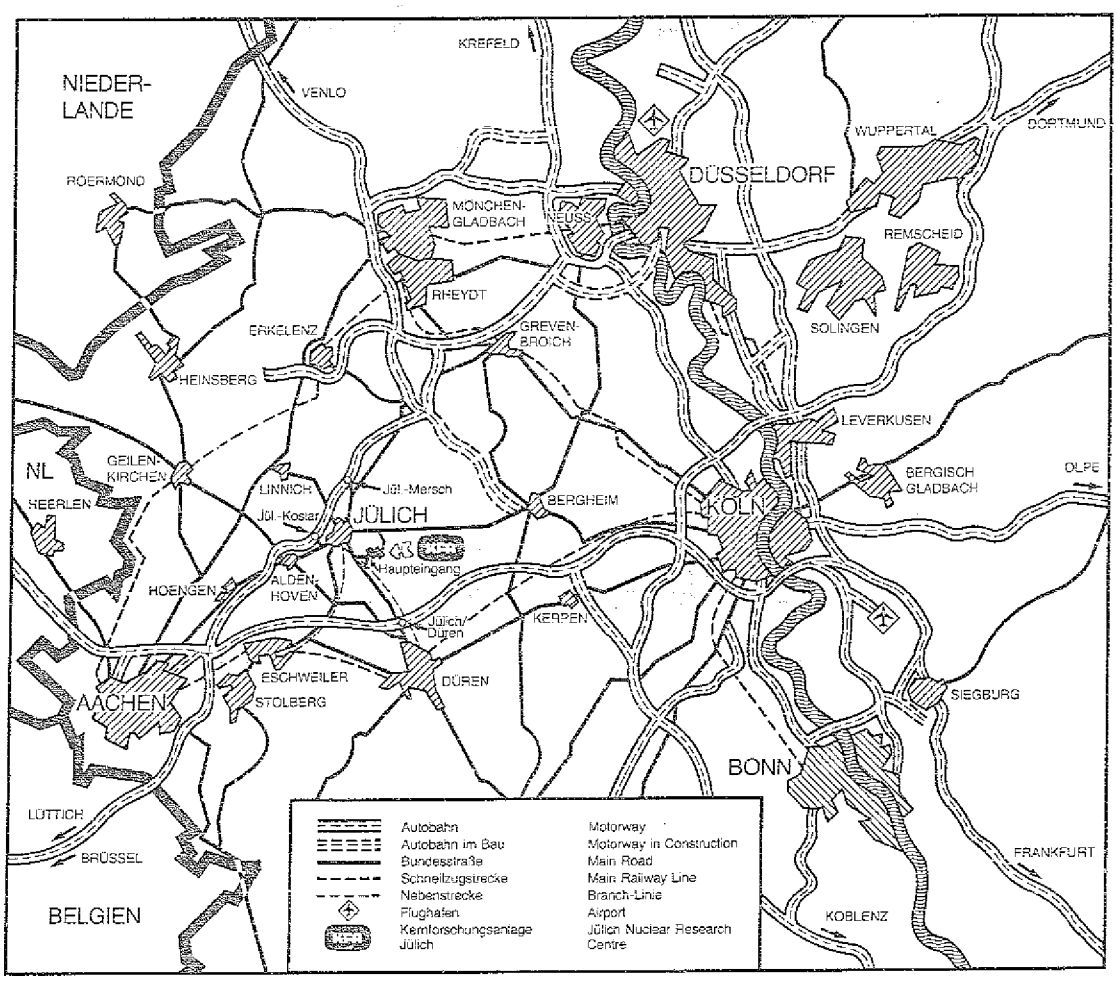
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

Rumpfniveauverschiebungen an (110) Oberflächen von Ir, Pt und Au

von

Klaus Dückers

Jül-2210
Juni 1988
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2210
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2210

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

Rumpfniveauverschiebungen an (110) Oberflächen von Ir, Pt und Au

von

Klaus Dückers

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Abstract

Detailed investigations of surface- and adsorbate-induced binding-energy shifts of Ir, Pt and Au $4f_{7/2}$ core-levels have been carried out using photoemission with either synchrotron or Y Mζ-radiation (132.3 eV). Spectra recorded from clean (110)-1×2 surfaces show single surface peaks shifted to lower binding energy relative to the bulk peaks. These results are discussed in light of recent structural studies of the reconstructed (110) surfaces.

Not only the surface core-level shifts, but also the intensity ratios of surface to bulk contributions in the 4f spectra of clean Au(110) and Pt(110) surfaces vary with temperature between 500 K and 750 K for Au and between 850 K and 1050 K for Pt. Outside these regions the shifts and intensity ratios remain nearly constant. We conclude that there are structural changes in both surfaces in the respective regions, which we identify as order-disorder transitions. The transition temperature for Au(110) is 620$\pm$50 K, in close agreement with other published values for this surface, whereas for Pt(110) the transition temperature is determined at 940$\pm$50 K for the first time.

Another structural change is observed after cooling the Pt and Ir sample in ambient CO. The reduced surface to bulk intensity ratios with respect to the clean (110)-1×2 surfaces indicate that the reconstruction is lifted, because the 1×1 surfaces have less surface atoms.

All adsorbates considered here (CO, O_2, H and K on Pt, K and CO on Au, CO on Ir) gave rise to an increased $4f_{7/2}$ binding energy of the surface with respect to the clean surface. These adsorption-induced surface core-level shifts cannot be rationalized in terms of charge transfer between adsorbate and substrate, neither in amount nor even in direction. It is shown that final state effects in the photoemission process are responsible for this missing correlation. On the other hand all adsorption-induced shifts correlate with thermodynamic data in the framework of a Born-Haber cycle.

It is demonstrated that the Y Mζ radiation is also very usefull in the spectroscopy of adsorbate niveaus with binding energies of less than 20 eV, for example the K 3p niveau or the 4σ, 5σ and 1π orbitals of CO. The spectroscopy of the latter ones showed an adsorption of CO on Au(110) at 120 K.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis häufig verwandter Symbole

α_L	Asymmetrieparameter der Doniach-Sunjic Linienform
β	Sprung-Integral (engl.: hopping integral)
c(Z)	materialabhängige Konstante zur Abschätzung von $\Delta_{s,b}$ nach Gleichung (3.37)
d	Lagenabstand im Volumen in [110] Richtung
d_{ij}	Abstände zwischen den Lagen i und j
$\Delta_{s,b}$	gemessene Bindungsenergieverschiebung des $4f_{7/2}$ Niveaus von Oberflächenatomen gegenüber Volumenatomen für die saubere Oberfläche
$\Delta_{s,ad}$	gemessene Bindungsenergieverschiebung des $4f_{7/2}$ Niveaus von Oberflächenatomen zwischen der sauberen und adsorbatbedeckten Fläche
E_{ad}	Adsorptionswärme
$E_{B,ad}$	gemessene $4f_{7/2}$ Bindungsenergie eines Oberflächenatomes der adsorbatbedeckten Fläche
$E_{B,b}$	gemessene $4f_{7/2}$ Bindungsenergie eines Volumenatoms
$E_{B,s}$	gemessene $4f_{7/2}$ Bindungsenergie eines Oberflächenatomes der sauberen Fläche
E_{K3p}	gemessene 3p Bindungsenergie eines adsorbierten K Atoms
E_R	Relaxationsenergie des Photoelektrons
ε_{ad}	Betrag des $4f_{7/2}$ Energieeigenwerts von Oberflächenatomen der adsorbatbedeckten Oberfläche
ε_b	Betrag des $4f_{7/2}$ Energieeigenwerts von Volumenatome
ε_s	Betrag des $4f_{7/2}$ Energieeigenwerts von Oberflächenatomen der sauberen Oberfläche
Γ_{total}	Halbwertsbreite eines Beitrags in einem angepaßten Spektrum
I_b	Intensität des Volumenbeitrags in einem angepaßten Spektrum
I_s	Intensität des Oberflächenbeitrags in einem angepaßten Spektrum
K	Koordinationszahl
λ	mittlere freie Weglänge der Photoelektronen
μ_p	Momente der elektronischen Zustandsdichte
n_c	Besetzung des Niveaus c eines Atoms mit Elektronen
n(E)	elektronische Zustandsdichte
q	Parameter zur Beschreibung der Abstandsabhängigkeit der Sprung-Integrale β
r_{ij}	Abstand zwischen den Atomen i und j
σ	lokale Adsorbat-zu-Substrat-Stöchiometrie
θ	Bedeckungsgrad, bezogen auf die nicht rekonstruierte (110)-1×1 Fläche
ϑ	Abgriffwinkel
y_{ij}	lateraler Abstand zweier Atome i und j in [001] Richtung
Z	Ordnungszahl

1. Einleitung

Der Mensch nimmt die Gegenstände seiner Umwelt vorwiegend über ihre Oberfläche wahr. Das Äußere der Dinge ist uns durch unseren Seh- und Tastsinn unmittelbar zugänglich, während uns der Blick ins Innere ohne weitere Hilfsmittel zunächst verwehrt bleibt. Man würde erwarten, daß auch in der wissenschaftlichen Erforschung der Festkörper mehr Erkenntnisse über deren Oberfläche als über ihr Inneres vorliegen.

Tatsächlich hat sich die Festkörperphysik aber lange Zeit fast ausschließlich mit dem Festkörperinneren, im folgenden Volumen genannt, beschäftigt. Dafür waren sowohl wissenschaftliche als auch technologische Gründe ausschlaggebend. Die Annahme eines unendlich ausgedehnten, perfekten Einkristalls mit Translationsinvarianz reduzierte den Aufwand für theoretische Berechnungen von Festkörpereigenschaften aus Symmetriegründen ganz erheblich. Wegen des großen Verhältnisses von Volumen- zu Oberflächenatomen beeinflußt die Oberfläche und deren Verschmutzung Messungen von Volumeneigenschaften bei Metallen kaum. Solange industriell gefertigte, elektronisch oder magnetisch aktive Bausteine (z.B. Speicher) so groß waren, daß die Anzahl der Oberflächenatome klein gegen die Anzahl der Volumenatome war, spielten Oberflächeneffekte auch hier eine untergeordnete Rolle.

Im Zuge der Miniaturisierung solcher Bausteine gewinnen Oberflächeneffekte zunehmend an Bedeutung. Daneben gibt es auch Industriezweige, für die die Oberflächenphysik von vornherein wesentlich ist. Das ist immer dann der Fall, wenn es eine Wechselwirkung zwischen einem Festkörper und einem Gas oder einer Flüssigkeit gibt, wie bei der heterogenen Katalyse, der Korrosion oder der Schichttechnik. Auf der wissenschaftlichen Seite gingen wesentliche Fortschritte in der Oberflächenphysik mit der Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnik einher. Damit wurden Untersuchungen von sauberen Oberflächen erst möglich. Parallel dazu wurde die theoretische Behandlung von Oberflächen durch immer leistungsfähigere Computer erleichtert.

Neben dem Studium elektronischer, magnetischer und thermischer Eigenschaften von Festkörperoberflächen stehen heute Fragen nach deren Struktur und der Adsorption von Fremdatomen oder Molekülen im Mittelpunkt des Interesses. Die Photoemissionsspektroskopie ist eine Meßmethode, mit der man in der Lage ist, zu all diesen Punkten Aussagen zu machen (z.B. Gol 86, Pri 88/1, Kir 87). Dabei wird eine zu untersuchende Probe einem Fluß monochromatischer Photonen ausgesetzt. Die Energie $\hbar\omega$ eines solchen Photons kann von einem mit der Bindungsenergie E_B gebundenen Elektron der Probe absorbiert werden, wodurch dieses mit der kinetischen Energie $E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \phi_{Probe}$ freigesetzt wird. Dabei ist ϕ_{Probe} die Austrittsar-

beit der Probe. Durch Ausmessung des Spektrums der kinetischen Energien ist also die Bestimmung der Bindungsenergien von Elektronen möglich. Da diese elektronischen Bindungsenergien von der chemischen Umgebung der emittierenden Atome abhängen, kann die Photoemissionsspektroskopie Aussagen über chemische Bindungen machen (Sie 67,69). In der Oberflächenphysik macht man sich das bei der Charakterisierung von Adsorbaten zunutze (z.B. Bon 88/1). Dabei betrachtet man hauptsächlich Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen der Adsorbate, aber auch der Oberflächenatome des Substrats, d.h. man untersucht den Einfluß des Substrats auf das Adsorbat und umgekehrt.

Nicht erst die Adsorption von Fremdatomen oder Molekülen, sondern schon die Störung der Symmetrie eines Festkörpers durch seine Oberfläche und die verringerte Koordinationszahl K der Oberflächenatome im Vergleich mit den Volumenatomen stellt eine Veränderung der chemischen Umgebung der Atome dar. Deshalb können Rumpfelektronen von Oberflächenatomen andere Bindungsenergien als die entsprechenden Rumpfelektronen der Volumenatome haben. Tran Minh Duc und Mitarb. (Duc 79) und P.H. Citrin und Mitarb. (Cit 78) haben erstmals solche Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen zwischen Oberflächen- und Volumenatomen an reinen Au und W Oberflächen beobachtet. Seither wurden solche Verschiebungen an Oberflächen von vielen Kristallen, darunter von fast allen 5d-Metallen, gemessen.

Solange die Oberflächen nicht von einem Adsorbat bedeckt waren, konnten alle Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen zumindest qualitativ mit einem einfachen Modell erklärt werden (Fei 79, Des 80, Cit 83/2). Dieses Modell basiert auf einer Verengung des Valenzbandes an der Oberfläche und berücksichtigt keine Endzustandseffekte des Photoemissionsprozesses. Es liefert nicht nur eine Erklärung für Richtung und Betrag der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen in Abhängigkeit vom untersuchten Metall, sondern auch für den unterschiedlichen Betrag bei verschiedenen Flächen desselben Metalls (Gui 85). Das Letztere gilt nicht nur für unterschiedlich orientierte Flächen, sondern auch für veränderte Strukturen bei gleichbleibender Orientierung, etwa nach einer Rekonstruktion (Hei 81, Vee 80).

Beim Aufbringen von Adsorbaten auf eine Oberfläche und der damit verbundenen Umverteilung der Valenzladung zwischen Adsorbat und Oberfläche erwartet man eine Änderung der Rumpfniveaubindungsenergie der Oberflächenatome. Insbesondere erwartet man eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien für elektronegative und zu niedrigeren Bindungsenergien für elektropositive Adsorbate. Diese Erwartung wird für elektronegative Adsorbate bestätigt (Tré 81, Him 84). Für elektropositive Adsorbate findet man entweder verhältnismäßig geringe (Sou 85) oder sogar der erwarteten Richtung entgegengesetzte Verschiebungen (Apa 83).

