanäle verläuft, und die Dissoziation in jedem Fall ausschließlich an Stufen stattfindet.

Kanal II: Moleküle die, in einem schmalen Bereich (gepunktet) um die Stufen auftreten adsorbieren. Sie werden unmittelbar an den Stufen dissoziiert, falls zwei freie Adsorptionsplätze vorhanden sind. Da die H-Bedeckung an den Stufen nun größer als auf den Terrassen ist, führt der Konzentrationsgradient zwischen den Terrassen und Stufen zur Diffusion der H-Atome auf die Terrassen, solange es freie Bindungsplätze gibt. Dieser Kanal entspricht dem Langmuir Verhalten.

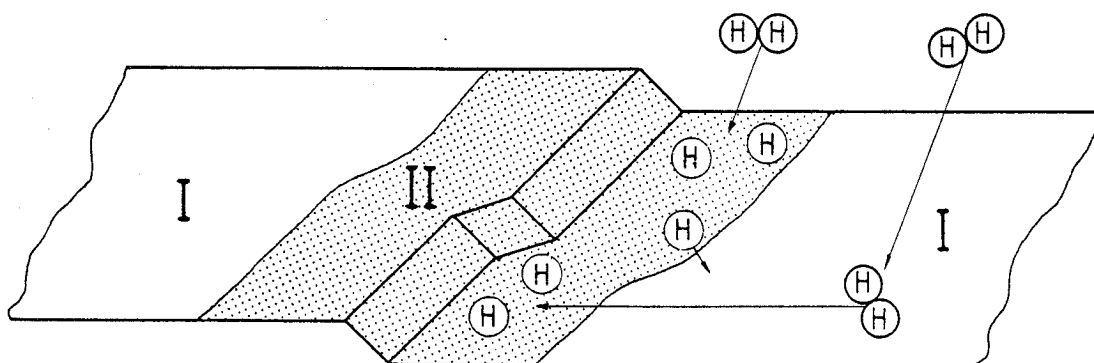


Abb.6.7: Schematische Darstellung des Adsorptionsmodells.

Kanal I : H_2 -Moleküle, die auf einer Terrasse auftreffen, werden in einen hochmobilen, molekularen Vorläuferzustand H_2^* eingefangen, der eine endliche Verweilzeit besitzt. Das eingefangene Molekül kann durch Diffusion eine Stufe erreichen und dort dissoziieren; erreicht es innerhalb der Verweilzeit keine Stufe, wird es desorbieren.

In diesem Adsorptionsmodell kann die Wahrscheinlichkeit, daß ein eingefangenes Molekül eine Stufe erreicht und dissoziiert, auf vier Arten beeinflusst werden.

1. Eine Erhöhung der H-Bedeckung auf den Terrassen führt wahrscheinlich zu einer Erniedrigung der Bindung der H_2^* -Moleküle (z.B. linear mit θ_H) und dadurch zu einer exponentiellen Verkürzung der Verweilzeit. Dies kann die exponentielle Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit $S/(1-\theta_H)^2$ von θ_H bei $T_s=155$ K erklären /81/.

2. Eine Erniedrigung der Oberflächentemperatur führt zu einer Verlängerung der Verweilzeit auf der Oberfläche, womit sich die Wahrscheinlichkeit, eine Dissoziationsquelle zu erreichen, erhöht. Erreichen alle H_2^* eine Stufe, und ändert sich weder der Einfangquerschnitt noch die Dissoziationswahrscheinlichkeit, bleibt die Haftwahrscheinlichkeit konstant, solange eine zunehmende Bedeckung nicht zu einer Reduktion der Lebensdauer führt. Dieses erklärt das in Abb.5.9 gezeigte Verhalten $S(\theta_H)=0.07$ für $T_s=80$ K und $0 < \theta_H < 0.6$.

3. Eine Erhöhung der Stufen- bzw. Defektdichte, d.h. der Dissoziationsquellen, führt zu einer Verkleinerung der Entfernung bis zum Erreichen einer Dissoziationsquelle. Bei genügend hoher Dichte der Dissoziationsquellen wird sich auch bei einer höheren Oberflächentemperatur bis zu einem bestimmtem θ_H eine konstante Haftwahrscheinlichkeit zeigen, da alle H_2^* -Moleküle eine Stufe erreichen. Dieses Verhalten zeigt sich für die Wasserstoffadsorption auf Pt(111) mit Leerstellen und wird in Kap.6.7 diskutiert.

4. Eine weitere Möglichkeit die Dissoziationsaktivität der Stufen zu beeinflussen, stellt ihre Dekoration mit CO dar. Dieses Experiment wird im nächsten Abschnitt demonstriert.

6.6 Dekoration der Stufen mit Kohlenmonoxid

Nachdem im letzten Abschnitt der Einfluß der Stufen auf die Haftwahrscheinlichkeit demonstriert wurde, wird nun die Aktivität der Stufen für die Dissoziation verändert. Dieses wurde mit der Adsorption von geringen Mengen Kohlenmonoxid bei $T_S=180$ K versucht. Bei dieser Temperatur sind die CO-Moleküle sehr beweglich, wie von Poelsema und Mitarbeitern /37/ gezeigt wurde, und besetzen ihre bevorzugten Bindungsplätze an Stufen. Zunächst wurde dieses Verfahren auf die "defektfreie" Oberfläche angewandt. Hier konnte eine Reduktion des Anfangshaftkoeffizienten um 30 % erreicht werden. Eine vollständige Blockade war nicht möglich. Dabei stellte sich die Frage, ob sich die Dissoziationswahrscheinlichkeit der Stufen nur um 30 % geändert hat oder diese Resthaftwahrscheinlichkeit durch andere Effekte verursacht wird. Es entstand der Verdacht, das geringe Kontaminationen, welche bei Oberflächentemperaturen, die zur Ausheilung erforderlich sind, entlang von Versetzungen oder Korngrenzen an die Oberfläche segregieren, für diesen Effekt verantwortlich sind. Sie verhindern die Besetzung der Stufen mit CO. Eine einfache Abschätzung der für die Erklärung dieses Effektes benötigten Stufendichte und der beobachteten Resthaftwahrscheinlichkeit von etwa 10^{-3} zeigt, daß eine Stufendichte von 10^{-4} , die auf die intrinsische Dichte von Kristallfehlern ($\approx 10^{-8}$) z.B. Schraubenversetzungen zurückgeführt werden kann, ausreicht um eine entscheidend höhere Reduktion der Haftwahrscheinlichkeit durch CO zu verhindern.

Als Ausweg aus dieser Situation bietet sich an die Oberfläche durch Ionenbeschuß bei niedriger Oberflächentemperatur, die eine Segregation der Verunreinigungen verhindert, zu reinigen und dann auf die Adsorptionstemperatur

$T_s=155$ K abzukühlen. Die Ausgangsfläche stellt nun eine Oberfläche mit etwa 15 % Stufen dar, welche dann mit geringen Mengen CO vorbelegt wurde. Mit diesem Verfahren, konnte die Anfangshaftwahrscheinlichkeit $S_0=0.15$ für eine Fläche mit Stufen um einen Faktor 15 reduziert werden. Damit war die Resthaftwahrscheinlichkeit einer Fläche mit Stufen fünfmal kleiner als die der "defektfreien" Fläche. Diese entscheidende Reduzierung der Aktivität der Stufen für die Dissoziation durch Vorbelegung mit CO zeigt, daß auch für kleine H-Bedeckungen die Stufen die entscheidende Rolle für den Adsorptionsprozeß spielen.

6.7 Adsorption auf Pt(111) mit einzelnen Leerstellen

Soll der Einfluß der lateralen Verteilung der Defekte auf die Adsorption untersucht werden, so bietet sich die in Kap.4.2 beschriebene Methode an. Bei $T_S = 80$ K werden mittels Ar-Ionen Beschuß einzelne, unbewegliche Leerstellen in der Pt(111) Oberfläche erzeugt, welche eine statistische Verteilung haben. In dieser Ausgangssituation wird die Oberfläche mit H_2 begast und die relative Intensität $I/I_0(\epsilon_{H_2})$ gemessen. Zur Bestimmung der Bedeckung θ_H wird Gl.5.4 benutzt. Dieses ist in guter Näherung nur möglich für sehr kleine Defektdichten (θ_L), bei denen die Abnahme der Reflektivität der Oberfläche klein ist. Auf Grund dieses sehr einfachen Ansatzes ist auch eine Bedeckungsbestimmung für $\theta_H < 0.1$ nicht sinnvoll. Für größere Bedeckungen ist der Fehler vernachlässigbar.