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in einer systematischen Untersuchung die adsorbatinduzierten Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen für eine Reihe von Adsorbaten auf verschiedenen Metallen zu bestimmen. Mit den chemisch sehr verschiedenen Adsorbaten O_2, CO, H und K sollte untersucht werden, ob Richtung und Betrag der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen mit dem Ladungsübertrag korellieren, oder ob Endzustandseffekte des Photoemissionsprozesses eine solche Korrelation verhindern. Neben Au wurden Ir und Pt unter anderem deshalb als Substrat gewählt, weil man weiß, daß die Adsorption von CO auf Ir und Pt sehr ähn-

lich ist (Tay 78). Falls die adsorbatinduzierte Verschiebung ein reiner Anfangszustandseffekt ist, muß sich für CO auf Ir und Pt die gleiche Verschiebung ergeben.

Der bedeutendere Grund für die Auswahl von Ir, Pt, und Au, und insbesondere der (110) Flächen dieser Metalle ist die Tatsache, daß diese Flächen bei Raumtemperatur eine interessante 1×2 Rekonstruktion zeigen (Fed 67, Bon 72, Chr 73). Diese Rekonstruktion wird bei Au oberhalb einer Temperatur von 650 K wieder aufgehoben (Wol 78) und durch eine ungeordnete Phase ersetzt (Cam 85/1,2,3). Weitere Ziele dieser Arbeit waren deshalb die Bestimmung der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung der reinen (110)-1×2 Flächen von Ir, Pt und Au und die Beantwortung der Frage, ob sich diese Verschiebungen mit neuesten Bestimmungen der Struktur der geordneten 1×2 Phase erklären lassen. Letztlich sollte versucht werden, durch temperaturabhängige Messung der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung an Au(110) den Ordnungs-Unordnungsübergang dieser Fläche auch mit dieser Methode nachzuweisen und zu untersuchen, ob bei Pt ein ähnlicher Übergang stattfindet.

Bei der Ermittlung von Rumpfniveauverschiebungen eines Kristalls wählt man aus experimentellen Gründen das schärfste und am höchsten besetzte Niveau aus, für die 5d-Metalle also das $4f_{7/2}$ Niveau. Für die hier betrachteten Metalle liegt die Bindungsenergie der Elektronen, die dieses Niveau besetzen, zwischen 60 und 85 eV. Um im Photoemissionsexperiment eine möglichst hohe Oberflächenempfindlichkeit zu gewährleisten, sollte die kinetische Energie der Photolektronen zwischen 30 und 80 eV liegen (Sea 79). Die Photonen sollten also eine Energie zwischen 120 und 140 eV haben. Neben dem Synchrotron bietet sich in diesem Energiebereich die Y Mζ-Strahlung als Lichtquelle an. Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Messungen wurden alternativ bei BESSY (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH) oder mit einer Y Mζ-Quelle (Düc 86) gemessen, deren Nutzbarkeit zur Untersuchung von Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen gezeigt wird.

2. Die Struktur der (110) Oberflächen von Ir, Pt und Au

In einem perfekten Einkristall, der aus identischen Atomen aufgebaut ist und zunächst keine Oberfläche haben soll, haben alle Atome dieselbe Kohäsionsenergie $E_{coh,b}$. Der Index b bedeutet, daß es sich um eine Volumeneigenschaft handelt (engl. bulk). Wenn man diesen Kristall senkrecht zu einer Richtung [hkl] spaltet, entstehen zwei Kristalle mit je einer (hkl) Oberfläche. Diese Spaltung kostet pro erzeugtem Oberflächenatom die Arbeit (Tom 86)

$$\gamma = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N} (E_{coh,b} - E_{coh,i}) \,. \tag{2.1}$$

Dabei ist N die Anzahl der Atome eines Ausschnitts des Festkörpers, der N_s Oberflächenatome enthält. Der Index s bedeutet, daß es sich um eine Oberflächengröße handelt (engl.: surface). $E_{coh,i}$ ist gleich der Kohäsionsenergie der Oberflächenatome, falls i ein Oberflächenatom ist. γ ist die Freie Oberflächenenergie pro Oberflächenatom, aus der man durch Summation die Freie Oberflächenenergie pro Einheitsfläche, die sog. Spezifische Freie Oberflächenenergie, ermitteln kann (Bon 88/2).

Durch das Fehlen von Bindungen zwischen nächsten Nachbarn auf einer Seite der Oberfläche können sich für die Oberflächenatome neue Gleichgewichtspositionen einstellen. Wenn diese Positionen sich hauptsächlich in einer Änderung des Lagenabstandes $d_{s,b}$ senkrecht zur Oberfläche äußern, spricht man von einer Relaxation. Bei Änderung der lateralen Symmetrie spricht man von Rekonstruktion. Relaxation und Rekonstruktion sind nicht unbedingt auf die oberste Lage beschränkt, können also auch tiefere Lagen einschließen. Der Grund für beide Effekte ist aber in jedem Fall eine Verringerung der Spezifischen Freien Oberflächenenergie (Bon 87).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten (110) Oberflächen von Ir, Pt und Au treten diese beiden Effekte gemeinsam auf. Alle diese Metalle kristallisieren kubisch flächenzentriert. Spaltet man diese Kristalle in einem Gedankenexperiment senkrecht zur [110] Richtung und läßt keine Rekonstruktion oder Relaxation zu, dann ergibt sich für die Oberflächen eine Struktur wie in Abb. 2.1. Experimente mit niederenergetischer Elektronenbeugung (engl.: Low Energy Electron Diffraction, LEED) an den (110) Flächen aller drei Metalle zeigen jedoch bei Raumtemperatur eine stabile 1×2 Rekonstruktion (z.B. Lan 82). Die Länge der Einheitszelle in [001] Richtung ist also gegenüber der nicht rekonstruierten Fläche verdoppelt. Für die Struktur der rekon-

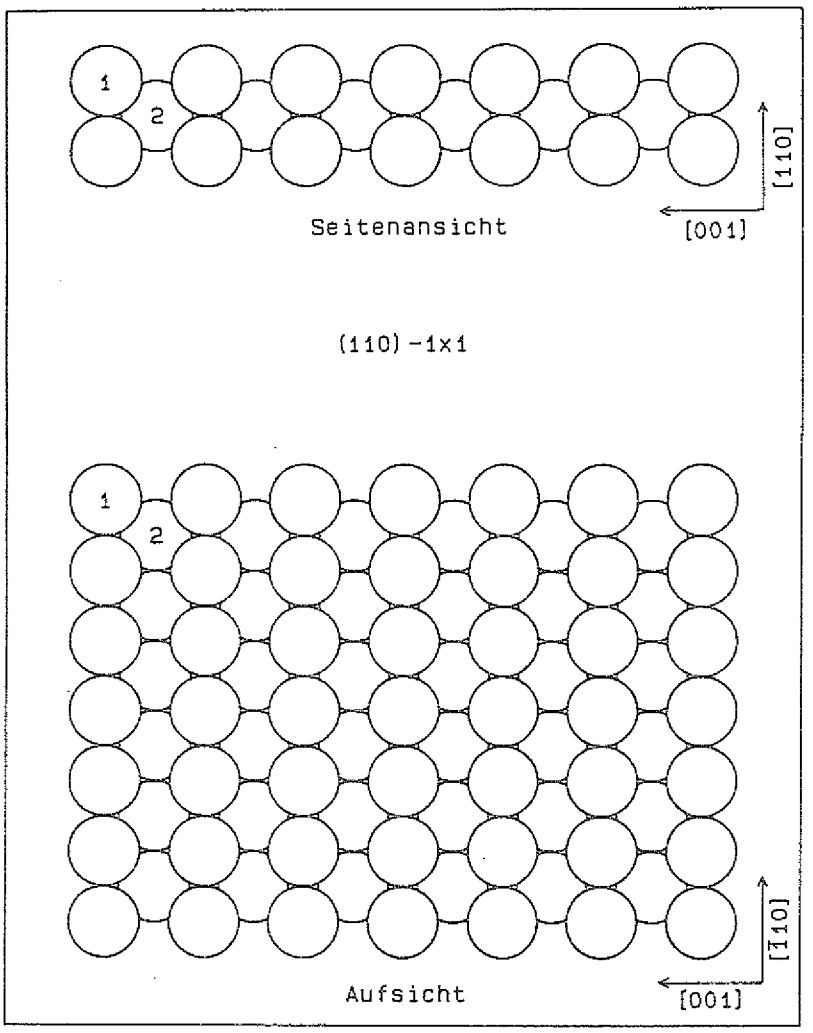


Abb. 2.1 Struktur der nicht rekonstruierten und nicht relaxierten (110) Fläche von Ir, Pt und Au.

struierten Fläche wurden mehrere Modelle vorgeschlagen, von denen das sogenannte Missing-Row Modell durch verschiedene Messungen und Rechnungen bestätigt wurde (z.B. Bin 83, Kel 85 und Ref [a]-[m] von Tab.2.1). Abb. 2.2 zeigt die Struktur einer (110) Fläche, die nach diesem Modell rekonstruiert ist. Die Länge der Einheitszelle in [001] Richtung ist gegenüber der in Abb. 2.1 dadurch verdoppelt, daß hier in dieser Richtung jede zweite [$\bar{1}$10] Reihe fehlt. Auf diese Weise entstehen (111) Facetten, die offenbar energetisch günstiger sind (Bon 88/2).

Abgesehen vom Fehlen jeder zweiten Reihe zeigt die Struktur in Abb. 2.2 keine Änderung gegenüber der idealen 1x1 Struktur in Abb. 2.1. Tatsächlich tritt aber neben der Rekonstruktion noch eine Relaxation der Fläche auf, die sich möglicherweise bis in die fünfte Lage erstreckt (Fer 88). Die Pfeile in Abb. 2.2 deuten an, in welche Richtungen die Atome der ersten drei Lagen dabei wahrscheinlich verschoben werden. In Tab. 2.1 sind einige veröffentlichte Angaben über die Relaxation Δd_{12} der ersten Lage (Atom Nr. 1 in Abb. 2.2) und die laterale Verschiebung Δy_{12} der Atome

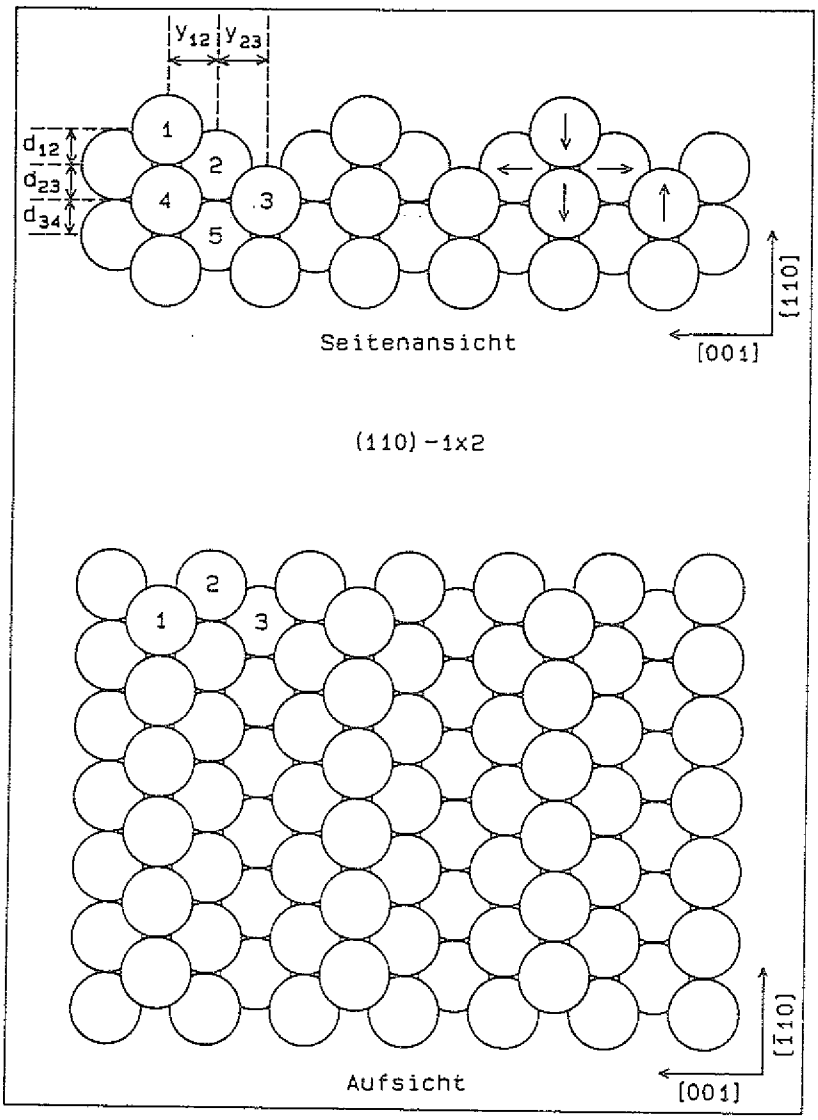


Abb. 2.2 Struktur der nach dem Missing-Row Modell rekonstruierten (110) Fläche von Ir, Pt und Au. Die d_{ij} sind die Abstände der einzelnen Lagen. Die y_{ij} sind die lateralen Abstände in [001] Richtung. Die Pfeile deuten die Richtung der Verschiebung der Atome gegeneinander an.

der zweiten Lage (Atom Nr. 2 in Abb. 2.2) zusammengefaßt. Veröffentlichte Werte, die vom generellen Trend stark abwichen, wurden nicht berücksichtigt. Dieser generelle Trend zeigt für alle drei Metalle übereinstimmend eine Kontraktion Δd_{12} der ersten Lage und eine laterale Verschiebung Δy_{12} der zweiten Lage. Die Beträge der Verschiebungen sind für Au und Pt ungefähr gleich groß, für Ir etwas geringer. Die meisten Angaben finden sich für Au, das das einzige der drei hier betrachteten Metalle ist, für das eine Berechnung der totalen Energie existiert [k]. Diese Rechnung ergibt auch für die Lagenabstände der nächsten Lagen, d_{23} und d_{34}, eine gute Übereinstimmung mit dem LEED-Experiment [d]. Die Werte für Au, die sich aus der Linearkombination atomarer Orbitale (LCAO) ergeben [l], liegen möglicherweise deshalb nicht im Trend, weil sich diese Methode für Au mit seinem hohen Anteil von s-Elektronen an der Bindung nicht gut eignet. Für Ir und Pt ist diese Methode jedoch eher angebracht.

Tab 2.1 Angaben der Relaxation $\Delta d_{12}(\%)$ der ersten und der lateralen Verschiebung $\Delta y_{12}(Å)$ der zweiten Lage aus verschiedenen Messungen und Rechnungen.

	Ir			Pt			Au		
	$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta y_{12}(Å)$		$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta y_{12}(Å)$		$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta y_{12}(Å)$	
Experimente:									
Beugung langsamer Elektronen (LEED)	-12	0.04	[a]	-14	0.05	[a]	-20	0.07	[d]
				-20	0.05	[b]			
				-18	0.07	[c]			
Röntgenbeugung							-	0.12	[e]
Ionenstreuung									
niedrige Energie							-14±5	-	[f]
mittlere Energie	-10	-	[g]				-18	-	[h]
hohe Energie				-5	0.02	[i]	-	0.12	[j]
Theorie:									
Totale Energie							-16	0.05	[k]
LCAO	-10	0.01	[l]	-8	0.01	[l]	-6	0.01	[l]
Eingebettete Atome				-18	0.08	[m]	-15	0.08	[m]

[a]:(Cha 86), [b]:(Fer 88), [c]:(Sow 88), [d]:(Mor 85), [e]:(Rob 83), [f]:(Möl 86), [g]:(Cop 88), [h]:(Cop 86), [i]:(Jac 82), [j]:(Rob 84), [k]:(Ho 87), [l]:(Bro 85), [m]:(Foi 87)

Faßt man den Stand der Erkenntnisse über die Struktur der drei Flächen zusammen, dann ergibt sich folgendes Bild. Alle Flächen sind nach dem Missing-Row Modell rekonstruiert und zeigen eine Relaxation der ersten sowie laterale Verschiebungen in der zweiten Lage. Bei Au ergeben sich in Übereinstimmung der meisten Arbeiten Werte von -15 bis -20% für Δd_{12} und von 0.05 bis 0.12 Å für Δy_{12}. Bei Pt ist die Streuung der Literaturwerte mit -5 bis -20% für Δd_{12} wesentlich größer. Für Ir sind nur wenige Werte veröffentlicht, die aber alle bei -10% für Δd_{12} liegen. Abschließend soll hier noch erwähnt werden, daß die 1×2 Rekonstruktion der (110) Fläche aller drei Metalle durch Adsorption bestimmter Fremdatome oder Moleküle aufgehoben werden kann (Tay 78, Fer 82, Beh 87).

3. Theoretische Betrachtungen zur Rumpfniveauverschiebung

Im Anfangszustand eines Photoemissionsexperiments sitzen alle Elektronen eines betrachteten Atoms (in einem Kristall) auf definierten Niveaus. Hier soll immer ein bestimmtes Niveau c, nämlich das $4f_{7/2}$ Rumpfniveau, betrachtet werden. Die Elektronen, die dieses Niveau besetzen, haben im Formalismus von Slater (Sla 74) die Energieeigenwerte $-\varepsilon_c$:

$$-\varepsilon_c = \frac{\partial E}{\partial n_c} \tag{3.1}$$

Dabei ist E die Gesamtenergie des Kristalls und n_c die Zahl der Elektronen, die das Niveau c des betrachteten Atoms besetzen, oder kurz die Besetzung. ε_c ist dann die positiv gezählte Lage des Niveaus c unterhalb des Fermi-Niveaus und darf nicht mit der gemessenen Bindungsenergie E_B des Photoelektrons, das aus diesem Niveau emittiert wird, verwechselt werden. Diese gemessene Bindungsenergie E_B ist die Energie, die man aufzubringen hat, um ein Rumpfelektron vom Niveau c auszulösen.

Wird nun die zu untersuchende Probe einem Fluß monochromatischer Photonen der Energie $\hbar\omega$ ausgesetzt, dann kann die Energie eines solchen Photons von einem mit der Bindungsenergie E_B gebundenen Elektron der Probe absorbiert werden. Dieses Elektron wird mit der kinetischen Energie E_{kin} freigesetzt und in einem Spektrometer energieaufgelöst nachgewiesen. Falls, wie im folgenden, das Spektrometer und die Probe in elektrischem Kontakt miteinander sind, lautet dabei die Energiebilanz:

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \phi_{Spektr} \tag{3.2}$$

ϕ_{Spektr} ist die Austrittsarbeit des Spektrometers. Das Bezugsniveau ist dabei das Fermi-Niveau. Die Bindungsenergie E_B des betrachteten Rumpfelektrons läßt sich also aus der Photoemissionsmessung leicht ermitteln. Während des Emissionsprozesses ordnen sich die verbleibenden Elektronen aber spontan um, so daß die Gesamtenergie E des Festkörpers sich dabei nicht einfach um ε_c erhöht. Die mit dieser Umordnung verbundene Änderung von E heißt Relaxationsenergie E_R:

$$E_B = \varepsilon_c - E_R \tag{3.3}$$

Alle Änderungen in E_B, die durch eine Verschiebung in E_R hervorgerufen werden, heißen Endzustandseffekte der Photoemission.

Man trifft häufig auf die Aussage, daß die Messung der Rumpfniveaubindungsenergien E_B eines Atoms interessant sei, da diese Energien, über das elektrostatische Potential im Rumpf, die chemische Umgebung eines Atoms widerspiegeln würden (z.B. Wil 78, Spa 85, Apa 83, Mön 86 und Ref. darin). Dieser stark vereinfachten Sicht liegt die Annahme zugrunde, daß eine Änderung von E_B zwischen zwei chemisch verschiedenen Umgebungen desselben Atoms gleich der Änderung der Lage ε_c des entsprechenden Rumpfniveaus unterhalb des Fermi-Niveaus ist. Man vernachlässigt also eine mögliche Änderung von E_R. Diese Annahme stellt eine starke Vereinfachung dar und kann deshalb zu Fehlinterpretationen führen. Läßt man diese Annahme fallen, dann kann man zunächst nur sagen, daß die Lage ε_c eines Rumpfniveaus die chemische Umgebung eines Atoms widerspiegelt. Diese Aussage kann man verstehen, wenn man ein einfaches Bild (Abb. 3.1) betrachtet, daß auf Fadley (Fad 68) zurückgeht. Man betrachtet ein Atom als harte Kugel und stellt sich vor, daß die gesamte Valenzladung auf der Kugeloberfläche sitzt. Der Radius des Atoms ist dann gleich dem Abstand r_v der Valenzladung $-n_v e$ vom Kern. Dabei ist n_v die Anzahl der Valenzelektronen. Wenn sich, etwa infolge einer geänderten chemischen Umgebung des Atoms, die Zahl der Valenzelektronen um δn_v ändert, dann ändert sich auch das elektrostatische Potential im Inneren des Atoms und auf dessen Oberfläche.

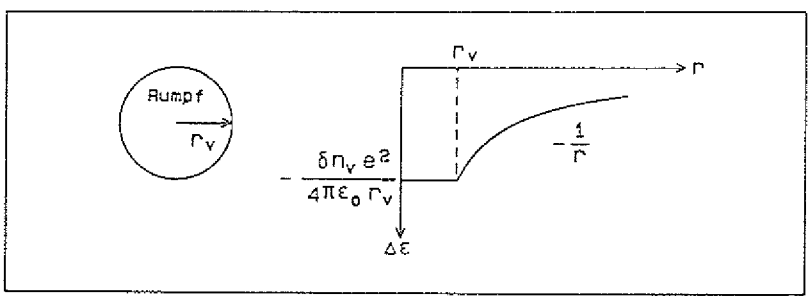


Abb. 3.1 *Änderung der Lage eines Rumpfniveaus aufgrund zusätzlicher Valenzladung $-\delta n_v e$.*

Sowohl Rumpf- als auch Valenzelektronen spüren dieses geänderte Potential und ihre Niveaus werden um etwa denselben Betrag verschoben (Spa 85):

$$\Delta\varepsilon_c \approx \Delta\varepsilon_v = -\frac{\delta n_v e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_v} \tag{3.4}$$

Durch eine geänderte chemische Umgebung kann also die Lage der Niveaus verschoben werden. In den folgenden Kapiteln 3.1 bis 3.3 soll untersucht werden, inwieweit man durch eine Messung von Verschiebungen der Bindungsenergie E_B auf die Verschiebung in ε_c schließen kann.

3.1 Anfangs- und Endzustandseffekte in der Photoemission

Wie im vorigen Abschnitt erläutert, unterscheidet sich die Lage ε_c eines Rumpfniveaus c von der gemessenen Rumpfniveaubindungsenergie E_B gerade um E_R. Da die in dieser Arbeit bestimmten Verschiebungen immer gemessene Bindungsenergieverschiebungen sind, definieren wir hier:

$$\Delta_{i,j}(Z) = E_{B,i}(Z) - E_{B,j}(Z) \tag{3.5}$$

Dabei sind $E_{B,i}(Z)$ und $E_{B,j}(Z)$ die gemessenen Rumpfniveaubindungsenergien der Elektronen eines bestimmten Niveaus (i.a. des $4f_{7/2}$ Niveaus) des Elements Z in verschiedenen Umgebungen i und j. Um nun aus diesen Verschiebungen $\Delta_{i,j}(Z)$ auf eine Änderung der Niveaus von ε_j nach ε_i schließen zu können, suchen wir eine Beziehung zwischen diesen drei Größen. Dazu lassen wir das Argument Z weg und betrachten E_B als Funktion der Gesamtenergie E des Kristalls (Sla 74, Wil 78). Die Gesamtenergie des Kristalls vor und nach der Emission eines Elektrons aus dem Niveau c unterscheidet sich gerade um die Bindungsenergie E_B, die man dem Kristall zufügen muß, um ein Elektron auszulösen:

$$E_B = E(n_c - 1) - E(n_c) \tag{3.6}$$

Dabei ist n_c die Anzahl der Elektronen im Rumpfniveau c des Atoms, aus dem die Emission erfolgen soll. Setzt man E als analytische Funktion der Besetzung n_c von Niveau c des betrachteten Atoms an, dann kann man (3.6) in eine Taylorsche Reihe entwickeln:

$$E(n_c - \delta n_c) - E(n_c) = - \frac{\partial E(n_c)}{\partial n_c} \delta n_c + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(n_c)}{\partial n_c^2} (\delta n_c)^2 - + \ldots \tag{3.7}$$

Im Photoemissionsexperiment ist $\delta n_c = +1$. Für diesen Fall hat Slater (Sla 74) die rasche Konvergenz der Reihe (3.7) gezeigt, weshalb wir nach dem zweiten Glied abbrechen und mit (3.1) schreiben:

$$E_B = \varepsilon_c(n_c) - \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_c(n_c)}{\partial n_c} \tag{3.8}$$

Der erste Beitrag zu E_B ist also die Lage des Rumpfniveaus c unterhalb des Fermi-Niveaus, das ist der negative Energieeigenwert des Elektrons im ungestörten Atom. Der zweite Beitrag beschreibt die Änderung der Lage dieses Niveaus mit der Besetzung. Diese Änderung ist der Endzustandseffekt. Nach Vergleich mit (3.3) findet man also die Relaxationsenergie:

$$E_R(n_c) = \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_c(n_c)}{\partial n_c} \tag{3.9}$$

Um weitere Aussagen über E_R machen zu können, betrachten wir die Differenz von ε_c nach und vor der Emission eines Elektrons als analytische Funktion von Z, n_c und der Anzahl n_v der Valenzelektronen, analog zu einer Betrachtung von Williams und Lang (Wil 78). Ein Rumpfloch an einem Atom eines Metalls wird durch ein zusätzliches Valenzelektron an diesem Atom sofort abgeschirmt (Joh 80). Das bedeutet, daß man sich das Atom nach der Emission als neutrales, angeregtes Atom Z^* vorstellen kann, bei dem ein Rumpfelektron in das Valenzband gehoben wurde:

$$\varepsilon_c(n_c - 1) - \varepsilon_c(n_c) = \varepsilon_c(Z^*, n_c - 1, n_v + 1) - \varepsilon_c(Z, n_c, n_v) \tag{3.10}$$

Man kann nun noch einen Schritt weitergehen und die Näherung der äquivalenten Atomrümpfe durchführen (Joh 80). Dabei stellt man sich vor, daß ein Atomrumpf der Konfiguration "Z^*, n_c-1" nach außen genauso wirkt, wie ein Rumpf der Konfiguration "$Z+1, n_c$", d.h. man denkt sich die fehlende negative Ladung im Niveau c als zusätzliche positive Ladung im Kern. Diese Näherung wird für zunehmende Entfernung vom Kern immer besser und gibt eine gute Beschreibung für die Wirkung des Rumpfpotentials auf die Lage der Valenzniveaus. Hier wird aber die Lage der Rumpfniveaus selbst betrachtet und die Näherung ist deshalb möglicherweise grob. Aus (3.10) wird dann:

$$\varepsilon_c(n_c - 1) - \varepsilon_c(n_c) \approx \varepsilon_c(Z + 1, n_c, n_v + 1) - \varepsilon_c(Z, n_c, n_v) \tag{3.11}$$

Damit folgt

$$\varepsilon_c(n_c - 1) \approx \varepsilon_c(Z + 1) \tag{3.12}$$

und

$$\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial n_c} \approx - \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial Z} . \tag{3.13}$$

Wir wollen nun Gleichung (3.5) für zwei unterschiedliche Fälle betrachten. In beiden Fällen soll mit dem Index i ein Atom der sauberen Oberfläche bezeichnet werden (i = s). Im ersten Fall steht j für ein Volumenatom (j = b) und im zweiten Fall für ein Oberflächenatom der adsorbatbedeckten Oberfläche (j = ad). Man beachte, daß es sich in jedem Fall um ein Atom desselben Elements Z handelt. Nach Einsetzen von (3.8) und (3.13) erhalten wir dann folgende Gleichungen und Näherungen:

$$\Delta_{s,b} = (\varepsilon_s - \varepsilon_b) - \frac{1}{2} \frac{\partial(\varepsilon_s - \varepsilon_b)}{\partial n_c} \tag{3.14}$$

$$\approx (\varepsilon_s - \varepsilon_b) + \frac{1}{2} \frac{\partial(\varepsilon_s - \varepsilon_b)}{\partial Z} \tag{3.15}$$

$$\Delta_{s,ad} = (\varepsilon_s - \varepsilon_{ad}) - \frac{1}{2}\frac{\partial(\varepsilon_s - \varepsilon_{ad})}{\partial n_c} \tag{3.16}$$

$$\approx (\varepsilon_s - \varepsilon_{ad}) + \frac{1}{2}\frac{\partial(\varepsilon_s - \varepsilon_{ad})}{\partial Z} \tag{3.17}$$

Zu jeder gemessenen Verschiebung tragen also zwei Effekte bei. Der erste Effekt ist die Verschiebung der Rumpfniveaus, auf die das Photoemissionsexperiment keinen Einfluß hat und den man deshalb Anfangszustandseffekt nennt. Der zweite Effekt beruht auf der Änderung der Lage der Rumpfniveaus im Verlauf des Photoemissionsexperiments und wird deshalb Endzustandseffekt genannt. Damit stellt sich die Frage, welcher der beiden Effekte die gemessenen Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen dominiert, zu deren Beantwortung die nächsten Abschnitte beitragen sollen.