Abb.6.8 zeigt das Ergebnis eines solchen Experiments. Aufgetragen ist die Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)$ einer Oberfläche mit $\theta_L = 0.027$ Monodefekten, bestimmt mittels Gl.3.11 bei $T_S = 80$ K. Für $\theta_H < 0.3$ zeigt sich ein konstantes

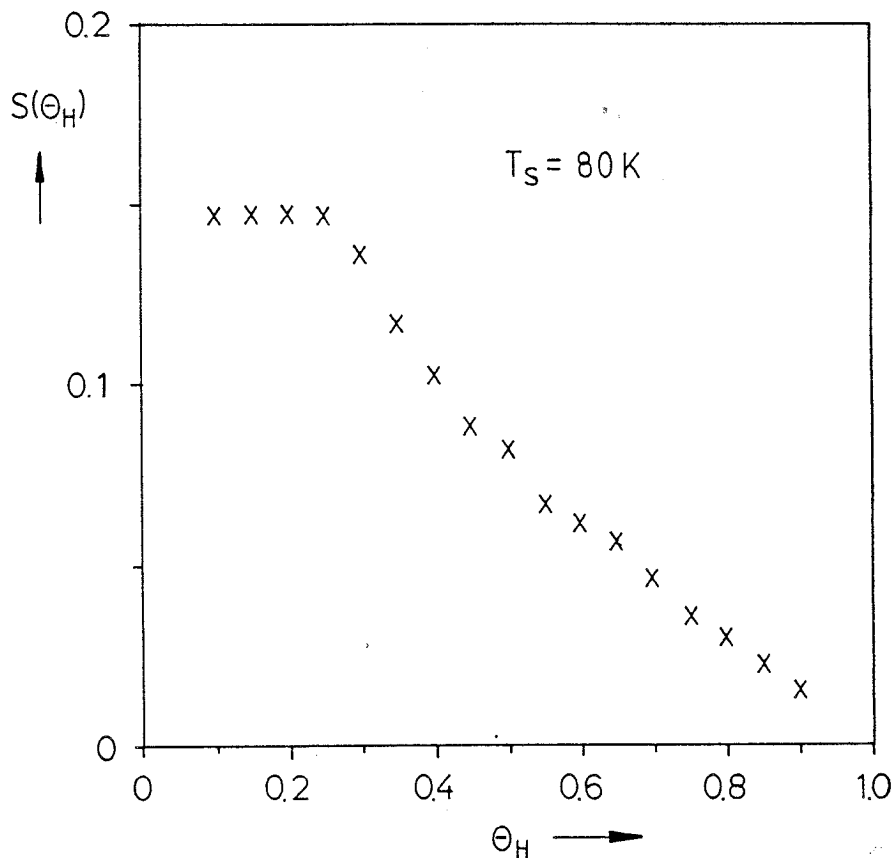


Abb.6.8: Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)$ für eine Pt(111)-Oberfläche mit 2.7 % Monoleerstellen bei $T_S = 80$ K.

Verhalten mit $S(\theta_H)=0.145$. Damit ist $S(\theta_H)$ für 2.7 % Monoleerstellen etwa gleich groß wie die Anfangshaftwahrscheinlichkeit einer Fläche mit 14.1 % Stufen. Da im Falle der Monoleerstellen ihre mittlere Entfernung kleiner ist als die der Stufen, zeigt dies, daß die Verteilung der Stufen respektive der Leerstellen eine wichtige Rolle spielt. Je kleiner die Entfernung der Dissoziationszentren, desto länger ist die Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)$ konstant.

Auffallend ist die Ähnlichkeit in der Kurvenform mit der in Abb.5.9 gezeigten Kurve für $S(\theta_H)|_{T_S=25\text{ K}}$. Dort wurde das konstante Verhalten von $S(\theta_H)$ der langen Verweilzeit τ in einem Vorläuferzustand und damit dem vollzähligen Erreichen einer Dissoziationsquelle, der in diesen Zustand eingefangenen H_2 -Moleküle zugeordnet.

Bei der Anwesenheit von Monoleerstellen ($\theta_L=0.027$) wird auch bei $T_S=80\text{ K}$ der gleiche Effekt durch eine im Mittel kürzere Entfernung, die ein eingefangenes Molekül zurücklegen muss, um eine Leerstelle zu erreichen hervorgerufen. Ein konstantes Verhalten von $S(\theta_H)$ für $\theta_H<0.3$ bedeutet demnach, daß alle einmal eingefangenen H_2 -Moleküle eine Dissoziationsquelle erreichen können. Bereits für $\theta_H>0.3$ wird die Verweilzeit des Vorläuferzustandes durch die Zunahme der Bedeckung θ_H verkürzt, und die Wahrscheinlichkeit eine Dissoziationsquelle zu erreichen, nimmt drastisch ab. Das gleiche Verhalten wird auch für $\theta_H>0.6$ in Abb.5.9 beobachtet. Es zeigt sich, daß für kleine θ_H , d.h. Bereich I, die Verweilzeit auf der Oberfläche und der Transport zu einer Dissoziationsquelle durch T_S , θ_H und die laterale Verteilung der Stufen bestimmt wird. Sie verursachen das exponentiell abnehmende Verhalten von $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$.

Die Untersuchung der H_2 -Desorption von der Pt(111)-Oberfläche mit variierenden Stufendichten θ_d führt über die Anwendung der Mikroreversibilität zu einem Konsistenztest. Die Adsorptionskanäle sollten sich in analoger Form in der Desorption wiederfinden.

6.8 Thermische Desorption von H/Pt(111) mit Stufen

Bisher wurde in dieser Arbeit nur die Adsorption von Wasserstoff auf der Pt(111) Oberfläche mit Stufen und Leerstellen untersucht. Dabei wurde der Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$ in zwei verschiedene Bereiche unterteilt, einen exponentiell abfallenden für kleine θ_H und einen konstanten Langmuirteil für große θ_H . Hieraus wurde die Existenz von zwei Adsorptionskanälen abgeleitet:

Kanal I : Auftreffen der H_2 -Moleküle auf Terrassen, Einfang in einen mobilen, molekularen Vorläuferzustand mit endlicher Verweilzeit τ , die die Wahrscheinlichkeit eine Dissoziationsquelle zu erreichen, begrenzt.

Kanal II: Direktes Auftreffen in einem stufennahen Bereich mit anschließender Dissoziation an der Stufe.

In beiden Kanälen findet die Dissoziation ausschließlich an Stufen statt. Ein Konzentrationsgradient führt zur Diffusion der H-Atome von den Stufen auf die Terrassen.

Die Anwendung des detaillierten Gleichgewichtes hat zur Folge, daß es für den Fall zweier Adsorptionskanäle auch zwei Desorptionskanäle geben muß. Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurden thermische Desorptionsspektren aufgenommen, nachdem die Pt(111)-Oberfläche mit einer Stufendichte θ_d bei $T_s=80$ K mit H_2 begast worden war. Diese TDS Spektren dienten zwei Zielen: Zunächst wurde anhand ihrer Ergebnisse für $\theta_H(\epsilon_{H_2})$ das in Kap.6.3 angegebene Modell auf seine Gültigkeit untersucht, und außerdem sollte die Konsistenz mit dem oben angegebenen Adsorptionsmodell überprüft werden.

In Abb.6.9 sind TDS-Spektren gezeigt, die für eine Pt(111)-Oberfläche mit 15 % Stufenatomen gemessen wurden. Die Adsorptionstemperatur betrug $T_s=80$ K und die Heizrate 20 K/s. Deutlich getrennt sind drei Peaks β_1 , β_2 und β_3 zu erkennen. Mit zunehmender Bedeckung θ_H wird zunächst β_3 , dann β_2 und zum Schluß erst β_1 aufgefüllt.