3.2 Rumpfniveauverschiebung und Breite des Valenzbandes

In Kapitel 3.1 haben wir gesehen, wie die Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung $\Delta_{s,b}$ zwischen Oberflächen- und Volumenatomen von $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ abhängt. Desjonquères und Mitarb. (Des 80) und Citrin und Wertheim (Cit 83/2) haben, einer Idee von Feibelmann und Mitarb. (Fei 79) folgend, ein einfaches Modell eingeführt, das den Verlauf von $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ mit Z und mit der Orientierung der Oberfläche s erklärt. In diesem Modell, das im folgenden vorgestellt wird, wird die Verschiebung $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ auf eine Verengung des Valenzbandes an der Oberfläche gegenüber dem Volumen zurückgeführt. Wir betrachten das d-Band eines Übergangsmetalls in der Näherung vom stark gebundenen Elektron her als Spin- und m-entartet. Zur weiteren Vereinfachung sollen Rehybridisierungseffekte und Änderungen in der radialen Ausdehnung der Wellenfunktionen vernachlässigt werden.

Wir starten mit der Annahme, daß wir die elektronische Zustandsdichte

$$n(E) = \frac{n_0}{N}\sum_{\underline{k}} \delta(E - E(\underline{k})) \tag{3.18}$$

kennen. Dabei ist n_0 die maximale Besetzung des Bandes und N wieder die Anzahl der Atome im Kristall. E ist jetzt die negativ gezählte Bindungsenergie der Valenzelektronen. Die Schrödinger Gleichung

$$\mathscr{H}(\underline{r})\,|\,\Phi(\underline{k},\underline{r})> \;=\; E(\underline{k})\,|\,\Phi(\underline{k},\underline{r})> \tag{3.19}$$

sei also gelöst.

In der Näherung vom stark gebundenen Elektron lautet diese Lösung (Iba 81):

$$E(\underline{k}) = E_0 - \alpha - \beta(\underline{r}_j - \underline{r}_i) \sum_{j \neq i} e^{i\underline{k}(\underline{r}_j - \underline{r}_i)} \tag{3.20}$$

Dabei ist $\underline{r}_j - \underline{r}_i$ der gerichtete Abstand nächster Nachbarn, E_0 die Lage des Niveaus im freien Atom und α das Kristallfeld-Integral, das die Störung des atomaren Potentials durch das zusätzliche Potential der umgebenden Atomrümpfe beschreibt. β ist das Matrixelement des Orbitalüberlapps benachbarter Atome. Aus einem Grund, den wir später noch sehen werden, heißt β auch Sprung-Integral (engl.: hopping integral). Wir wollen hier, wie bei Bandstruktur-Rechnungen üblich, den Nullpunkt der Energieskala auf E_0-α legen und das Kristallfeld-Integral im weiteren vernachlässigen (All 78). Tatsächlich ist α klein gegen β (Fri 69, Smi 74). Da die d-Wellenfunktionen im Bereich zwischen den Rümpfen etwa exponentiell abfallen, ist es vernünftig, die Abhängigkeit des Sprung-Integrals vom Abstand $r_{ji} = |\underline{r}_j - \underline{r}_i|$ ebenfalls exponentiell anzusetzen (All 78):

$$\beta(\underline{r}_j - \underline{r}_i) = \beta_0 \exp\left\{ -q \cdot \left(\frac{r_{ji}}{r_b} - 1 \right) \right\} \tag{3.21}$$

wobei r_b der Gleichgewichtsabstand nächster Nachbarn im Volumen bei T = 0 K ist. Für q werden in der Literatur häufig Werte zwischen 3 und 5 angegeben, unabhängig vom Element. Wir übernehmen einen für Ir und Pt angegebenen Wert von 3.8 (Spa 84).

Um eine grobe Vorstellung von der Zustandsdichte n(E) zu erlangen, kann man sich der Methode der Momente bedienen (All 78, Hay 72). Die Momente μ_p der elektronischen Zustandsdichte sind definiert durch:

$$\mu_p = \int E^p n(E)\, dE \tag{3.22}$$

Damit wird $\mu_0 = n_0$. Nach Einsetzen von (3.18) ergibt sich:

$$\mu_p = \frac{n_0}{N} \sum_{\underline{k}} E^p(\underline{k}) \tag{3.23}$$

Weitere Auswertung von (3.23) ergibt für $p > 0$ (All 78, Hay 72):

$$\mu_p = n_0 \beta^p P_p \tag{3.24}$$

Dabei ist P_p die mögliche Anzahl von geschlossenen Gängen (Sprüngen) eines Atoms zurück zu sich selbst über p-1 nächste Nachbarn. Der Schritt von (3.23) nach (3.24) wurde durch das Setzen von $E_0 - \alpha = 0$ möglich. Das ist gleichbedeutend mit $\mu_1 = 0$, d.h. das Zentrum von n(E) liegt im Nullpunkt der Energieskala.

Bis hierhin war die Betrachtung delokal. Wir wollen nun zulassen, daß n(E) im Kristall ortsabhängig (lagenabhängig) ist, und definieren deshalb eine lokale Zustandsdichte $n_i(E)$ am Atom i. Der Unterschied in verschiedenen lokalen Zustandsdichten soll seinen Grund in einer geänderten Koordinationszahl K und geänderten Gleichgewichtsabständen r_{ji} zu den nächsten Nachbarn j=1...K haben. Aus Gleichung (3.24) wird dann für p=2:

$$\mu_{2i} = n_0 \sum_{j=1}^{K_i} \beta^2(r_{ji}) \tag{3.25}$$

Wenn i ein Volumenatom ist (i=b), dann wird aus (3.25) mit (3.21)

$$\mu_{2b} = n_0 K_b \beta_0^2 \tag{3.26}$$

wobei K_b die Koordinationszahl der Volumenatome ist. Für ein Atom einer relaxierten Oberfläche mit der Koordinationszahl K_s folgt analog:

$$\mu_{2s} = n_0 \beta_0^2 \sum_{j=1}^{K_s} \exp\left\{ -2q \cdot \left(\frac{r_{js}}{r_b} - 1 \right) \right\} \tag{3.27}$$

Wir zeigen nun, daß μ_{2i} in einer einfachen Beziehung zur Breite der Verteilung $n_i(E)$ steht. Wenn $n_b(E)$ die Zustandsdichte im Volumen ist, dann wird eine w-fach verbreiterte Zustandsdichte gegeben durch:

$$n_w(E) = \frac{1}{w} n_b\left(\frac{E}{w} \right) \tag{3.28}$$

Die Normierung ergibt sich aus $\mu_{0b} = \mu_{0w}$. Die Zentren μ_1 beider Verteilungen bleiben dabei gleich. In Abb. 3.2 a) sind $n_b(E)$ und $n_w(E)$ für w<1 schematisch dargestellt. Durch Einsetzen von (3.28) in (3.22) erhält man:

$$\mu_{2w} = w^2 \mu_{2b} \tag{3.29}$$

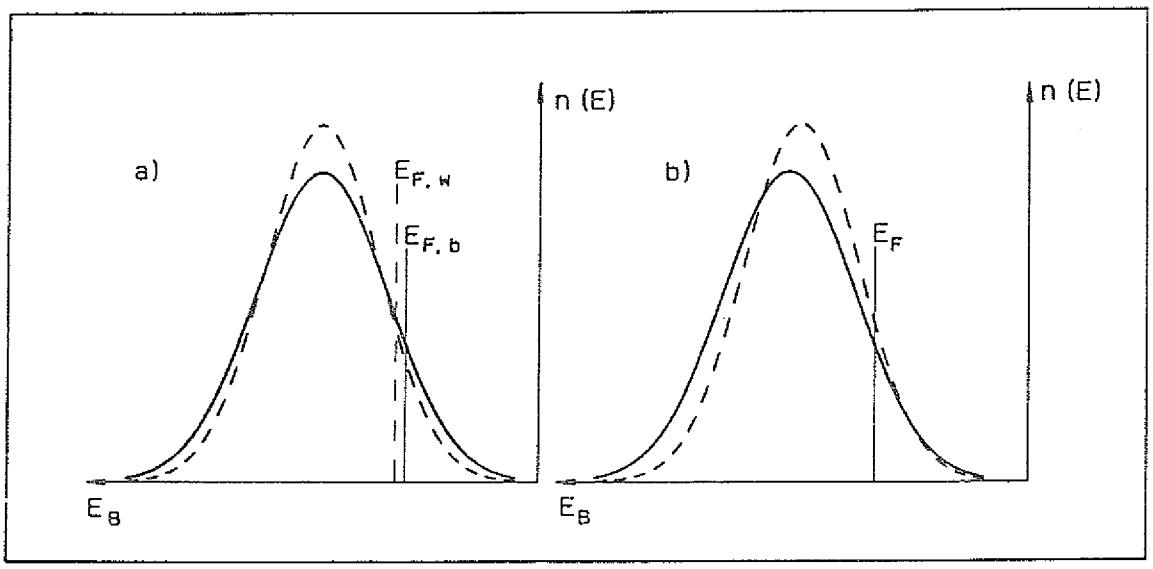


Abb. 3.2 Schematische Darstellung von Zustandsdichten. $n_b(E)$ ist die Zustandsdichte im Volumen (Durchgezogene Kurve in beiden Bildern). Die positive Bindungsenergie E_B steigt nach links an, während die absolute Energie E nach rechts ansteigt. Die gestrichelte Kurve in a) gibt den Verlauf eines verengten, aber nicht verschobenen Bandes $n_w(E)$ wieder. Die gestrichelte Kurve in b) gibt den Verlauf eines verengten und verschobenen Oberflächenbandes $n_s(E)$ wieder.

Besetzt man nun beide Bänder mit gleich vielen Valenzelektronen n_v, dann ergeben sich unterschiedliche Fermi-Niveaus E_F:

$$n_v = \int_{-\infty}^{E_{F,b}} n_b(E)\, dE = \int_{-\infty}^{E_{F,w}} n_w(E)\, dE \tag{3.30}$$

In unserer Näherung soll sich die Zustandsdichte $n_s(E)$ an der Oberfläche von $n_b(E)$ nur in μ_1 und μ_2, nicht aber in der prinzipiellen Form unterscheiden. Diese Annahme ist die größtmögliche Fehlerquelle in unserer Näherung. Sie ist aber dennoch gerechtfertigt, wie man aus Berechnungen der lokalen Zustandsdichten für die Oberfläche und das Volumen sieht (Des 75). Die Unterscheidung in μ_2 wird durch die Gleichungen (3.26) und (3.27) gegeben und bedeutet eine Verengung des Bandes an der Oberfläche gegenüber dem Volumen aufgrund der verringerten Koordinationszahl der Oberflächenatome. Die Unterscheidung in μ_1 folgt aus der Tatsache, daß bei gleicher Besetzung n_v von Oberflächen- und Volumenband, also schichtweiser Neutralität, die Fermi-Niveaus beider Bänder zusammenfallen sollen. Ein, in dieser Näherung vernünftiger Ansatz für $n_s(E)$ ist also ein um ΔE verschobenes und w-fach verbreitertes Band ($w < 1$):

$$n_s(E) = n_w(E - \Delta E) = \frac{1}{w}\, n_b\left(\frac{E - \Delta E}{w}\right) \tag{3.31}$$

In Abb. 3.2 b) sind $n_s(E)$ und $n_b(E)$ schematisch dargestellt. Die Forderung, daß n_v und E_F für $n_b(E)$ und $n_s(E)$ gleich sein sollen, bedeutet:

$$n_v = \int_{-\infty}^{E_F} n_b(E)\, dE \stackrel{!}{=} \int_{-\infty}^{E_F} n_s(E)\, dE \tag{3.32}$$

Nach Einsetzen von $n_s(E)$ aus (3.31) und Substitution folgt daraus:

$$\Delta E = E_F \circ (1 - w) \tag{3.33}$$

Schließlich ergibt sich mit (3.29):

$$\Delta E = E_F \circ \left(1 - \sqrt{\frac{\mu_{2s}}{\mu_{2b}}}\right) \tag{3.34}$$

ΔE ist die Verschiebung des Oberflächenbandes gegenüber dem Volumenband aufgrund eines geringfügig geänderten Potentials an der Oberfläche. Das Rumpfniveau c spürt, wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erläutert, diese Potentialänderung ebenfalls und man kann mit Gleichung (3.4) deshalb schreiben:

$$(\varepsilon_s - \varepsilon_b) \approx -\Delta E = -E_F \circ \left(1 - \sqrt{\frac{\mu_{2s}}{\mu_{2b}}}\right) \tag{3.35}$$

Dabei ergibt sich der Vorzeichenwechsel gegenüber (3.34) daraus, daß die Bindungsenergie E der Valenzelektronen hier eine negative Größe ist, während wir ε positiv zählen wollen.

Bei der Diskussion von (3.35) wollen wir zunächst den Term in Klammern konstant halten und die Änderung von $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ mit der Ordnungszahl Z innerhalb einer d-Reihe untersuchen. Als betrachtete Oberfläche kann man sich dabei z.B. die für das jeweilige Z dichtest gepackte vorstellen. Der Term in Klammern ist positiv. Der Wert für E_F ergibt sich durch Auffüllung des Valenzbandes mit n_v Elektronen nach Gleichung (3.30). Da das Band um die Energie Null zentriert ist, ergibt sich für $n_v < n_0/2$ ein negativer und für $n_v > n_0/2$ ein positiver Wert für E_F. E_F wächst mit der Besetzung n_v des Bandes, also mit der Ordnungszahl, und wechselt in der Mitte einer d-Reihe das Vorzeichen. Daraus ergibt sich für $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ der umgekehrte Verlauf, d.h. für ein Element am Beginn einer d-Reihe ist $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ positiv und fällt zu deren Ende hin monoton ab. In der Mitte der Reihe wechselt $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ das Vorzeichen. Gemessene Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen $\Delta_{s,b}$ zeigen tatsächlich für alle drei d-Reihen im Prinzip einen solchen Verlauf (Abb. 3.3 und Cit 83/2, Ros 80). Eine Abweichung vom monotonen Abfall findet man in der Mitte und am Ende jeder Reihe. Während man in der Mitte jeder Reihe ein lokales Minimum findet, steigt $\Delta_{s,b}$ bei den Edelmetallen wieder an. Dort ist das d-Band aber fast vollständig besetzt, und eine Ladungsumverteilung zwischen Oberfläche und Volumen bezieht einen großen Anteil

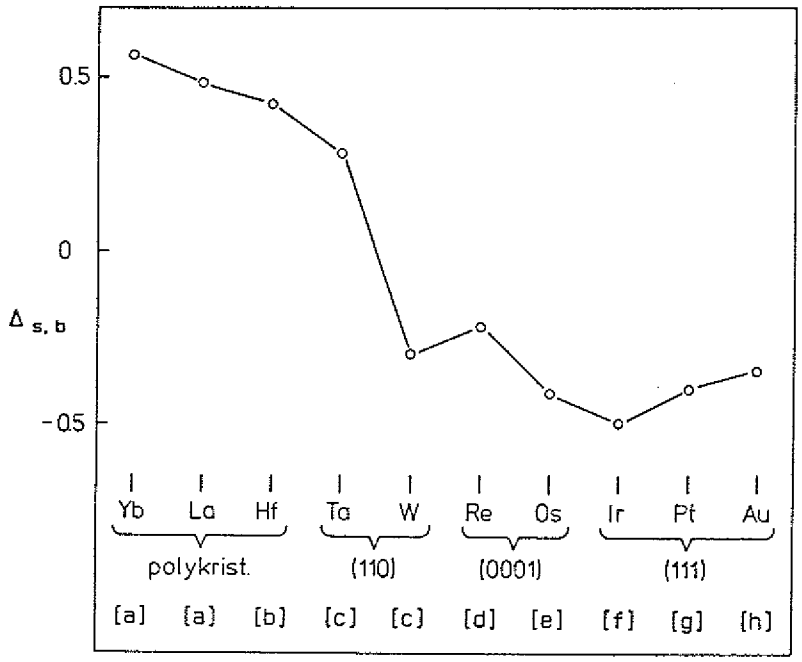


Abb. 3.3 *Gemessene Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung $\Delta_{s,b}$ in Abhängigkeit vom Element für die dichtest gepackten Oberflächen der 5d Metalle. [a]:(Nil 85), [b]:(Nyh 84), [c]:(Spa 85), [d]:(Cas 85), [e]:(Saa 87), [f]:(Vee 80), [g]:(Düc 86), [h]:(Hei 81),*

quasifreier s-Elektronen mit ein. s-Elektronen haben aber einen weniger lokalen Charakter als d-Elektronen, so daß ihre Umverteilung ohne großen Einfluß auf die Änderung der lokalen Zustandsdichte bleibt.

Wir können nun zu der in Abschnitt 3.1 gestellten Frage, ob Anfangs- oder Endzustandseffekte die gemessenen Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen dominieren, für den Fall der sauberen Oberfläche zurückkehren. Dabei lassen wir zunächst die Edelmetalle außer acht. Da $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ mit wachsendem Z monoton fällt, ist der zweite Term in der Näherung (3.15), der den Endzustandseffekt beschreibt, immer negativ. Zumindest für die Elemente am Beginn einer d-Reihe, für die man positive Werte für $\Delta_{s,b}$ findet, dominiert also der Anfangszustandseffekt. Unter der Annahme eines symmetrischen Valenzbandes sind die absoluten Beträge von $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ am Anfang und am Ende einer d-Reihe etwa gleich groß. Dasselbe trifft für die absoluten Beträge von $\Delta_{s,b}$ am Beginn (La,Hf) und am Ende (Os,Ir) einer d-Reihe zu, wie Abb 3.3 zeigt. Da der Endzustandseffekt am Anfang einer Reihe klein ist, ist er das also auch am Ende.

Um eine Aussage über die Größe des Endzustandseffektes $1/2\ \partial(\varepsilon_s - \varepsilon_b)/\partial Z$ in der Mitte der d-Reihe machen zu können, muß man den Verlauf von $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ mit Z kennen. Rechnungen von Desjonquères und Mitarb. (Des 80) dazu zeigen, daß $(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$ im Verlauf einer Reihe tatsächlich monoton fällt,wobei nur in der direkten Mitte der Reihe (W) eine große Steigung, also ein großer Endzustandseffekt, auftritt. Das lokale Minimum der gemessenen Werte $\Delta_{s,b}(Z)$ bei W könnte seinen Grund also in einem erhöhten Endzustandseffekt haben. Für die restlichen Metalle der Reihe kann dieser Endzustandseffekt als klein angenommen werden.

Für die Edelmetalle ergibt sich eine etwas andere Situation, wie am Beispiel des Goldes erläutert werden soll. Δ_{sb} ist hier größer (weniger negativ) als bei Platin. Wie oben beschrieben, kann das auf einen gegenüber Pt verringerten Betrag von

$(\varepsilon_s - \varepsilon_b)$, infolge der geänderten s-d-Hybridisierung bei Au, zurückgeführt werden. Damit ändern sich aber auch $\partial(\varepsilon_s - \varepsilon_b)/\partial Z$ für Au und Pt. Während diese Ableitung für Au positiv wird, kann man für Pt keine Aussage treffen. Es wird aber vermutet, daß eine Änderung der Richtung des Endzustandseffektes zwischen Ir und Pt dafür verantwortlich ist, daß $\Delta_{s,b}(Pt)$ etwas größer als $\Delta_{s,b}(Ir)$ ist und nicht umgekehrt, wie zu erwarten gewesen wäre.

Für die saubere Oberfläche sind die Endzustandseffekte also immer klein (mit Ausnahme der Elemente in der Mitte der Reihe) und man kann deshalb (3.14) und (3.35) zusammenfassen zu:

$$\Delta_{s,b}(Z) = c(Z) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{\mu_{2s}}{\mu_{2b}}}\right) \tag{3.36}$$

Dabei ist c(Z) eine materialabhängige Konstante, die man z.B. aus der Messung von $\Delta_{s,b}(Z)$ für die dichtest gepackte Fläche unter der Annahme, daß diese Fläche keine Relaxation zeigt, gewinnen kann. Für eine nicht relaxierte Fläche kann man (3.36) unter Benutzung von (3.26) und (3.27) schreiben als:

$$\Delta_{s,b}(Z) = c(Z) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{K_s}{K_b}}\right) \tag{3.37}$$

Aus (3.37) sieht man, daß ohne Relaxation die Verschiebung $\Delta_{s,b}$ betragsmäßig um so größer wird, je kleiner K_s ist, je offener also die Flächen sind. Diese Erwartung wird experimentell häufig bestätigt (z.B. Smi 82). Falls die Flächen jedoch eine erhebliche Relaxation zeigen, muß man (3.37) ersetzen durch:

$$\Delta_{s,b}(Z) = c(Z) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{K_s} \exp\left\{-2q \cdot \left(\frac{r_{js}}{r_b} - 1\right)\right\}}{K_b}}\right) \tag{3.38}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wird in Kapitel 7. die Verträglichkeit der gemessenen Verschiebungen $\Delta_{s,b}$ für die (110)-1×2 Flächen von Ir, Pt und Au mit dem in Kapitel 2. angegebenen Strukturmodell für diese Flächen unter Berücksichtigung der Relaxation geprüft werden.

3.3 Thermodynamisches Modell

In den Kapiteln 3.1 und 3.2 wurde die Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung in eine Eigenwert- und eine Relaxationsverschiebung unterteilt und die Größe beider Beiträge für die saubere Oberfläche diskutiert. Man kann $\Delta_{s,b}$ aber auch von einem thermodynamischen Standpunkt aus betrachten, wie Johansson und Mitarb. (Joh 80,

Ros 80) zeigen. Diese Autoren konstruieren einen Born-Haber-Kreisprozeß, der $\Delta_{s,b}(Z)$ mit der Differenz der Freien Oberflächenenergien zwischen den Elementen Z und Z + 1 verknüpft:

$$\Delta_{s,b}(Z) \approx \gamma_s(Z+1) - \gamma_s(Z) \tag{3.39}$$

Dabei ist γ_s die mikroskopische Freie Oberflächenenergie pro Oberflächenatom, wie in Gleichung (2.1) definiert. Gleichung (3.39) gilt für jede kristallografische Orientierung getrennt, unter der Voraussetzung, daß die Oberfläche s der gewählten Orientierung für Z und Z + 1 dieselbe Struktur zeigt. Ihr wesentlicher Vorteil liegt darin, daß sie Anfangs- und Endzustandseffekte implizit enthält. Sie hat sich als außerordentlich treffsicher bei der Vorhersage von $\Delta_{s,b}(Z)$ bei bekannten Werten für $\gamma_s(Z)$ und $\gamma_s(Z+1)$ erwiesen (Spa 85).

Umgekehrt kann man Gleichung (3.39) verwenden, um bei bekannten Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen Anisotropien der Freien Oberflächenenergien zu bestimmen und damit Gründe für die Rekonstruktion bestimmter Flächen zu finden (Bon 87,88/2).

3.4 Adsorbatinduzierte Verschiebungen

In den beiden letzten Abschnitten haben wir uns mit der Verschiebung $\Delta_{s,b}$ für die reine Oberfläche, d.h. mit der Diskussion von Gleichung (3.14) beschäftigt. Wir wollen nun davon ausgehen, daß wir die Rumpfniveaubindungsenergie $E_{B,s}$ der Oberflächenatome kennen, und untersuchen, wie sich diese Bindungsenergie ändert, wenn man ein Adsorbat auf die Oberfläche bringt.

Der Grundgedanke ist dabei, daß das Potential der Oberflächenatome durch die Ladungsumverteilung zwischen Adsorbat und Oberfläche geändert wird. Nach Gleichung (3.4) spüren die Rumpfniveaus der Oberflächenatome dieses geänderte Potential und werden entsprechend verschoben. Betrachtet man zunächst nur den ersten Term in Gleichung (3.16), also den Anfangszustandseffekt, dann erwartet man insbesondere einen positiven Wert für $(\varepsilon_s - \varepsilon_{ad})$, wenn das Adsorbat elektropositiv ist, und einen negativen Wert $(\varepsilon_s - \varepsilon_{ad})$ für ein elektronegatives Adsorbat. Dieses einfache Bild steht aber nicht im Einklang mit experimentell gefundenen Verschiebungen. Deshalb argumentieren Apai und Mitarb. (Apa 83), daß man den Charakter der umverteilten Ladung, also s-, p-, oder d-artig, mit in die Überlegung einbeziehen muß. Dieses Argument ist vernünftig, da, wie in Kapitel 3.2 ausgeführt, eine eher lokale, d-artige Ladung einen größeren Einfluß auf die Rumpfniveauverschiebung hat als eine weniger lokalisierte, s-artige Ladung.

Selbst wenn man diese Überlegung mit einbezieht, bleibt aber fraglich, ob die adsorbatinduzierten Verschiebungen $\Delta_{s,ad}$ allein als Anfangszustandseffekt interpretierbar sind, ob also der zweite Term in der Gleichung (3.16) bzw. der Näherung (3.17) zu vernachlässigen ist. Betrachten wir dazu in einem Gedankenexperiment ein Adsorbat A auf den äquivalenten Flächen eines (Z-1)-, eines Z- und eines (Z+1)-Kristalls. Die Adsorption von A auf (Z-1) und Z soll mit etwa derselben

Adsorptionswärme und derselben Ladungsumverteilung, also mit sehr ähnlichen Verschiebungen (ε_s - ε_{ad}) aufgrund des Anfangszustandseffekts verbunden sein. Auf (Z + 1) möge A dagegen sehr viel schwächer gebunden sein und damit ein deutlich verschiedenes (ε_s - ε_{ad}) haben (Abb. 3.4a). Für diesen Fall kann die mit dem Endzustandseffekt verbundene Verschiebung 1/2 $\partial(\varepsilon_s - \varepsilon_{ad}) / \partial Z$ für das Element Z betragsmäßig sehr groß werden (Abb. 3.4b) und den wesentlichen Beitrag zur gemessenen Verschiebung $\Delta_{s,ad}$ (Abb. 3.4c) liefern. Bei der adsorbatinduzierten Verschiebung kann man also die Endzustandseffekte nicht als klein voraussetzen.

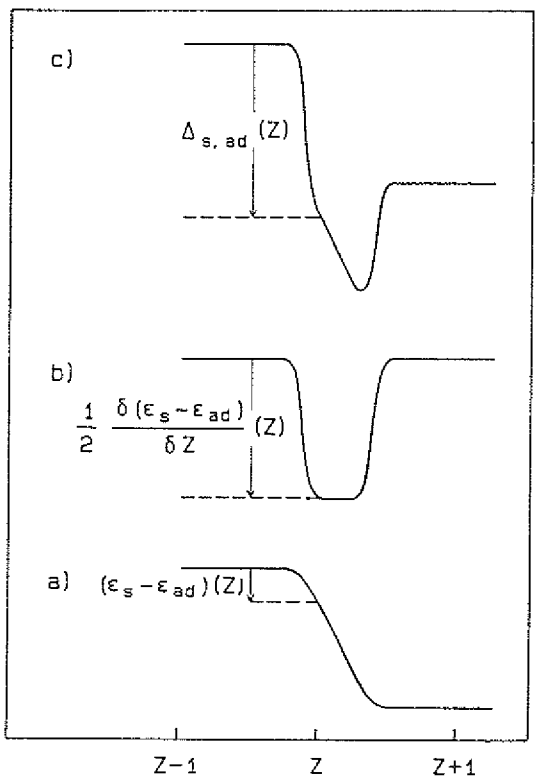


Abb. 3.4 *a) Schematischer Verlauf des Anfangszustandseffekts für ein Adsorbat, das auf dem Metall (Z + 1) anders gebunden ist als auf Z und (Z-1). b) Daraus mit der Näherung (3.17) bestimmter Verlauf des Relaxationseffekts . c) Summe beider Effekte.*

Insbesondere ist es ohne weitere Annahmen oder Kenntnisse nicht möglich, aus einer gemessenen Verschiebung auf einen Ladungsübertrag zwischen Adsorbat und Substrat zu schließen. In den Kapiteln 6. und 7. wird auf dieses Gedankenexperiment für CO als Adsorbat auf Ir, Pt und Au konkret eingegangen.