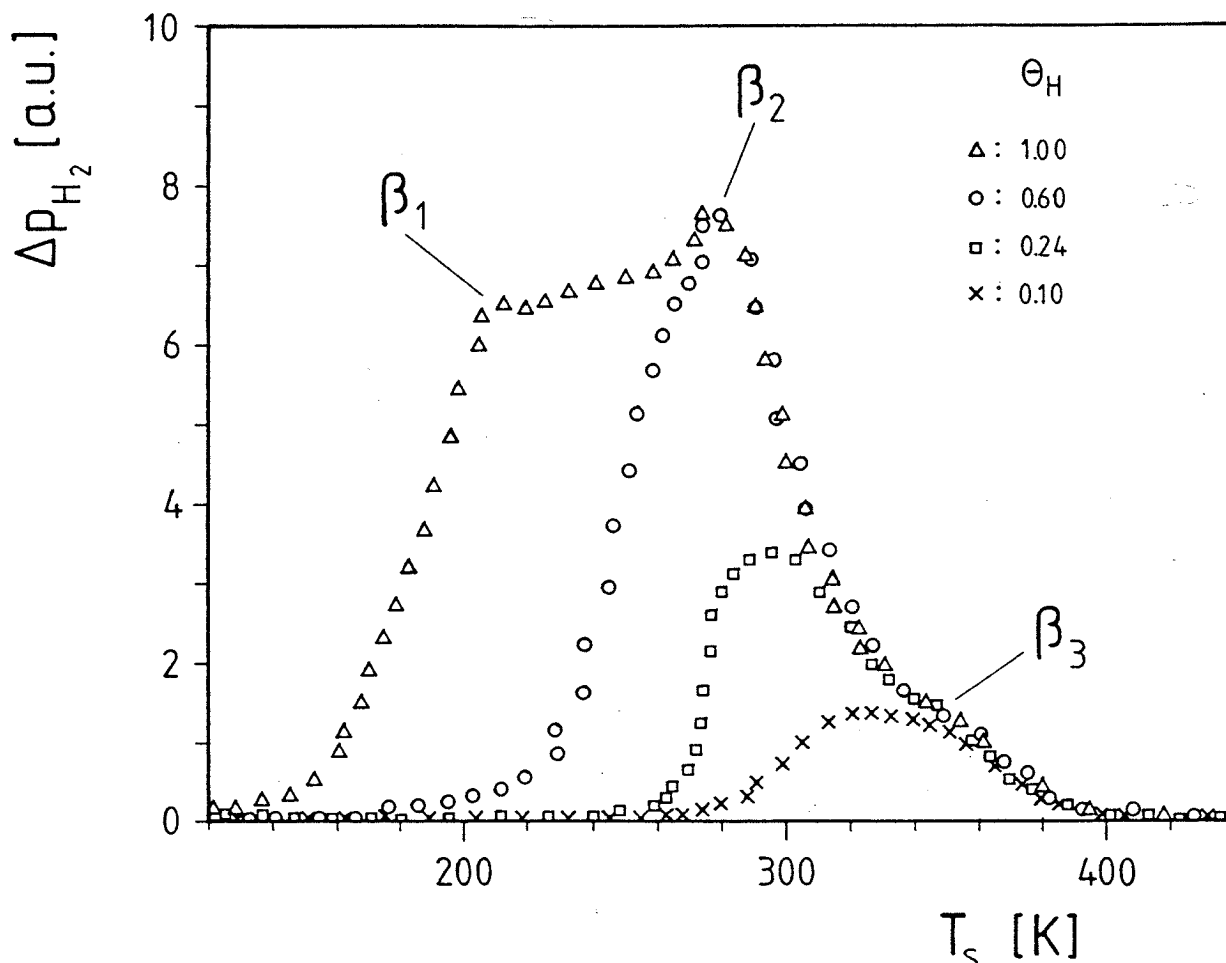


Abb.6.9: Thermische H₂-Desorptionsspektren von Pt(111) mit Stufendichte $\theta_d = 0.15$ und den angegebenen H-Bedeckungen θ_H . Die Adsorptionstemperatur war $T_s = 80$ K, die Heizrate $\beta = 20$ K/s.

Bei einem Vergleich dieser Spektren mit denen der "defektfreien" Oberfläche (Abb.5.12) erwartet man einen Peak bei höheren Temperaturen, der dem Bindungszustand an den Stufen (3 Kcal/Mol größere Bindungsenergie /21/) hat, entspricht. Dieser Zustand kann mit dem β_3 -Zustand identifiziert werden. Das Entstehen des β_1 Zustandes bei niedrigen Oberflächentemperaturen ist jedoch zunächst überraschend. Er kann nicht direkt durch die Anwesenheit von Stufen auf der Oberfläche erklärt werden. Bei einer Betrachtung der Beschreibung der Desorptionsrate mittels Gl.5.11 stellt eine mögliche Erklärung die Erhöhung des Frequenzfaktors $K(\theta_H)$ mit zunehmender Stufendichte dar. Betrach

tet man den Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$ in Abb.6.5, so zeigt sich für die "defektfreie" Pt(111) Fläche praktisch nur der Bereich I. Dieses resultiert in einem einzelnen Desorptionszustand β_2 (Abb.5.12). Erhöht man die Stufendichte θ_d wird für große Bedeckungen θ_H der Langmuirteil (Bereich II) immer wichtiger. Die Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$ nimmt proportional mit θ_d zu. Das kann das Zustandekommen des β_1 Peaks für große Bedeckungen erklären. Die Erhöhung des Frequenzfaktors der Desorption durch Erhöhung der Stufendichte bewirkt aber auch eine Erhöhung der Desorptionsrate für niedrigere Temperaturen. Eine solche Verschiebung des gesamten Spektrums um etwa 20 K wird durch den Vergleich von zwei Spektren für $\theta_H=1$ der defektfreien und der Oberfläche mit 15 % Stufen in Abb.6.10 gezeigt. Die

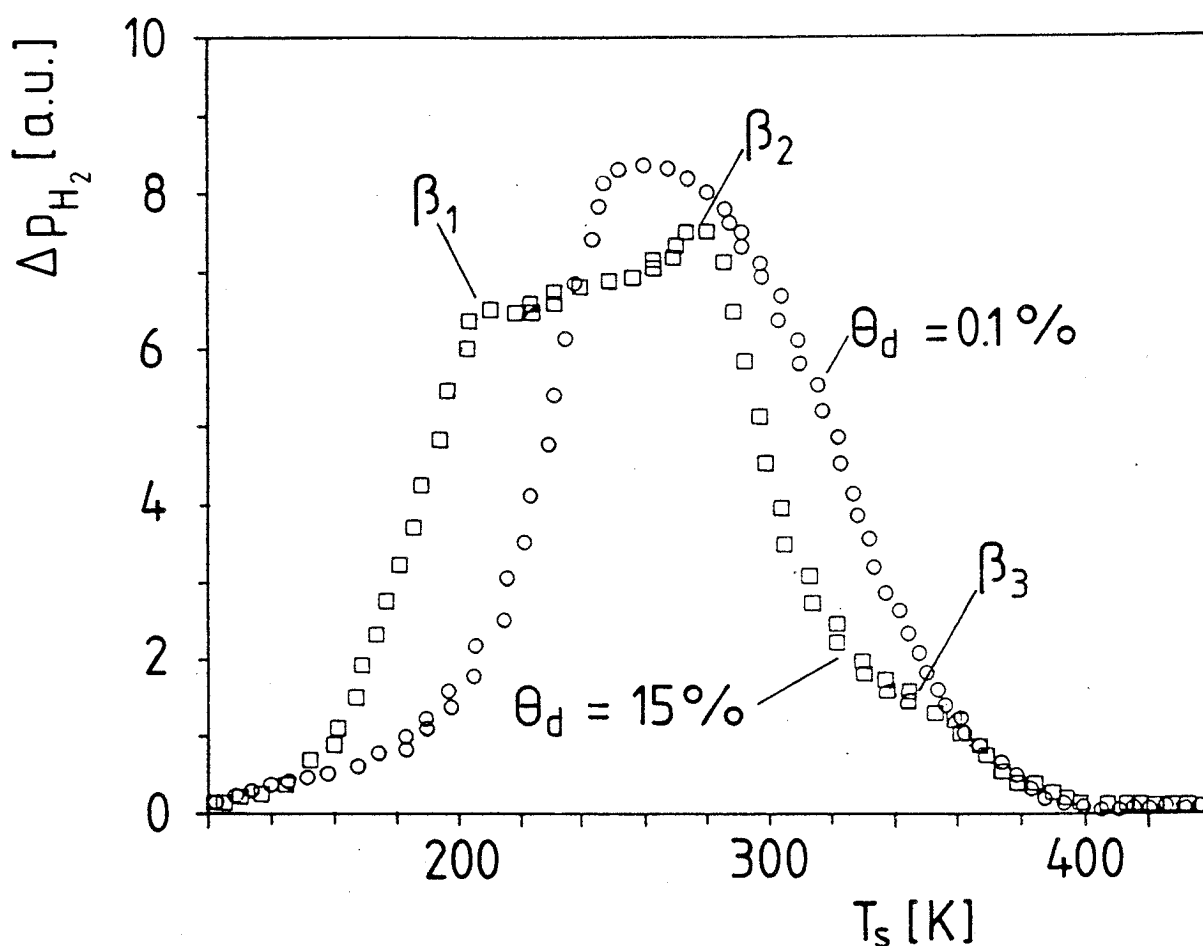


Abb.6.10: Vergleich der TDS-Spektren für $\theta_H=1$ von der "defektfreien" (o) Pt(111)-Oberfläche und Pt(111) mit Stufendichte $\theta_d=0.15$ ($\square$) (Spektren aus Abb.:5.12 und Abb.:6.9)

Existenz dieses β_1 -Peaks bestätigt damit das vorgeschlagene Adsorptionsmodell, bestehend aus zwei Kanälen, und zeigt gleichzeitig, daß die Interpretation von TDS-Spektren ausschließlich in Termen von Bindungsenergie nicht gerechtfertigt ist.

Ein Vergleich der in Abb.6.9 gezeigten TDS-Spektren mit Literaturergebnissen ergibt eine recht gute Übereinstimmung der Spektren für Stufendichten von $\theta_d=0.015$ mit vielen auf Pt(111) gemessenen Spektren. Ein Vergleich der von Christmann und Mitarbeiter für H/Pt(111) gemessenen mit einem für diese Arbeit auf einer Pt(111)-Oberfläche mit $n_d=0.015$ erzielten Spektrum liefert sowohl in der Lage als auch in der Form der Zustände ein gute Übereinstimmung. Auch von ihnen wird eine Verschiebung des TDS-Spektrums zu niedrigeren Temperaturen für eine gesputterte Oberfläche im Vergleich zu einer glatten Pt(111)-Oberfläche gemessen. Aus dem Vergleich mit TDS-Spektren für die "defektfreie" Pt(111)-Oberfläche ($n_d=0.001$) zeigt sich jedoch, daß weder die repulsive Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung, wie von Christmann und Mitarbeiter /6,48/ behauptet, noch ein molekularer Adsorptionszustand, wie McCabe und Mitarbeiter /58/ ihn beschreiben, das Zustandekommen dieses Peaks β_1 erklären kann.

7. Laterale Verteilung von Koadsorbiertem H und CO auf Pt(111)

7.1 Einführung

Die laterale Verteilung von koadsorbierten Species ist wichtig für die Kinetik vieler chemischer Reaktionen. Direkte Informationen erhält man hauptsächlich mit LEED /82/, sie können aber auch, wie es kürzlich gezeigt wurde, mit TEAS /19/ erhalten werden. Im speziellen Fall von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Pt(111) profitiert man bei einer Untersuchung mittels TEAS von zwei Eigenschaften. Zum ersten besitzt ein adsorbiertes CO-Molekül einen diffusen Streuquerschnitt von $123 \text{ \AA}^2$ für eine He-Energie $E_{\text{He}}=63 \text{ meV}$ und einen Einfallswinkel $\theta_i=40^\circ$, und die Reflektivität einer mit CO-bedeckten Oberfläche ($\theta_{\text{CO}} > 0.17$) ist auf Grund inelastischer Streuung kleiner 10^{-2} (siehe Abb.3.4); es ist also ein fast perfekter diffuser Streuer. Zum zweiten liefert eine vollständige Wasserstoffschicht ($\theta_{\text{H}}=1$) auf Pt(111) eine gut reflektierende Oberfläche, wie in Kapitel 5 gezeigt wurde. Diese Eigenschaften sind es, die die detaillierte Beschreibung der lateralen Verteilung mittels TEAS ermöglichen.