Analog zum letzten Abschnitt, Kapitel 3.3, kann man auch für die adsorbatinduzierte Verschiebung einen Born-Haber-Zyklus einführen, der diesmal die gemessenen Verschiebungen $\Delta_{s,ad}$ mit der Differenz der Adsorptionswärmen $E_{ad}(Z)$ des Adsorbates ad auf den Flächen s der Substrate Z und (Z + 1) verknüpft (Tré 81):

$$\Delta_{s,ad}(Z) = \sigma[E_{ad}(Z+1) - E_{ad}(Z)] \tag{3.40}$$

Dabei ist σ die lokale Adsorbat-zu-Substrat-Stöchiometrie. Tréglia und Mitarb. benutzen 1/n anstelle von σ, wobei n die Anzahl der Oberflächenatome ist, an die ein Adsorbat gebunden ist, und betrachteten isolierte Adsorbate. Bei höheren Bedeckungen, wo mehr als ein Adsorbat an dasselbe Substratatom gebunden sein kann, ist das stöchiometrische Verhältnis eher angebracht. Man beachte, daß σ die

lokale Stöchiometrie ist. Oberflächenatome, die nicht direkt an ein Adsorbat gebunden sind, dürfen bei der Berechnung von σ nicht mitgezählt werden. Der üblicherweise definierte Bedeckungsgrad zählt solche Atome mit. In Kapitel 7. wird die Verträglichkeit von Gleichung (3.40) mit gemessenen Werten für $\Delta_{s,ad}$ überprüft.

4. Experimentelles

Abb. 4.1 zeigt schematisch den Aufbau eines Photoemissionsexperiments. Die Wahl der Photonenenergie $\hbar\omega$, des Einfallswinkels α und des Abgriffwinkels ϑ hängt dabei vom Ziel des Experiments ab. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen lautete das Ziel, die $4f_{7/2}$ Niveauverschiebung zwischen Oberflächen- und Volumenatomen zu messen.

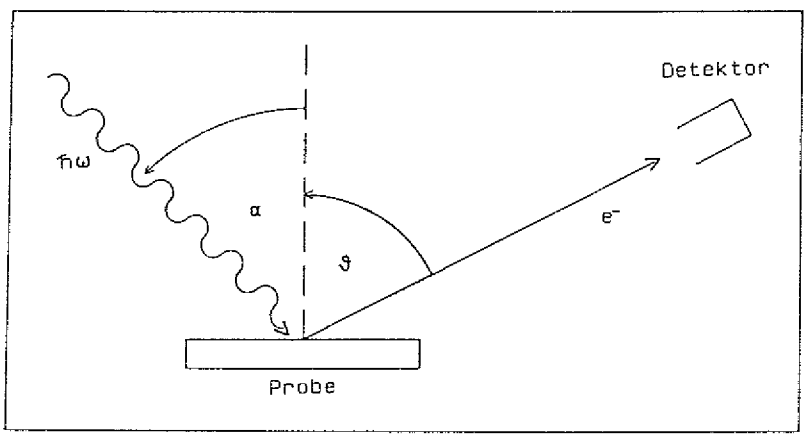


Abb. 4.1 Schematischer Aufbau eines Photoemissionsexperiments . Ein Photon der Energie $\hbar\omega$ trifft unter dem Winkel α gegen die Oberflächennormale auf die Probe und löst ein Elektron e^- aus, das die Probe unter dem Winkel ϑ verläßt und in einem Detektor energie- und winkelaufgelöst nachgewiesen wird.

Im Photoemissionsspektrum sollten die Beiträge, die von Volumenatomen herrühren (Volumenpeaks), ähnlich intensiv erscheinen, wie die Beiträge der Oberflächenatome (Oberflächenpeaks), weil man diese Beiträge nicht getrennt messen kann. Die Anzahl der Volumenatome ist aber groß gegen die Anzahl der Oberflächenatome, weshalb die Emission aus dem Volumen stark unterdrückt sein muß. Die erste Forderung lautet hier also $\hbar\omega$ und ϑ so zu wählen, daß das Experiment möglichst oberflächenempfindlich ist.

Die gemessenen Verschiebungen $\Delta_{s,b}$ sind von der Größenordnung 0.5 eV. Um Oberflächen- und Volumenpeaks trennen zu können, sollte die experimentelle Auflösung möglichst hoch sein. Daraus ergibt sich als zweite Forderung, daß die Linienbreite der anregenden Strahlung, gefaltet mit der Spektrometerverbreiterung, einen Wert von 0.5 eV möglichst nicht überschreiten sollte.

Wir wollen zunächst die erste Bedingung genauer betrachten. Die Eindringtiefe von Röntgenphotonen in einen Kristall ist groß gegen die Austrittstiefe von Elektronen der

hier betrachteten kinetischen Energien. Man kann deshalb ansetzen, daß der Beitrag der n-ten Lage zur Gesamtintensität in einem Peak nur von der Dämpfung der Photoelektronen durch die darüberliegenden Lagen abhängt. Wenn man die Abzählung der Lagen bei der Oberfläche mit Null beginnt, lautet die Dämpfungsgleichung (Sea 79):

$$I_n = I_0 \cdot e^{-\frac{nd}{\lambda \cos \vartheta}} \tag{4.1}$$

Dabei ist I_0 die von einer Lage herrührende Intensität ohne Dämpfung, d der Lagenabstand und λ die mittlere freie Weglänge. Durch Summation der gemäß (4.1) gegebenen Intensitätsbeiträge über die Oberfläche (Atome 1 und 2 in Abb. 2.2) bzw. das Volumen (Atome 3 bis ∞) und nach Ersetzen durch die Summenformel der geometrischen Reihe, findet man das Intensitätsverhältnis von Oberflächen- zu Volumenbeiträgen für die Missing-Row-Struktur:

$$\frac{I_s}{I_b} = \frac{1}{2} e^{\frac{3}{2} \frac{d}{\lambda \cos \vartheta}} + e^{\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}} - \frac{1}{2} e^{\frac{1}{2} \frac{d}{\lambda \cos \vartheta}} - 1 \tag{4.2}$$

Aus (4.2) bzw. direkt aus (4.1) sieht man, daß I_s/I_b um so größer wird, je kleiner λ und je größer ϑ ist. Die mittlere freie Weglänge λ hängt von der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen ab und hat für 30 eV $< E_{kin} <$ 80 eV ein breites Minimum. Für die Messung der $4f_{7/2}$ Niveaus von Ir, Pt und Au sollte $\hbar\omega$ deshalb zwischen 120 und 140 eV liegen. Neben der Verwendung von Synchrotronstrahlung bietet sich in diesem Energiebereich die Y Mζ-Strahlung wegen ihrer günstigen Photonenenergie von 132.3 eV als Lichtquelle an. Beide Strahlungsquellen erfüllen außerdem die Forderung nach einer geringen Breite der Anregungslinie, wobei die Verwendung von Synchrotronstrahlung hier in der Regel günstiger ist.

Ein detaillierter Vergleich beider Strahlungsquellen findet sich am Ende des nächsten Abschnitts (Kapitel 4.1) und in Kapitel 7.1.

4.1 Experimenteller Aufbau

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Photoemissionsmessungen wurden alternativ bei BESSY oder mit einer Y Mζ-Quelle durchgeführt. Es wird zunächst die Apparatur mit der Y Mζ-Quelle beschrieben.

Die Verwendung der Y Mζ-Quelle hat die oben beschriebenen Vorteile der günstigen Photonenenergie und der geringen Linienbreite. Unter Atmosphärenbedingungen oxidiert Yttrium aber sofort, was sich in einer erhöhten Linienbreite und verringerten Photonenausbeute auswirkt (Nil 76, Hol 67). Eine saubere Y Anode mußte deshalb nach jedem Öffnen der Apparatur in situ durch Aufdampfen neu hergestellt werden. Die Details der dazu aufgebauten Apparatur und der Anodenpräparation sind an anderer Stelle veröffentlicht worden (Düc 86). Hier wird nur eine kurze Funktionsbeschreibung gegeben, die Änderungen im apparativen Aufbau gegenüber der früheren Beschreibung enthält.

Die Experimente wurden in einer UHV-Kammer (Ultra Hoch Vakuum) mit einem Basisdruck von 3×10^{-9} Pa durchgeführt. Die Anode wurde durch Verdampfung eines Stücks Y aus einem Mo-Schiffchen (Ofen) mit Y beschichtet. Die Aufdampfrate konnte mit einem Schichtdickenmonitor gemessen werden. Die Verdampfung erfolgte bei 1550 K und einem Druck von maximal 3×10^{-7} Pa. Eine Schichtdicke von 1300 Å Y war ausreichend, um reine Y Mζ-Strahlung zu erhalten. Die Reinheit der Y Anode, d.h. die Abwesenheit von Yttriumoxyd, konnte überprüft werden, indem man im Photoemissionsspektrum nach Strukturen suchte, die von O Kα-Strahlung (525 eV) herrühren konnten. Die apparative Auflösung wurde durch Messung der Breite der Fermi-Kante bei Nickel zu 0.54 eV bestimmt, bei einer Passenergie des Spektrometers von 5 eV. Beim Einlassen von Gasen in den Rezipienten konnte die Anode durch ein in situ verschließbares Fenster und differentielles Pumpen gegen die Hauptkammer abgeschlossen werden. Diese Abschirmung bewahrte die Anode bis zu einem O_2-Partialdruck von 10^{-4} Pa in der Hauptkammer vor der Oxydation.

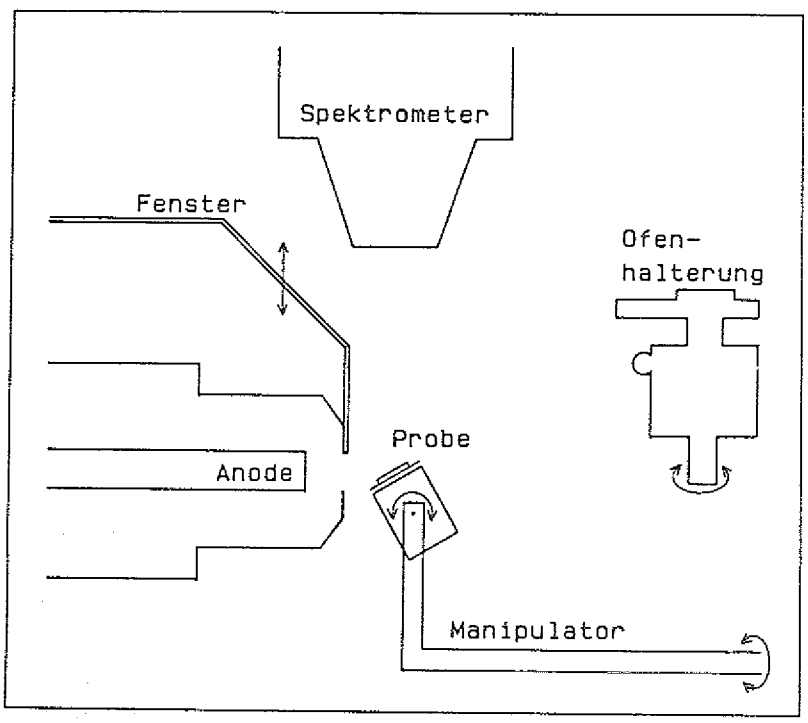


Abb. 4.2 Vertikaler Schnitt durch das Zentrum der UHV-Apparatur mit der Y Anode. Gezeigt ist die Einstellung zur Photoemissionsmessung . Zur Aufdampfung von Yttrium auf die Anode wird die Probe nach unten und der Ofen vor die Anode geschwenkt. Beim Einlassen von Gasen in den Rezipienten wird das Fenster vor der Anode geschlossen, um ihre Kontamination zu verhindern.

Nach erfolgter Präparation der Anode konnte der Ofen weggeschwenkt und die Probe vor der Röntgenröhre postiert werden. Der Abstand zwischen Anode und Probe betrug dabei 20 mm. In Abb. 4.2 ist diese Anordnung dargestellt. Durch Beschuß der Anode mit 5 keV Elektronen wurde die charakteristische Y Mζ-Strahlung induziert, die dann auf die Probe fiel und dort Photoelektronen auslöste. Der unter dem Winkel ϑ austretende Anteil dieser Photoelektronen konnte in einem Spektrometer (HAC 100 von VSW) energieaufgelöst nachgewiesen werden. Das Spektrometer wurde dabei über ein Interface (ESCA von VSW) von einem Computer (HP 300) gesteuert, der auch die numerische Erfassung der anfallenden Daten übernahm und die graphische Darstellung der aufgenommenen Spektren auf einem Bildschirm während der Messung ermöglichte. Durch eine Drehung der Probe um die in Abb. 4.2 angegebene Achse war es möglich, den Abgriffwinkel ϑ zu ändern. Wegen der festen Anordnung von

Röntgenröhre und Spektrometer zueinander konnte ϑ aber nur in einem Bereich von $30° < \vartheta < 60°$ variiert werden. Bei kleineren Winkeln fiel nicht mehr genug Licht auf die Probe und bei größeren Winkeln sah das Spektrometer wegen des Abbildungsflecks der Größe 10x4 mm auch Teile des Probenhalters.

Mit derselben Anordnung wie bei der Photoemissionsspektroskopie konnte auch Auger-Elektronenspektroskopie betrieben werden, um die Reinheit der Probenoberflächen zu bestimmen. Die Auger-Prozesse wurden durch eine separate Elektronenkanone angeregt. Der Nachweis der Auger-Elektronen erfolgte mit demselben Spektrometer, wie bei der Photoemission. Dabei wurde im Pulszählbetrieb mit numerischer Differentiation gearbeitet (Sea 83).