7.2 Laterale Verteilung im Temperaturbereich von 80 - 180 K

Zur Untersuchung ihrer Verteilung wird zunächst bei einer Oberflächentemperatur von 180 K eine CO-Bedeckung von $\theta_{CO}=0.18$ adsorbiert. Auf der Oberfläche bildet sich eine statistische Verteilung der CO-Molekülen aus (siehe Kap.3.3), deren diffuse Streuung zu einer Abnahme der gespiegelten Intensität I/I_0 auf $I/I_0(\theta_{CO}=0.18) = 0.009$ führt. Diese Situation stellt das Ausgangsniveau für Kurve A in Abb.7.1 dar, die das Verhalten $I/I_0(\epsilon_{H_2})$ bis zur Sättigung für $T_s=180$ K zeigt.

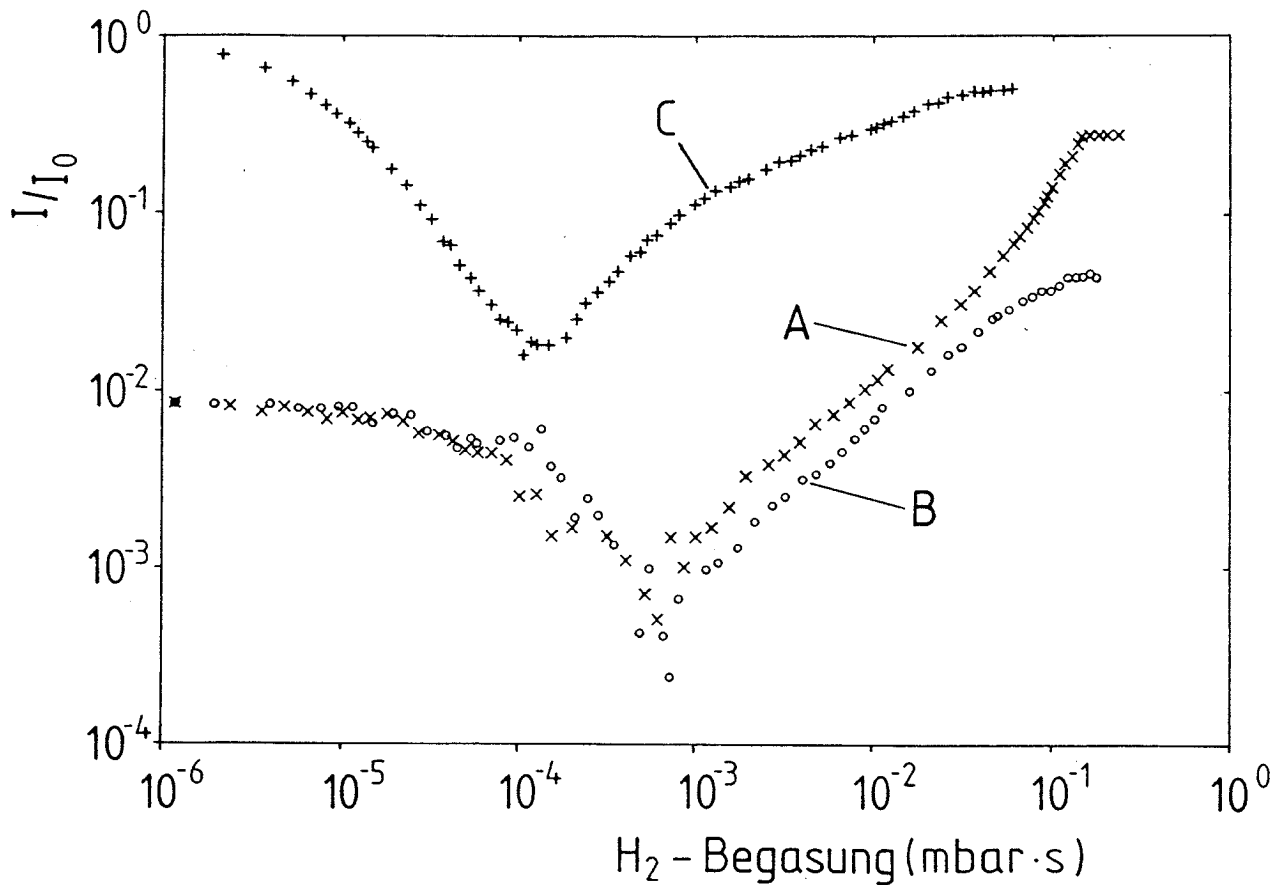


Abb.7.1: Adsorptionskurven $I/I_0(\epsilon_{H_2})$ für die "defektfreie" Pt(111) Oberfläche mit $E_{He}=63$ meV und $\theta_i=45^\circ$ bei $T_s=180$ K (A) und $T_s=80$ K (B) nach Vorbelegung der Oberfläche mit CO ($\theta_{CO}=0.18$). Kurve C stellt den Verlauf einer Wasserstoff adsorptionskurve für $T_s=180$ K ohne CO-Vorbelegung dar.

Unter der Annahme, daß sich der diffuse Streuquerschnitt Σ_{CO} durch die Anwesenheit von H-Atomen nicht ändert, welches später bewiesen wird, und die CO-Verteilung unverändert bleibt, würde man nun eine Adsorptionskurve erwarten, wie sie als Kurve C für H/Pt(111) ohne CO-Vorbelegung gezeigt ist, allerdings verschoben auf ein Anfangsniveau von $I/I_0=0.009$. Für $E_{He}=63$ meV, $\theta_i=40^\circ$ und $T_s=180$ K beträgt die Reflektivität einer Wasserstoffschicht $I/I_0(\theta_H=1)$ etwa 0.5, so daß man bei einer Ausgangsintensität von 0.009 ein Endniveau von 0.0045 erwarten würde. Kurve A zeigt jedoch ein drastisch anderes Verhalten. Betrachtet werden soll hier zunächst nur die Endintensität der Kurven. Die Intensität $I/I_0(\theta_{CO}=0.18, \epsilon_{H_2}^{sat})$ beträgt 0.28 und ist damit 66 mal größer als erwartet. Da in diesem Temperaturbereich keine Desorption beobachtet wird, welches mittels TEAS und TDS kontrolliert wurde, heißt das: Der Überlappingsgrad der Streuquerschnitte der adsorbierten CO Moleküle hat sich stark erhöht auf Grund der Ausbildung von CO-Inseln mit einer höheren lokalen Dichte θ_{CO}^i . Damit steigt der Anteil der mit H-bedeckten Fläche, die zur Streuung in die gespiegelte Richtung beiträgt. Dieses ist schematisch in Abb.7.2 dargestellt.

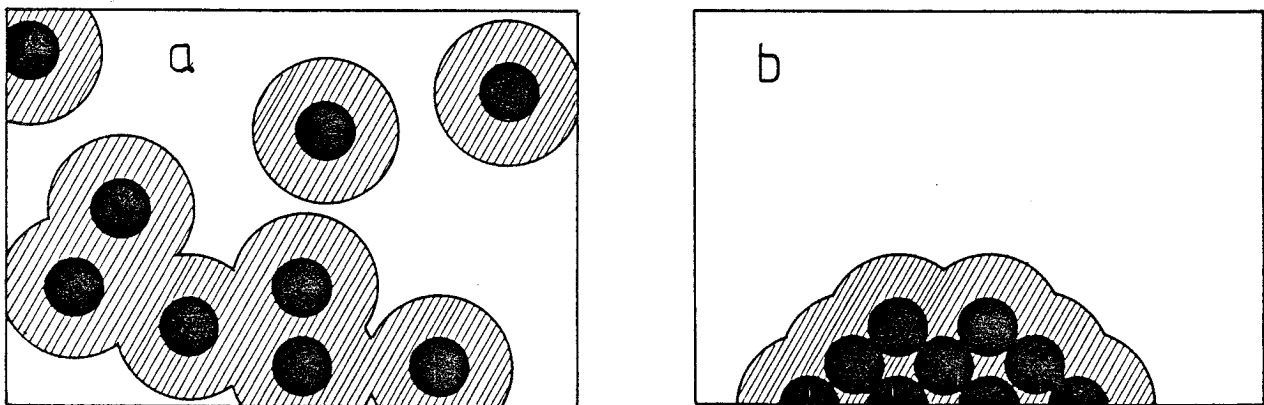


Abb.7.2: Schematische Darstellung von (a) statistisch verteilten CO-Molekülen und (b) CO-Inseln mit c(4x2)-Struktur.

Der Grund für diese Inselbildung ist in der ausschließlich repulsiven Wechselwirkung der beteiligten Species zu suchen. Die stärkere Abstoßung zwischen H-CO als zwischen H-H und CO-CO führt zu einer Kompression der CO-Moleküle zu Inseln.

Die Untersuchung der Inselgröße und Dichte bei $T_s = 180$ K führt zu einer Auftragung von:

$$\left. \frac{I/I_0(\theta_{CO})}{I/I_0(\theta_{CO}=0)} \right|_{\epsilon_{H_2}^{sat}} \quad (7.1)$$

als Funktion der CO Vorbelegung in Abb.7.3 (o). Betrachtet man nun große

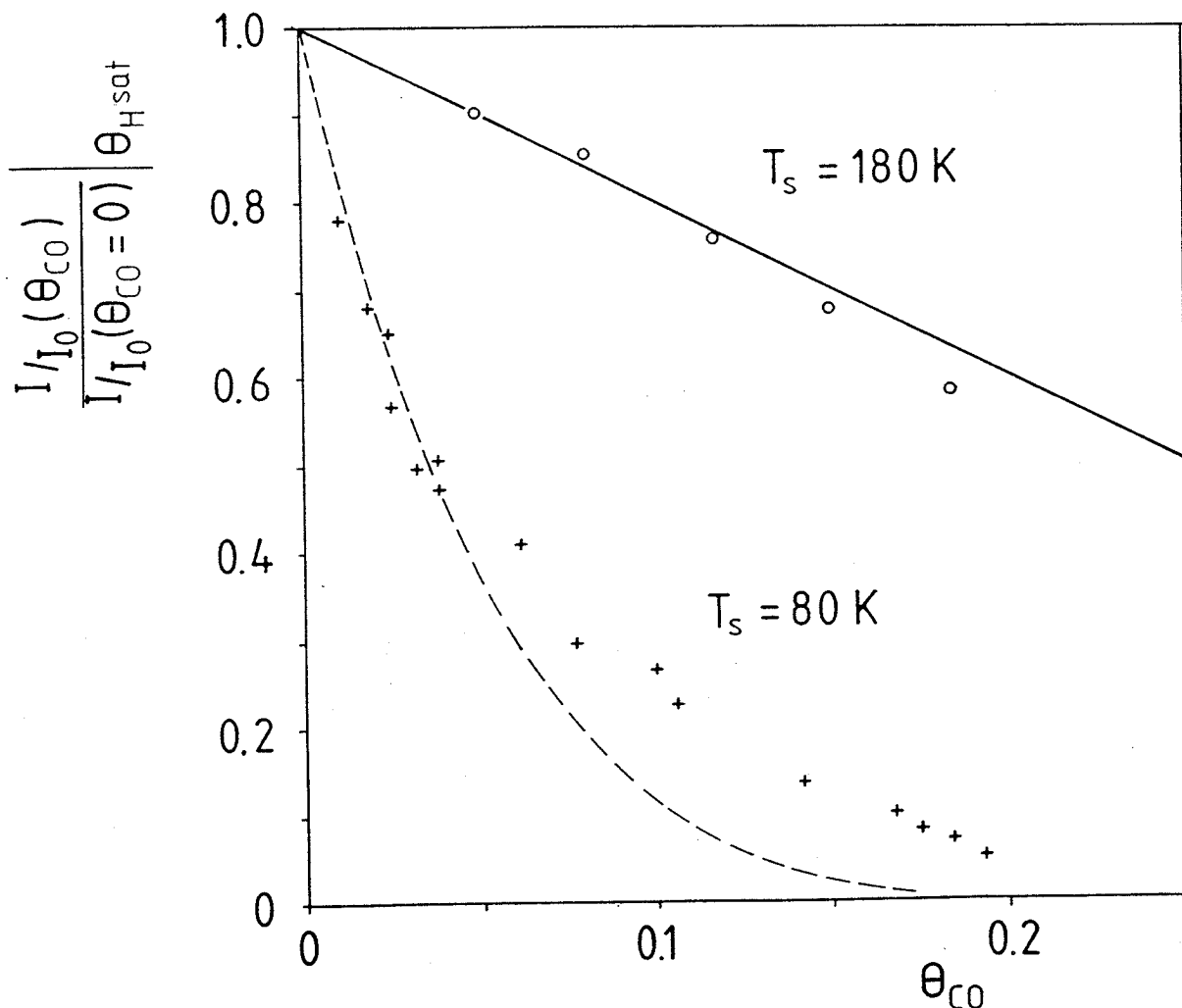


Abb.7.3: He-Reflektivität der gesättigten H/CO Adsicht auf Pt(111) (aus Abb.7.1) als Funktion der CO-Vorbelegung, normiert mit $I/I_0(\epsilon_{H_2}^{sat}, \theta_{CO}=0)$ bei der entsprechenden Temperatur T_s . Ebenfalls aufgetragen ist der erwartete Verlauf für große CO-Inseln (—) und ein CO-Gittergas (- -)

Inseln, so daß Randeffekte vernachlässigt werden können, muß die Reflektivität proportional zu der mit H-bedeckten Fläche sein, da die Reflektivität der CO-Inseln vernachlässigbar ist. In diesem Fall sollten sich die Messwerte in Abb.7.3 mittels:

$$\frac{I/I_o(\theta_{CO})}{I/I_o(\theta_{CO}=0)} \Big|_{\epsilon_{H_2}^{sat}} = 1 - \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^i} \quad (7.2)$$

beschreiben lassen, wobei θ_{CO}^i die lokale Dichte der CO-Inseln bezeichnet. Gl.7.2 liefert mit $\theta_{CO}^i = 0.5$ die in Abb.7.3 eingezeichnete Gerade. Die Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Modell ist gut für $\theta_{CO} < 0.12$. Für höhere CO-Bedeckungen treten Abweichungen auf, die mit der zunehmenden Bedeutung von Randeffekten, die in Gl.7.2 vernachlässigt wurden, zusammenhängt.

Die Bestätigung der Ausbildung von großen Inseln, mit einer Dichte $\theta_{CO}^i = 0.5$ erfolgt mit LEED. Hierzu wurde die Oberfläche mit $\theta_{CO}=0.08$ bedeckt und anschließend bis zur Sättigung mit H_2 begast. Eine deutliche $c(4 \times 2)$ Struktur, die typischerweise nur für eine CO-Bedeckung von $\theta_{CO}=0.5$ beobachtet wird /60/, zeigt Abb.7.4. Auf der Oberfläche sind Bereiche entstanden, die eine

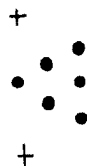


Abb.7.4: LEED Bild der $c(4 \times 2)$ Struktur, wie es nach H_2 -Sättigungsbelegung der Pt(111)-Oberfläche mit einer CO-Vorbelegung von $\theta_{CO}=0.08$ bei $T_s=180$ K aufgenommen wurde.

lokale CO-Dichte von $\theta_{CO}^i=0.5$ aufweisen. Sowohl die Linearität der Kurve in Abb.7.3 als auch die Beobachtung einer LEED $c(4 \times 2)$ Struktur für $\theta_{CO}=0.08$ bestätigen somit die Ausbildung von großen Inseln bei $T_s=180$ K. Der maximale Bedeckungsgrad von $\theta_{CO}=0.58$ auf Pt(111) wird nicht erreicht.

Im folgenden wird der Einfluß der Oberflächentemperatur, d.h. der CO-Beweglichkeit auf die Inselbildung untersucht. Für $T_s < 160$ K werden die CO-Moleküle auf Pt(111) unbeweglich /37/, so daß das gleiche Experiment wie oben für $T_s=80$ K durchgeführt wurde (Abb.7.1 Kurve B). Bei gleicher CO-Vorbelegung $\theta_{CO}=0.18$ zeigt sich eine deutlich geringere Reflektivität $I/I_0(\epsilon_{H_2}^{sat})$ bei $T_s=80$ K im Vergleich zu $T_s=180$ K. Die gemessene Reflektivität ist jedoch immer noch einen Faktor 6 größer als man für eine unveränderte CO-Verteilung erwartet und 3 mal größer als die Ausgangsintensität. Es findet also auch hier Inselbildung statt; die Ausbildung von großen Inseln wird jedoch unterdrückt. Weitergehende Informationen erhält man wieder aus der Auftragung in Abb.7.3 (x). Zusätzlich wurde die Intensität $I/I_0(\theta_{CO}, \epsilon_{H_2}^{sat})$, mit der Gitter-Gas Gleichung berechnet unter Berücksichtigung, daß die Besetzung von nächsten Nachbarplätzen verboten ist, eingezeichnet. Aus der guten Übereinstimmung der Meßwerte mit dieser Kurve für $\theta_{CO} < 0.04$ lassen sich zwei Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Verteilung der CO-Moleküle hat sich durch die Anwesenheit der H-Atome nicht verändert. Der Verlust an Beweglichkeit für $T_s=80$ K verhindert die Ausbildung von CO-Inseln.
2. Der diffuse Streuquerschnitt eines CO-Moleküls wird durch die Anwesenheit der H-Atome nicht nennenswert beeinflußt.

Für CO-Bedeckungen $\theta_{CO} > 0.04$ zeigen sich deutliche Abweichungen zu höherer Reflektivität, d.h. erhöhtem Überlappungsgrad der Wirkungsquerschnitte. Einen ähnlichen Kurvenverlauf im Vergleich zur Gitter-Gas Kurve erhält man, wie in Kap.4 gezeigt, für das Zerstäuben einer Oberfläche mit Ionen bei tiefen Temperaturen, wo eine begrenzte Mobilität bei hohen Defektdichten die Abweichungen erklärt. Für $T_s=80$ K und große CO-Vorbelegungen kann der gleiche Effekt, hervorgerufen durch die Koadsorption von Wasserstoff zu begrenzter Inselbildung führen.