Die Proben wurden durch die Wärmestrahlung einer heißen Wolframwendel hinter den Kristallen auf maximal 1150 K geheizt und waren so auch bei diesen Temperaturen meßbar, ohne daß die Art des Heizens die Messung verfälscht hätte. Zum Säubern konnten die Proben durch Elektronenbeschuß auf maximal 1700 K geheizt werden. Mit Hilfe eines Kühlfingers, der von flüssigem Stickstoff durchströmt wurde, konnte auch bei Temperaturen bis 110 K hinunter gemessen werden. Allerdings lag die durch Wärmestrahlung maximal erreichbare Temperatur bei eingebautem Kühlfinger bei 850 K. Die Messung tiefer Temperaturen erfolgte mit einem NiCr-Ni Thermoelement, wobei der Eispunkt von Wasser und die Temperatur von flüssigem Stickstoff als Referenztemperatur verwandt wurden. Hohe Temperaturen wurden mit einem Pt-PtRh Thermoelement gemessen. Zur Reinigung der Kristalle war das System mit einer Ionenkanone ausgerüstet. Adsorbate konnten mit einem Gaseinlaßsystem bzw. einer K-Verdampferquelle aufgebracht werden.

Die Experimente bei BESSY wurden am Strahlrohr TGM-3 mit einem winkelauflösenden Spektrometer (ARIES von VSW) durchgeführt. Bei einer Photonenenergie von 120 eV war die apparative Auflösung besser als 0.45 eV. Wegen der geringen Größe des Lichtflecks auf der Probe und der Möglichkeit, das Spektrometer im Rezipienten zu bewegen, konnten α und ϑ hier über einen großen Bereich getrennt variiert werden. Die Kammer war mit einem LEED-System ausgerüstet, um die Ordnung der Oberfläche zu beobachten. Sowohl mit der Synchrotron- als auch mit der Y Mζ-Strahlung betrug die Meßzeit für ein hinreichend glattes Spektrum 30 bis 60 Minuten. In Tab. 4.1 sind die Eigenschaften beider Strahlungsquellen gegenübergestellt. Auf den ersten Blick scheinen die oberen vier Punkte dieser Gegenüberstellung für die Verwendung der Synchrotronstrahlung bei der Untersuchung von Rumpfniveauverschiebungen zu sprechen. Das gilt besonders für das Auflösungsvermögen. Allerdings ist die Synchrotronstrahlung nicht absolut stabil. Die Photonenenergie und die Auflösung hängen von der Strahllage im Ring und der Justierung des Strahlrohrs ab, und können sich insbesondere zwischen zwei Injektionen oder nach erneutem Anfahren der gleichen Photonenenergie durchaus um 0.1 eV verändern. Diese möglichen Änderungen lassen die Bildung von Differenzspektren oder die Anpassung verschiedener Spektren mit denselben Parametern anders als bei der Y Mζ-Strahlung aber nicht zu. Auf der anderen Seite erwies es sich als unmöglich, aus einem mit Y Mζ-Strahlung gemessenen Spektrum mehr als zwei Beiträge zu einem Peak zu extrahieren.

Tab 4.1 Vergleich zwischen Synchrotron- und Y Mζ-Strahlung	
Synchrotron	Y Mζ
$\hbar\omega$ wählbar, aber nicht stabil	$\hbar\omega$ = 132.3 eV, stabil
Auflösung 0.25 - 0.45 eV,aber nicht stabil	Auflösung 0.54 eV, fest
wenig Untergrund	hoher Untergrund
α und ϑ über großen Bereich getrennt veränderbar	$\alpha + \vartheta = 90° \Rightarrow$ Bereich für ϑ stark eingegrenzt $30° < \vartheta < 60°$
keine aufwendige Probenpräparation	aufwendige Probenpräparation möglich
teuer	preiswert
nicht immer zugänglich	immer zugänglich

So sind Synchrotron und Y Mζ weniger als konkurrierend, sondern als sich gegenseitig ergänzend anzusehen. Dort, wo man mehr als zwei Beiträge zu einem Peak erwartet und die Probenpräparation einfach ist, ist die Synchrotronstrahlung die geeignetere Lichtquelle, während die Y Mζ-Strahlung bei aufwendiger Probenpräparation und nicht mehr als zwei Beiträgen zu einem Peak vorzuziehen ist.

4.2 Probenpräparation

Die Ir-, Pt- und Au-Proben wurden aus Einkristallstäben senkrecht zur [110] Richtung geschnitten, präzise orientiert (Abweichung max. 15') und poliert. Nach Einbau der Kristalle konnten mit AES (Auger Elektronen Spektroskopie) Verunreinigungen der Oberflächen bestimmt und durch angemessene Reinigungsprozeduren beseitigt werden.

Au zeigte nach dem ersten Einbau nur C und Si als Oberflächenverunreinigungen. Beide Verunreinigungen konnten durch den Beschuß mit 600 eV Ar-Ionen beseitigt werden. Zur Ausheilung der dadurch verursachten Oberflächendefekte wurde bei 800 K getempert. Nach längerem Tempern bei Temperaturen zwischen 400 und 800 K zeigten sich zunächst K Verunreinigungen der Oberfläche, die durch Segregation von K aus dem Volumen verursacht wurden. Da an diesem Kristall auch bei solchen Temperaturen Messungen durchgeführt werden sollten, mußte die Volumenverunreinigung soweit verarmt werden, bis die Oberfläche bei hohen Temperaturen für die Dauer einer Messung (60 min) frei von K blieb. Dazu waren Zyklen von abwechselndem Tempern und Ar-Ionenbeschuß über mehrere Wochen notwendig.

Pt zeigte nach dem ersten Einbau C, K und Ca als Oberflächenverunreinigungen. Während K und Ca durch Beschuß mit 600 eV Ar-Ionen beseitigt werden konnten, waren zur Reinigung der Fläche von atomarem Kohlenstoff mehrere Heizzyklen in 2×10^{-5} Pa O_2 bei 900 K und Tempern auf 1500 K notwendig.

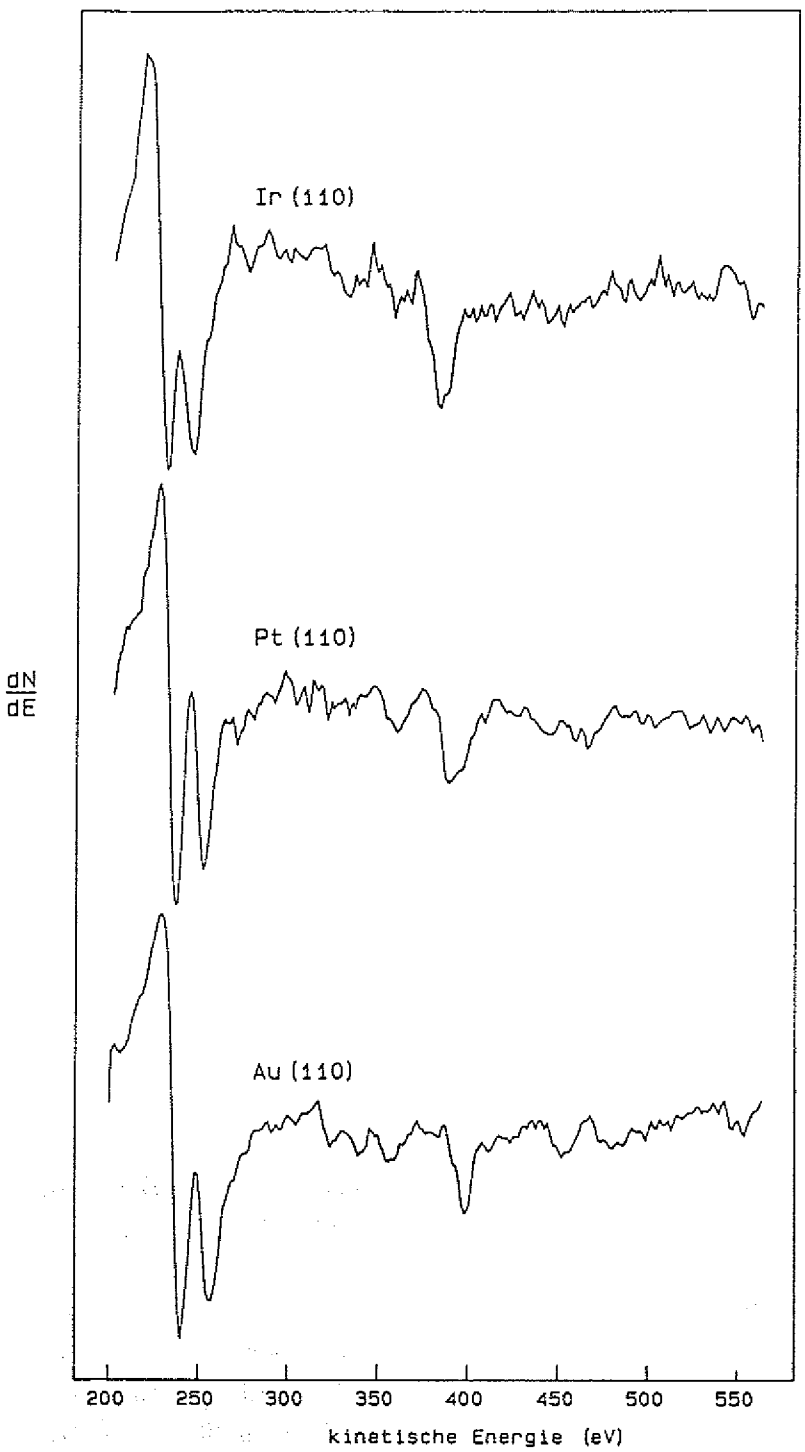


Abb. 4.3 Auger-Spektren der reinen Ir, Pt und Au (110) Flächen.

Die so präparierte Oberfläche zeigte in der ARIES-Kammer ein klares 1x2 LEED Beugungsmuster. Die Reinheit der Oberfläche bei hohen Temperaturen war auch hier ein Problem. Wie bei Gold zeigte sich nach längerem Heizen auf Temperaturen um 1000 K eine deutliche Verunreinigung der Oberfläche mit Kalium. Anders als bei Au konnte diese Verunreinigung aber nicht soweit verarmt werden, daß bei allen Temperaturen Messungen an der sauberen Oberfläche möglich gewesen wären. Für den Temperaturbereich von 850 bis 1050 K war die Oberfläche stets mit Kalium entspre-

chend einem Bedeckungsgrad von etwa 0.02, bezogen auf die (110)-1×1 Fläche, verunreinigt.

Verunreinigungen von Au und Pt durch Alkaliatome wurden schon von anderen Autoren (Car 75 und Ref. darin) beobachtet. Dabei wurde zum Teil vermutet, daß solche Verunreinigungen den Grund für die Rekonstruktion bestimmter Oberflächen darstellen. Da wir bei den temperaturabhängigen Messungen eine strukturelle Änderung der Oberfläche erwartet haben, war die Freiheit der Flächen von Alkaliatomen wichtig und wurde besonders sorgfältig überprüft. Unterhalb 850 K (400 K bei Au) findet keine Segregation von K zur (110) Fläche von Pt statt. Oberhalb 1050 K ist die Pt(110) Fläche ebenfalls frei von K. Es konnte nicht geklärt werden, ob K bei solch hohen Temperaturen desorbiert oder ins Volumen zurück diffundiert.

Ir zeigte nach dem ersten Einbau nur C als Oberflächenverunreinigung. Wie bei Platin konnte der atomare Kohlenstoff durch Heizen in O_2 und Tempern auf 1500 K entfernt werden. Zur Ausheilung von Defekten der Oberfläche wurde für 60 min bei 1600 K geheizt. Die Fläche sollte danach zumindest lokal geordnet sein (Cop 88). Abb. 4.3 zeigt die Auger-Spektren der drei sauberen Flächen. Aus den Spektren ist zu ersehen, daß keine Verunreinigungen durch K, Ca, C oder O vorlagen. Zur Feststellung möglicher CO, K oder Ca Verunreinigungen eignete sich aber die Valenzbandspektroskopie noch besser, die zur Bestimmung der Reinheit der Oberflächen zusätzlich herangezogen wurde.

4.3 Separation von Oberflächen- und Volumenanteilen

Um bei der Rumpfniveauphotoemission eine hohe Oberflächenempfindlichkeit zu erzielen, hat man zwei Möglichkeiten, wie Gleichung (4.1) zeigt. Zum ersten kann die Photonenenergie so gewählt werden, daß die Photoelektronen eine minimale mittlere freie Weglänge λ haben. Zum zweiten kann der Abgriffwinkel ϑ zwischen Normalemission (höhere Volumenempfindlichkeit) und streifendem Ausfall (höhere Oberflächenempfindlichkeit) variiert werden. Durch Vergleich von Spektren, die unter mehr oder weniger oberflächenempfindlichen Bedingungen aufgenommen wurden, kann man zwischen Oberflächen- und Volumenbeiträgen unterscheiden. Die Differenzbildung solcher Spektren erlaubt häufig schon eine Abschätzung der Verschiebung $\Delta_{s,b}$ (Cit 83/1). Die beste Technik, aus einem gemessenen Spektrum numerische Informationen, wie $\Delta_{s,b}$ oder das Intensitätsverhältnis I_s/I_b, zu extrahieren, ist aber die Anpassung einer physikalisch sinnvollen Modellfunktion an das Spektrum nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Wer 85). Mit einer ausreichenden Anzahl freier Parameter kann man willkürliche Funktionen an jedes Spektrum anpassen. Um Willkür in der Anpassung auszuschließen und zu gewährleisten, daß die erhaltenen Ergebnisse physikalisch bedeutungsvoll sind, stellen wir folgende Anforderungen an eine Anpassung. (i) Angemessene Modellfunktionen müssen angesetzt werden. (ii) So wenig Parameter wie möglich sollten verwendet werden. (iii) Die Güte der Anpassung muß überprüft werden. (iv) Die Anpassungen an verschiedene Spektren müssen untereinander konsistent sein. (v) Lokale Minima in der Anpassung müssen vermieden werden.