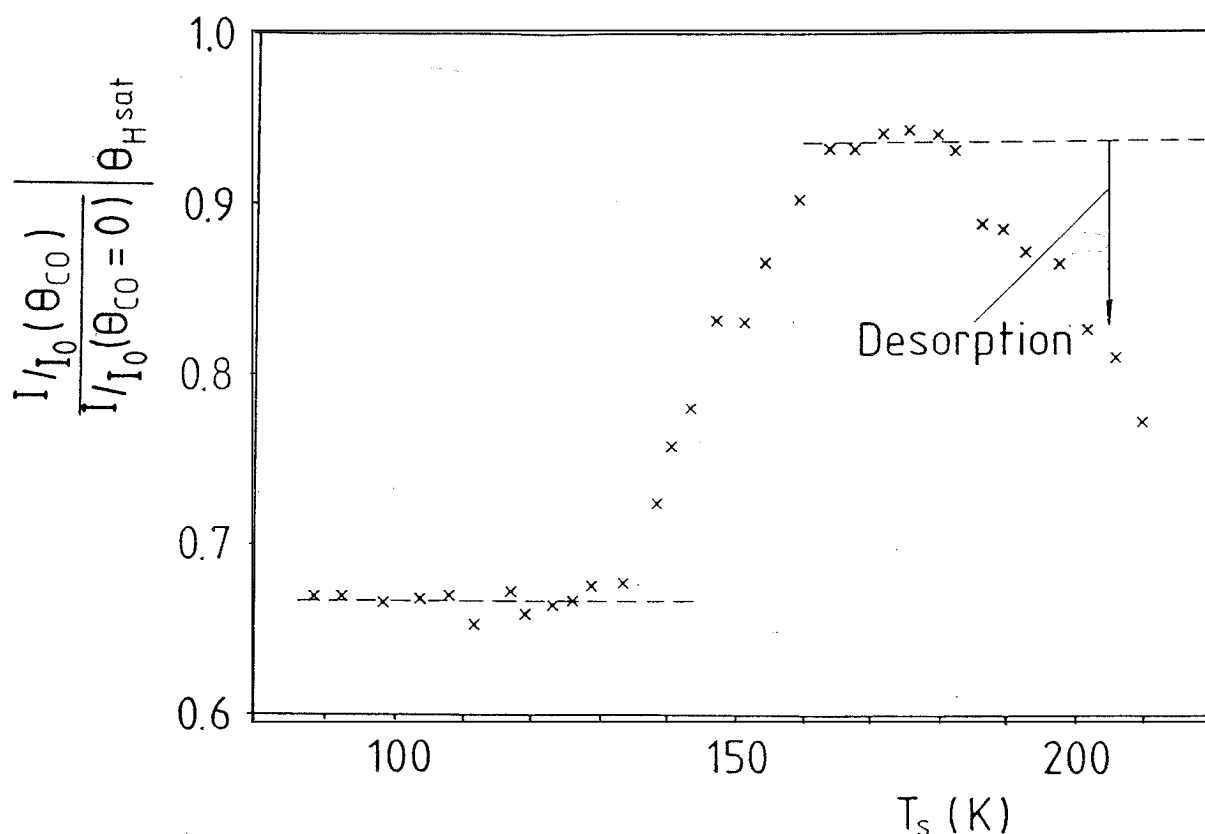


Abb.7.5: Reflektivität einer gesättigten H/CO Adsicht auf der Pt(111)-Oberfläche nach einer CO-Vorbelegung von $\theta_{CO}=0.02$ bei $T_s=80$ K als Funktion der Oberflächentemperatur T_s ; Heizrate $\beta=0.5$ K/s.

Das Einsetzen der CO-Beweglichkeit und damit die Ausbildung von Inseln kann direkt untersucht werden durch den Übergang von Kurve B zu A in Abb.7.3. Ausgehend von einem Punkt auf der $T_s=80$ K Kurve (B) würde man bei Temperaturerhöhung und dem Einsetzen der Beweglichkeit die Ausbildung von Inseln erwarten. Dieses sollte dann für $T_s=180$ K zu einer mit Kurve A vergleichbaren Intensität führen. Das Ergebnis eines solchen Experiments ist in Abb.7.5 dargestellt. Die Pt(111)-Oberfläche wurde bei $T_s=80$ K mit $\theta_{CO}=0.02$ vorbelegt und dann bis zur Sättigung mit H_2 begast. Ausgehend von dieser Reflektivität wurde die Temperatur linear mit einer Heizrate von 0.5 K/s von 80 K nach 260 K erhöht und für Debye-Waller Effekte korrigiert aufgetragen. Bis zu $T_s=130$ K zeigt sich ein konstantes Verhalten; anschließend nimmt die Reflektivität bis etwa 180 K zu, um dann wieder abzunehmen. Das konstante Verhalten für $T_s<130$ K zeigt, daß sich die laterale Verteilung in diesem Bereich nicht ändert. Für $T_s>130$ K wird die Beweglichkeit der CO-Moleküle so groß, daß die Ausbildung von Inseln einsetzt, die für $T_s=180$ K zur gleichen Inten-

sität wie in Kurve A in Abb.7.3 führt. Dieses Verhalten zeigt deutlich, daß die Zunahme der CO-Beweglichkeit durch Temperaturerhöhung die gleiche Inselgröße und Dichte entstehen läßt wie bei der aufeinanderfolgenden Adsorption bei $T_S=180$ K. Für $T_S>180$ K setzt die Wasserstoffdesorption ein, welche zu dem gezeigten Intensitätsverlust führt. Bemerkenswert ist, daß die CO-Beweglichkeit bei Anwesenheit von Wasserstoff etwa 20-30 K früher einsetzt als in dessen Abwesenheit. Dieses kann erklärt werden durch die Abstoßung zwischen H - CO, die zu einer Abnahme der CO-Bindungsenergie führt und einer damit verbundenen Abnahme der Aktivierungsenergie für die Diffusion. Das entspricht einer von Ehrlich angegebenen empirischen Regel, nach der die Aktivierungsenergie für Diffusion der Bindungsenergie proportional ist. Auch die umgekehrte Reihenfolge in der Adsorption, zuerst Wasserstoff und dann CO, wurde gemessen. Es konnte gezeigt werden, daß auf einer vollständigen H Schicht ($\theta_H=1$) bei Temperaturen, bei denen kein Wasserstoff desorbiert ($T_S<180$ K), bis zu CO-Begasungen von 1000 Langmuir kein CO adsorbiert.

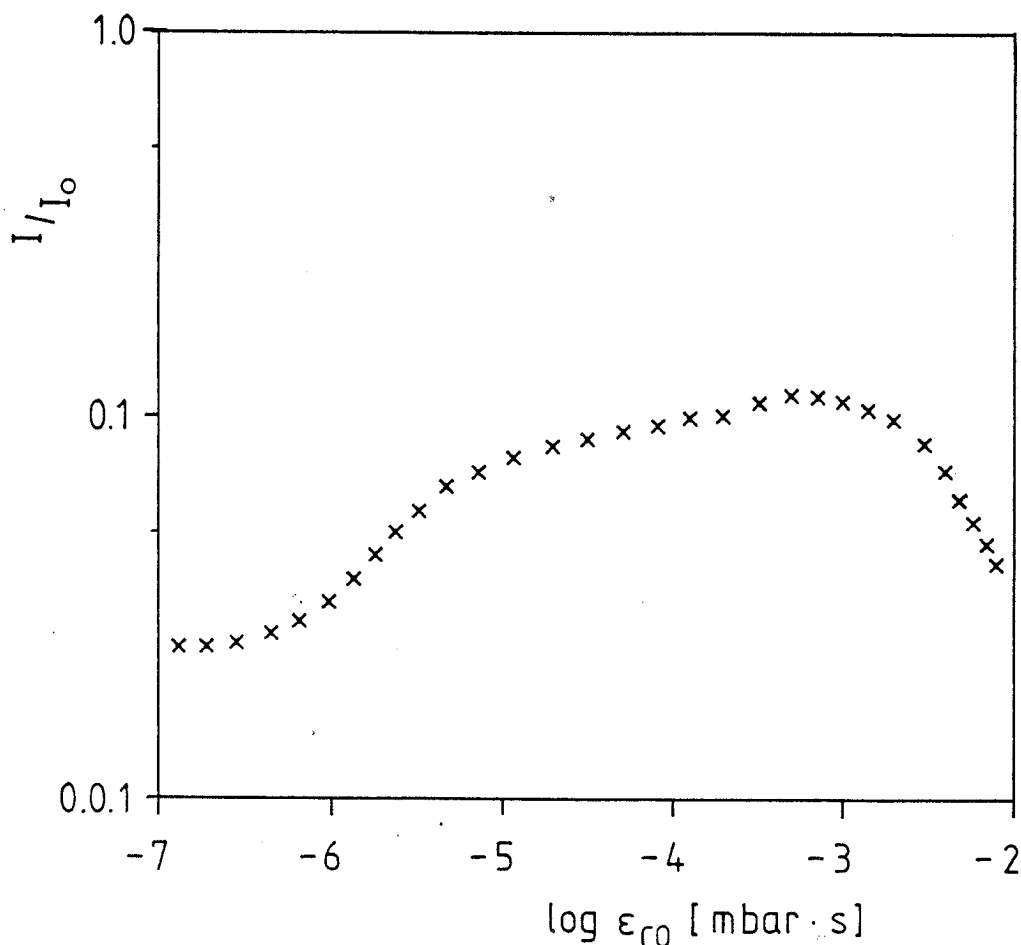


Abb.7.6: Gespiegelt reflektierte Intensität I/I_0 vs. CO- Begasung bei $T_S=180$ K für eine mit Wasserstoff ($\theta_H=0.5$) vorbelegte Pt(111)-Oberfläche.

Das Verhalten der Reflektivität der Oberfläche für eine H-Bedeckung ($\theta_H=0.5$), die etwa dem Minimum der Helium-Intensität entspricht, als Funktion der CO-Begasung wird in Abb.7.6 gezeigt. Ausgehend von I/I_0 (Minimum) nimmt die Intensität bei nachfolgender CO-Begasung zu. Die CO Moleküle komprimieren den Wasserstoff zu Inseln mit wachsender Dichte (von $\theta_H=0.5$ nach $\theta_H=1.0$) die eine immer höhere Reflektivität haben. Das Maximum wird für $\theta_H=1.0$ und θ_{CO}^i erreicht. Weitergehende CO-Begasung führt zu einer Erhöhung der lokalen Dichte in den CO-Inseln, von $\theta_{CO}^i=0.5$ auf $\theta_{CO}^i=0.58$, welches der maximal erreichbaren Dichte von CO auf Pt(111) entspricht. Dieses überschreitet jedoch die durch den Wasserstoff maximal ausgeübte Kompression, die, wie in Abb.7.3 gezeigt nur zu $\theta_{CO}^i=0.5$ führt, so daß er von der Oberfläche verdrängt wird und die reflektierte Intensität abnimmt.

Mittels TEAS konnte gezeigt werden, daß in diesem ausschließlich von repulsiven Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen bestimmten Koadsorptionssystem H/CO/Pt(111) Inselbildung stattfindet.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird der Adsorptions- und Desorptionsprozeß von Wasserstoff auf Pt(111) sowohl auf der "defektfreien" Oberfläche ($\theta_d < 0.1 \%$) als auch auf der mit Stufendichten zwischen 1.5 und 15 % untersucht. Eine entscheidende Voraussetzung dafür ist die gezielte Herstellung von Oberflächen mit definierten Stufendichten mittels Ionenbeschuß und deren Charakterisierung durch die Kombination von kohärenter und diffuser Streuung von thermischen Helium-Atomen an Oberflächen. Dieses ermöglicht die systematische Untersuchung der Bedeutung von Stufen und Defekten für die dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf Pt(111).

Bei einer Temperatur von $T_s = 80 \text{ K}$ wird auf der "defektfreien" ($\theta_d < 0.1 \%$) Pt(111)-Oberfläche eine Wasserstoffbedeckung von $\theta_H = 1$ erst für eine H_2 -Begasung von 30 000 Langmuir erreicht. Mit zunehmender Stufendichte nimmt die Sättigungsbegasung ab. Für $\theta_d = 15 \%$ beträgt sie nur noch 150 Langmuir. Der Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$ zeigt auf der Pt(111)-Oberfläche mit Stufen bei $T_s = 155 \text{ K}$ zwei Bereiche:

Bereich I: $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$ nimmt bis zu einer von der Stufendichte θ_d abhängenden Wasserstoffbedeckung θ_H exponentiell ab. Für $\theta_d = 0.1\%$ bis $\theta_H = 0.8$.

Bereich II: $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2 = \text{konstant}$ d.h. Langmuirverhalten für große Bedeckungen. Dieser Bedeckungsbereich weitet sich mit zunehmender Stufendichte θ_d aus. Die Haftwahrscheinlichkeit dieses Langmuirteils ist proportional zur Stufendichte θ_d . Für $\theta_d = 0$ wird die Haftwahrscheinlichkeit des Langmuirteils $S_L = 0$.

Die Adsorption von H_2 , D_2 und HD zeigt keine nennenswerte Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von der Masse. Eine Vorbelegung einer mit Defekten versehenen ($\theta_d = 0.15$) Pt(111)-Oberfläche mit CO reduziert die Anfangshaftwahrscheinlichkeit um einen Faktor 15. Für die defektfreie Pt(111) Oberfläche ist die Haftwahrscheinlichkeit proportional zu E_1^2 . Die Oberfläche mit Stufen zeigt keine Abhängigkeit $S(\theta_H)$ von E_1 . Die Thermischen Desorptions Spektren liefern für die "defektfreie" Oberfläche einen einzelnen,

unstrukturierten Peak mit einem Maximum bei 260 K. Die Wasserstoffdesorption von Pt(111) mit Stufen führt im TDS-Spektrum zu drei Desorptionspeaks, deren Entstehung unter Anwendung von Mikroversibilitätsüberlegungen verstanden werden kann.

Der Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$ für die Wasserstoffadsorption auf Pt(111) mit Stufendichten zwischen 0.1 und 15 % führt zu einem Adsorptionsmodell, in welchem die Dissoziation der H_2 -Moleküle ausschließlich an Stufen stattfindet. Dabei verläuft die Adsorption entlang von zwei Kanälen:

Kanal I: Die auf Terrassenplätzen auftreffenden H_2 -Moleküle werden in einen molekularen, mobilen Vorläuferzustand eingefangen. H_2 -Moleküle in diesem Vorläuferzustand besitzen eine endliche Verweilzeit auf der Oberfläche, die in Kombination mit ihrer Beweglichkeit entweder zum Erreichen einer Dissoziationsquelle, d.h. einer Stufe, mit anschließender Chemisorption und Diffusion auf die Terrassen oder zur Desorption führt. Dieser Kanal dominiert die Haftwahrscheinlichkeit, solange die H-Bedeckung auf den Terrassen klein ist. Mit zunehmender H-Bedeckung auf den Terrassen nimmt die Bindungsenergie dieses molekularen Zustandes ab, die Verweilzeit wird reduziert. Dies führt dazu, daß nun mehr H_2 -Moleküle aus diesem Zustand desorbieren bevor sie eine Stufe erreichen. Es ergibt sich ein exponentiell abnehmendes Verhalten von $S(\theta_H)/(1-\theta_H)^2$. Bei Erniedrigung der Oberflächentemperatur von wird die Verweilzeit verlängert; bei $T_s=25$ K erreichen bis zu $\theta_H=0.6$ alle eingefangenen H_2 -Moleküle eine Dissoziationsquelle. Eine Verkürzung der mittleren Entfernung der Dissoziationsquellen (einzelne Monoleerstellen) führt bei 80 K und $\theta_H<0.3$ zum gleichen Effekt. Die Energieabhängigkeit der Adsorption kann in diesem Bereich I mit $S \approx E_I^2$ beschrieben werden.

Kanal II: Die in Stufennähe auftreffenden H_2 -Moleküle können direkt dissoziieren und chemisorbieren, falls zwei freie Bindungsplätze vorhanden sind. Dieser Kanal dominiert die Haftwahrscheinlichkeit bei großen Bedeckungen und zeigt ein Langmuirverhalten. In diesem Kanal ist die Haftwahrscheinlichkeit unabhängig von $E_{\perp}$.

Auch die laterale Verteilung koadsorbierten Spezies, welche vielfach die Kinetik chemischer Reaktionen bestimmt, kann mit TEAS in einzigartiger Weise untersucht werden. Es wird gezeigt, daß die Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf der "defektfreien" Pt(111) Oberfläche bei $T_s=180$ K zur Ausbildung von großen Inseln führt. Die Inselbildung beruht dabei auf den ausschließlich repulsiven Wechselwirkungen zwischen H-CO, CO-CO und H-H, wobei die stärkere Repulsion zwischen H - CO zu einer Kompression der CO-Moleküle zu Inseln bis zu einer lokalen Dichte von $\theta_{CO}^i = 0.5$. Die Größe der Inseln wird dabei durch die thermische Mobilität des Kohlenmonoxids bestimmt.

Für $T_s = 80$ K und $\theta_{CO} < 0.04$ wird keine Änderung der statistischen Verteilung der adsorbierten CO-Moleküle beobachtet. Größere Bedeckungen führen auch bei dieser Temperatur zur Ausbildung von jedoch sehr kleinen Inseln. Der Einfluß der repulsiven H-CO Wechselwirkung führt zu einem früheren Einsetzen der CO-Beweglichkeit bei $T_s=130$ K und damit etwa 30 K unterhalb der für CO/Pt(111) beobachteten Temperatur.

Diese Arbeit erlaubt ein detailliertes Verständnis der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf Pt(111); insbesondere konnte die Bedeutung der Stufen für die Dissoziation geklärt werden. Auch in anderen Systemen wie z.B. N_2 auf W(110) /83/ oder H_2 auf verschiedenen Nickeloberflächen /68/ spielen Stufen eine Rolle im Adsorptionsprozeß.

Theoretische Untersuchungen müssen die Energieabhängigkeit der Adsorption aufklären. Da, wie in dieser Arbeit gezeigt, die Wechselwirkung mit Phononen oder Rotationsanregungen keine nennenswerte Rolle spielen, müssen andere Mechanismen wie z.B. Vibrationsanregungen der H_2 - Moleküle oder die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren betrachtet werden. In der Zukunft muß geklärt werden, ob das in dieser Arbeit beschriebenen Adsorptionsmodell auch auf andere Systeme anwendbar ist.

Literaturverzeichnis

1. W.J.M. Rootsaert, L.L. van Reijen and W.M.H. Sachtler
J. Cat. 1 (1962) 416
2. W.M.H. Sachtler und G.J.H. Dorgelo, Z. Phys. Chem. 25 (1960) 69
3. V. Ponec, J. Cat. 6 (1966) 362
4. K.E. Lu and R.R. Rye, Surf.Sci. 45 (1974) 677
5. I.E. Wachs and R.J. Madix, Surf.Sci. 58 (1976) 590
6. K. Christmann and G. Ertl, Surf.Sci. 60 (1976) 365
7. U. Linke and B. Poelsema, J. Phys. E. Sci. Instr. 18 (1985) 26
8. T. Engel and K.H. Rieder, Springer Tracts in modern Physics 91 (1984)
9. G. Comsa and B. Poelsema, Appl. Phys. A38 (1985) 153
10. G. Benedek and U. Valbusa, Eds., Springer Series in Chemical Physics
21 (1982)
11. J.A. Barker and D.J. Auerbach, Surf.Sci.Rep. 4 (1984) 1
12. B. Poelsema, S.T. de Zwart and G. Comsa, Phys.Rev.Letters 49 (1982) 578
13. B. Poelsema and G. Comsa, Faraday Discuss. Chem. Soc. (1985) 80
14. B. Poelsema, K. Lenz, L.S. Brown, L.K. Verheij and G. Comsa
Surf.Sci. 162 (1985) 1011
15. B. Poelsema, L.K. Verheij and G. Comsa, Proc. Symp. Surf.Sci.
Obertraun Austria (1983) 174
16. A. Sanchez, J. Ibanez, R. Miranda and S. Ferrer, Surf.Sci. 178 (1986) 917
17. L.J. Gomez, S. Bourgeal, J. Ibanez and M. Salmeron, Phys.Rev. B 31/4 2551
18. B. Poelsema, L.K. Verheij and G. Comsa, Phys.Rev.Letters 53 (1984) 2500
19. S.L. Bernasek, K. Lenz, B. Poelsema and G. Comsa,
Surf.Sci. 183 (1987) L319
20. K. Lenz, B. Poelsema, S.L. Bernasek and G. Comsa, Proceeding ECOSS 9,
Luzern, Schweiz, erscheint in Surface Science
21. B. Poelsema, G. Mechttersheimer and G. Comsa, Surf.Sci. 111 (1981) 519

22. J.P. Toennies and K. Winkelmann, J.Chem.Phys. 66 (1977) 3965
23. H. Pauly and J.P. Toennies, Methods of Exp. Physics, 7 A Academic Press New York, (1968)
24. R. David, K. Kern, P. Zeppenfeld and G. Comsa, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 2771
25. J.B. Anderson and J.B. Fenn, Phys. Fluids 8 (1965) 780
26. P. Feulner and D. Menzel, J. Vac. Sci. Technol. 17/2 (1980) 662
27. B. Poelsema, R.L. Palmer, G. Mechttersheimer and G. Comsa, Surf.Sci. 117 (1982) 60
28. E. Zaremba and W. Kohn, Phys. Rev. B13 (1976) 2270
29. J.L. Beeby, J. Phys. C4 (1971) L359
30. A.C. Levi and H. Suhl, Surf.Sci. 88 (1979) 221
31. J.P. Toennies, J.Vac.Sci.Technol A2 (1984) 1055
32. H. Jonsson, J.H. Weare and A.C. Levi, Phys.Rev. B30 (1984) 2241
33. E.Zaremba, Surf.Sci. 151 (1985) 91
34. B. Poelsema, R.L. Palmer, S.T. de Zwart and G. Comsa, Surf.Sci. 126 (1983) 641
35. B. Poelsema, R.L. Palmer and G. Comsa, Surf.Sci. 136 (1984) 1
36. B. Poelsema, L.K. Verheij and G. Comsa, Surf.Sci. 148 (1984) 117
37. B. Poelsema and G. Comsa, Faraday Discuss.Chem.Soc.(1985) 80
38. H. Steininger, S. Lehwald and H. Ibach, Surf.Sci. 123 (1982) 264
39. G. Comsa, Surf.Sci. 81 (1979) 57
40. B. Poelsema, R.L. Palmer, G. Mechttersheimer and G. Comsa, Surf.Sci. 117 (1982) 60
41. H. Niehus, Nucl.Instr.Meth. 218 (1983) 2301
42. D. Cherns, Phil. Mag. 56 (1977) 1429
43. N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo, Surf.Sci. 102 (1981) 424
44. L.K. Verheij, J.A. Van den Berg and D.G. Armour, Surf.Sci.122 (1982) 216
45. D.E. Harrison,Jr, Radiation Effects 70 (1983) 1

46. B.J. Garrison, N. Winograd, D.E. Harrison, Jr,
J.Vac.Sci.Technol. 16 (1979) 789
47. A.M. Lahee, J.R. Manson, J.P. Toennies and Ch. Wöll,
Phys. Rev. Letters 57/4 (1986) 471
48. K. Christmann, G. Ertl and T. Pignet, Surf.Sci. 54 (1976) 365
49. B. Poelsema, G. Mechttersheimer and G. Comsa, Surf.Sci. 111 (1981) 519
50. R. Lewis and R. Gomer, Surf.Sci. 17 (1969) 333
51. M. Procop and J. Völter, Surf.Sci. 33 (1972) 69
52. P.R. Norton and P.J. Richards, Surf.Sci. 44 (1974) 124
53. S.L. Bernasek and G. Somorjai, J. Chem. Phys. 70/6 (1979) 3149
54. B. Lange, R.W. Joyner and G. Somorjai, Surf.Sci. 30 (1972) 454
55. K.E. Lu and R.R. Rye, J.Vac.Sci.Technol 12 (1975) 334
56. M. Salmeron, R.J. Gale and G. Somorjai, J. Chem. Phys. 70/6 (1979) 2807
57. J.W. Gadzuk and S. Holloway, Chem. Phys. L. 114/3 (1985) 314
58. R.W. McCabe and L.B. Schmidt, Surf.Sci. 65 (1977) 189
59. D.M. Collins and W.E. Spicer, Surf.Sci. 69 (1977) 85
60. H. Steininger, Dissertation Technische Hochschule Aachen, (1982)
61. P.R. Norton and J.W. Goodale, Solid State Communications 31 (1979) 223
62. V.H. Baldwin and J.B. Hudson, J.Vac.Sci.Technol 8 (1971) 49
63. A.E. Morgan and G. Somorjai, J. Chem. Phys. 53 (1968) 405
64. W.H. Weinberg and R.P. Merrill, Surf.Sci. 33 (1972) 493
65. J. Lee, J.P. Cowin and L. Wharton, Surf.Sci. 130 (1983) 1
66. H.J. Robota, W. Vielhaber, M.C. Lin, J. Segner and G. Ertl,
Surf.Sci. 155 (1985) 101
67. H.P. Steinrück, K.D. Rendulic and A. Winkler, Surf.Sci. 154 (1985) 99
68. H. Karner, M. Luger, H.P. Steinrück, A. Winkler and K.D. Rendulic,
Surf.Sci. 163 (1985) L641
69. J.N. Russell, Jr and S.M. Yates, Jr, J.Chem.Phys. 85/11 (1986) 6792
70. B.E. Nieuwenhuys, Surf.Sci. 59 (1976) 430

71. T. Engel and H. Kuipers, Surf.Sci. 90 (1979) 162
72. H. Wilsch and K.H. Rieder, J.Chem.Phys. 78/12 (1983) 7491
73. B. Poelsema, L.S. Brown, K. Lenz, L.K. Verheij and G. Comsa, Surf. Sci. 171 (1986) L395
74. K.H. Rieder and T. Engel, Phys. Rev. Letters 43/5 (1979) 373
75. D.O. Hayward and A.O. Taylor, Chem.Phys.Letters 124/3 (1986) 264
76. Die Messung bei $T_s = 25$ K wurde freundlicherweise von Herrn Dr. K. Kern im IGV durchgeführt.
77. W.H. Weinberg, D.R. Monroe, V. Lampton and R.P. Merrill, J.Vac.Sci.Technol 14/1 (1977) 444
78. S. Anderson, L. Wilzen and J. Harris, Phys.Rev. Letters 55/23 (1985) 2591
79. P.R. Norton, J.A. Davies and T.E. Jackman, Surf.Sci. 121 (1982) 103
80. R.J. Madix, G. Ertl and K. Christmann, Chem. Phys. Letters 62/1 (1979) 38
81. B. Poelsema, K.Lenz and G. Comsa, in Vorbereitung
82. E.D. Williams, P.A. Thiel, W.H. Weinberg and J.T. Yates, Jr., J. Chem. Phys. 72 (1980) 3496
83. S.P. Singh-Boparai, M. Bowker and D.A. King, Surf.Sci. 53 (1975) 55

Herrn Prof. Dr. G. Comsa danke ich für das Ermöglichen dieser Arbeit im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik der Kernforschungsanlage Jülich, für die Möglichkeit zur selbständigen Arbeit und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Bene Poelsema für die zahlreichen Gespräche und Diskussionen, sowie für die wertvollen Hinweise bei der Durchführung und Auswertung der Experimente.

Den Herren beider Institutswerkstätten sowie Herrn Herbert Kleingans danke ich für die sorgfältige Ausführung und schnelle Hilfe bei anfallenden Reparaturarbeiten.

Den Diplomanden und Doktoranden des IGV danke ich für viele nützliche Hinweise und Diskussionen.