(i) Als physikalische Modellfunktion für die verschiedenen Beiträge zu einem Peak haben wir die Faltung einer Gauß-Verteilung (Halbwertsbreite Γ_G) mit einer Doniach-Sunjic Linienform (Don 70) angenommen. Die Doniach-Sunjic Linienform enthält die Lorentzsche Breite Γ_L und den Asymmetrieparameter α_L und ist selbst die Faltung einer Lorentz-Verteilung mit einer Funktion $E^{\alpha_L - 1}$, die den metallischen Abschirmprozess beschreibt. Da $E^{\alpha_L - 1}$ nur auf der hochenergetischen Seite der Lorentz-Verteilung definiert ist, erzeugt die Faltung beider Funktionen eine Verschiebung des Maximums der reinen Lorentz-Verteilung zu höheren Energien. Aus diesem Grund unterscheidet sich die Lage der Maxima einer Modellfunktionen etwas von den, in der Anpassung berechneten Bindungsenergien. Wir definieren die Position der unverschobenen Lorentz-Verteilung als wahre Bindungsenergie. Aus diesem Grund stimmt die Lage der Maxima in den Spektren nicht mit den angegebenen Positionen der Peaks überein. Da diese Verschiebung für alle Beiträge zu einem Peak gleich ist, bleibt sie für die Bestimmung von $\Delta_{s,b}$ ohne Belang.

Bei der Anpassung der $4f_{7/2}$ Peaks haben wir α_L konstant gehalten, da leichte Variation von α_L um ± 0.05 nicht zu einer Änderung von I_s/I_b oder $\Delta_{s,b}$ führte. Für α_L wurden mit $\alpha_L(Ir) = 0.12$ (Hüf 74), $\alpha_L(Pt) = 0.19$ (Hüf 74) und $\alpha_L(Au) = 0.05$ (Wer 85) Literaturwerte eingesetzt. Wir wollen mit den angepaßten Werten für Γ_G und Γ_L nicht notwendigerweise die apparative Auflösung und die intrinsische Linienbreite der Rumpfniveaus identifizieren, obwohl der Wert Γ_G immer etwa der abgeschätzten apparativen Auflösung entsprach (± 0.1 eV). Man kann jedoch nicht davon ausgehen, daß die apparative Auflösung einer reinen Gauß-Verteilung entspricht. Tatsächlich können alle gezeigten Spektren auch mit leicht verschiedenen Kombinationen von Γ_G und Γ_L angepaßt werden, vorausgesetzt die totale Halbwertsbreite Γ_{total} der gefalteten Funktionen ändert sich nicht. Dabei ändert sich zwar die Güte der Anpassung, nicht aber $\Delta_{s,b}$ oder I_s/I_b. Der Untergrund, auf dem die 4f Peaks sitzen wurde durch eine Gerade angenähert, deren Steigung und Achsenabschnitt zusammen mit den Parametern der Beiträge zu dem Peak angepaßt wurden. In den später gezeigten Zerlegungen eines Peaks in verschiedene Beiträge ist dieser Untergrund bereits abgezogen. Abb. 4.4 zeigt anhand eines mit Y $M\zeta$-Strahlung gemessenen Spektrums der 4f Niveaus von Au, daß die Annahme eines linearen Untergrundes vernünftig ist, wie auch von Tougaard und Jørgensen (Tou 84) gezeigt wurde. Der steile Untergrund in Abb. 4.4 rührt zum Teil von der Bremsstrahlung der Anode her, die neben der charakteristischen Y $M\zeta$-Strahlung ebenfalls auf die Kristalle fiel. Für Au und Ir wirkte sich diese Bremsstrahlung nur in einem erhöhten Untergrund und, damit verbunden, in einem verschlechterten Signal-Rausch-Verhältnis aus.

Als konkurrierender Prozeß zur Photoemission tritt immer die Emission von Auger-Elektronen auf. Die kinetische Energie von Auger-Elektronen ist unabhängig von der Photonenenergie. Die gesamte Bremsstrahlung trägt deshalb zur Auger-Elektronenausbeute bei. In den mit Y $M\zeta$-Strahlung gemessenen Spektren von Pt liegen nun zufällig die Auger-Elektronen der NVV-Anregung bei der gleichen kinetischen Energie, wie die 4f Niveaus. Durch Messung desselben Bereichs kinetischer Energien bei Anregung mit Mo $M\zeta$-Strahlung konnte der Anteil an Auger-Elektronen im Spektrum zusammen mit dem Bremsstrahluntergrund aber separat gemessen werden (Düc 86).

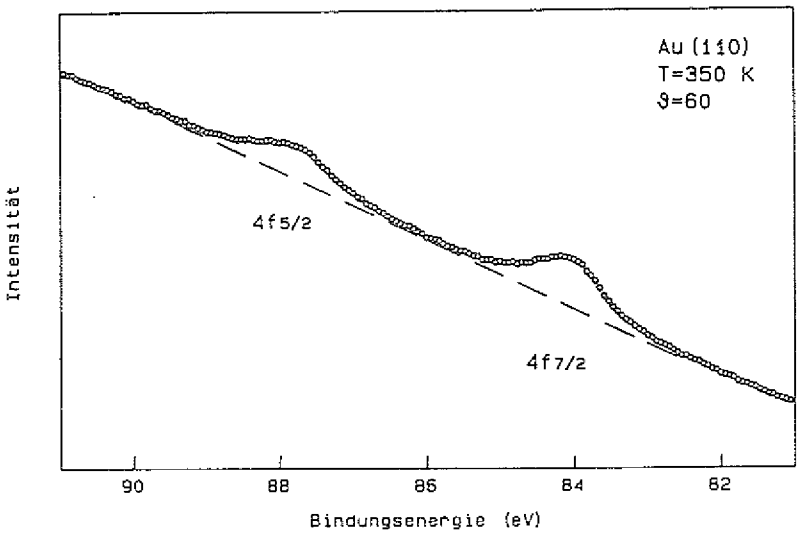


Abb. 4.4 *Mit der Y Mζ-Strahlung aufgenommenes Spektrum der 4f Niveaus von Au. Man sieht, daß man den Untergrund durch eine Gerade anpassen kann und daß der 5/2 und der 7/2 Peak deutlich separiert sind.*

Anstelle einer Geraden wurde deshalb bei der Anpassung der Modellfunktion an die mit Y Mζ-Strahlung gemessenen Pt $4f_{7/2}$ Spektren der mit Mo Mζ-Strahlung gemessene Bremsstrahlung- und Auger-Untergrund abgezogen. Die Verwendung einer Geraden anstelle des Mo-Untergrundes führte aber zu sehr ähnlichen Ergebnissen.

(ii) Im Prinzip existiert für jeden Beitrag zu einem Peak eine große Anzahl freier Parameter. Glücklicherweise ändern sich Parameter, wie Lebenszeitverbreiterung, instrumentelle Auflösung, phononische Verbreiterung oder Asymmetrieparameter nicht wesentlich zwischen Oberfläche und Volumen (Wer 85). Wir beschränken uns deshalb auf eine gemeinsame Form für die unterschiedlichen Beiträge zu einem Peak. Dies ist nur eine kleine Ungenauigkeit, die aber zu einer drastischen Verringerung der Anzahl freier Parameter und damit zu einer erhöhten Glaubwürdigkeit der Anpassungen führt.

(iii) Die Anpassung einer Modellfunktion $f(\underline{b}, i)$ an ein gemessenes Spektrum F(i) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bedeutet eine Minimierung der Summe Φ der quadratischen Abweichung zwischen den Datenpunkten und der Funktion:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{M} [F(i) - f(\underline{b},i)]^2 \tag{4.3}$$

Dabei ist $\underline{b}$ der Satz unabhängiger Parameter und M die Anzahl der Meßpunkte. Für eine korrekte Anpassung im Sinne der Statistik muß

$$\Phi \approx \sum_{i=1}^{M} F(i) \tag{4.4}$$

gelten. Um die Gültigkeit einer Anpassung zu überprüfen, sieht man sich allerdings am besten die Reste $F(i) - f(\underline{b},i)$, d.h. die Abweichung der Datenpunkte von der angepaßten Modellfunktion in Abhängigkeit von i, an. Eine Anpassung ist nicht akzeptabel, wenn die Reste systematisch variieren. Der hier benutzte Algorithmus zur Minimierung von Φ wurde von Marquardt aufgestellt (Mar 63).

(iv) Neben den, in (iii) erwähnten, mathematischen, gibt es eine Reihe physikalischer Anforderungen an eine glaubwürdige Anpassung. Die Rumpfniveaubindungsenergie der Volumenatome muß für alle Spektren eines Metalls gleich sein. Die Halbwertsbreite der einzelnen Beiträge zu einem Peak müssen für alle Spektren eines Metalls ähnlich sein. Die Positionen der verschiedenen Beiträge zu einem Peak müssen gleich sein für alle Spektren einer Oberfläche, die mit verschiedenen Photonenenergien oder bei unterschiedlichen Abgriffwinkeln ϑ aufgenommen wurden. Desweiteren sollen alle Daten mit der Dämpfungsgleichung (4.2) vereinbar sein.

(v) Um lokale Minima in den Anpassungen zu vermeiden, wurden nicht alle Parameter gleichzeitig, sondern die Halbwertsbreiten separat angepaßt.

Alle in Kapitel 6. gezeigten Anpassungen erfüllen die oben gestellten Anforderungen. Die Bestimmung von Rumpfniveaubindungsenergien ist immer besser als 0.1 eV und die angegebenen Intensitätsverhältnisse sind auf 20% genau. Die Entscheidung, aus wievielen Beiträgen ein gemessener Peak zusammengesetzt ist, wurde ausschließlich auf der Basis der Güte der Anpassung getroffen. Bot man zuviele Beiträge in der Anpassung an, so warf die Prozedur einen Beitrag heraus (Intensität Null), während eine zu geringe Anzahl von Beiträgen zu unbefriedigenden Anpassungen führte. Es ließen sich jedoch nicht alle gemessenen Spektren durch eine Modellfunktion sinnvoll, d.h. unter Erfüllung aller Bedingungen (i) bis (v) anpassen. Das traf im besonderen auf die $4f_{7/2}$ Peaks folgender Oberflächen zu:

- Ir, Pt und Au nach Ar-Ionenbeschuß
- Pt (110)-1×1 hergestellt nach dem Rezept von Ferrer und Bonzel (Fer 82)
- Au(110) mit adsorbiertem CO
- Pt(110) und Au(110) mit adsorbiertem K für $\theta_K > 0.3$
- Pt(110) mit adsorbiertem atomarem Sauerstoff

Es wird vermutet, daß diese Oberflächen nicht wohldefiniert waren und somit eine Vielzahl von Beiträgen auch durch eine Parameteranpassung nicht mehr aufgelöst werden konnten. Exemplarisch wird in Kapitel 6.3 eine solche, fragwürdige Anpassung für den Fall von CO auf Au(110) gezeigt. Die Tatsache, daß wir bestimmte Spektren nicht durch eine Modellfunktion anpassen konnten, spricht für unsere Prozedur zur Anpassung von Modellfunktionen und damit auch für den physikalischen Bedeutungsgehalt aller gelungenen Anpassungen.

Die oben beschiebene Prozedur zur Zerlegung der 4f Niveaus wurde auch verwandt, um die Bindungsenergien und Intensitäten von Adsorbatpeaks im Bereich unterhalb des Valenzbandes der Substrate genauer auszuwerten.

5. Valenzbandmessungen zur Charakterisierung der Adsorbate

Die spätere Interpretation der adsorbatinduzierten 4f Niveauverschiebungen setzt einige Kenntnisse über die Adsorption der betrachteten Fremdatome oder Moleküle auf Ir, Pt und Au voraus. In diesem Kapitel werden deshalb Photoemissionsmessungen für den Bereich bis etwa 30 eV unterhalb des Fermi-Niveaus vorgestellt, in welchem neben dem Valenzband des Metalls K- und CO-Orbitale liegen. Die Spektroskopie dieser Orbitale kann Aussagen über die Stärke der Bindung, den Bedeckungsgrad θ und die Orientierung des Adsorbats liefern. Wir definieren hier den Bedeckungsgrad θ mit Bezug zur Anzahl der Oberflächenatome der nicht rekonstruierten (110)-1×1 Fläche (Atom 1 in Abb. 2.1). Soweit nicht anders spezifiziert, sind alle hier vorgestellten Photoemissionsmessungen mit Y Mζ-Strahlung gemacht worden.

5.1 CO auf Ir, Pt und Au

Die drei höchsten besetzten Niveaus von CO in der Gasphase sind 4σ (19.7 eV), 1π (16.8 eV) und 5σ (14.0 eV) (Plu 78). Die Differenzen 4σ - $5\sigma = 5.7$ eV und 4σ - $1\pi = 2.9$ eV geben dabei Aufschluß über die chemischen Bindungen. Bei der Adsorption von CO auf einem Übergangsmetall wird Ladung vom 5σ Orbital an das Valenzband des Metalls abgegeben, verbunden mit einer Rückdonation in das vorher unbesetzte 2π Orbital (Bar 82). Die Wechselwirkung zwischen Valenzband und 5σ Orbital erniedrigt die Bindungsenergiedifferenz zwischen 4σ und 5σ Orbital. Je kleiner diese Differenz ist, desto stärker gebunden ist das CO Molekül. Auf der anderen Seite schwächt die Rückdonation in das 2π Orbital die C-O Bindung und erhöht die Differenz zwischen 4σ und 1π Orbital (Bar 82). Je größer diese Differenz ist, desto größer ist die Neigung des CO Moleküls zu dissoziieren. Bei starker Chemisorption sind die Änderungen der relativen Lagen der Orbitale zueinander so groß, daß im Photoemissionsspektrum die Reihenfolge von 5σ und 1π Peak vertauscht sind.

Abb. 5.1 zeigt das Valenzband für die saubere Ir(110) Fläche und nach CO Begasung von 10^{-3} Pa•s. Nach dieser Begasung ist die Fläche bei T = 300 K mit CO gesättigt, wobei sich die Struktur des Substrats durch die Adsorption nicht geändert hat (Nie 78). Die CO-bedeckte Fläche wurde unter zwei verschiedenen Abgriffwinkeln aufgenommen. Das Spektrum der sauberen Fläche zeigt als einzige Struktur das Valenzband von Ir im Bereich 0 bis 7.4 eV. Das $\vartheta = 60°$ Spektrum mit adsorbiertem CO zeigt zusätzlich einen schmalen Peak bei 11.2 eV und einen breiten Peak bei etwa 8 eV. Eine Änderung des Abgriffwinkels auf $\vartheta = 30°$ läßt den Peak bei 11.2 eV unverändert. Aus dem vormals breiten Peak bei 8 eV ist hier ein schmaler Peak bei 8.6 eV mit einer Schulter bei 7.2 eV geworden. Wir finden also drei CO Peaks der

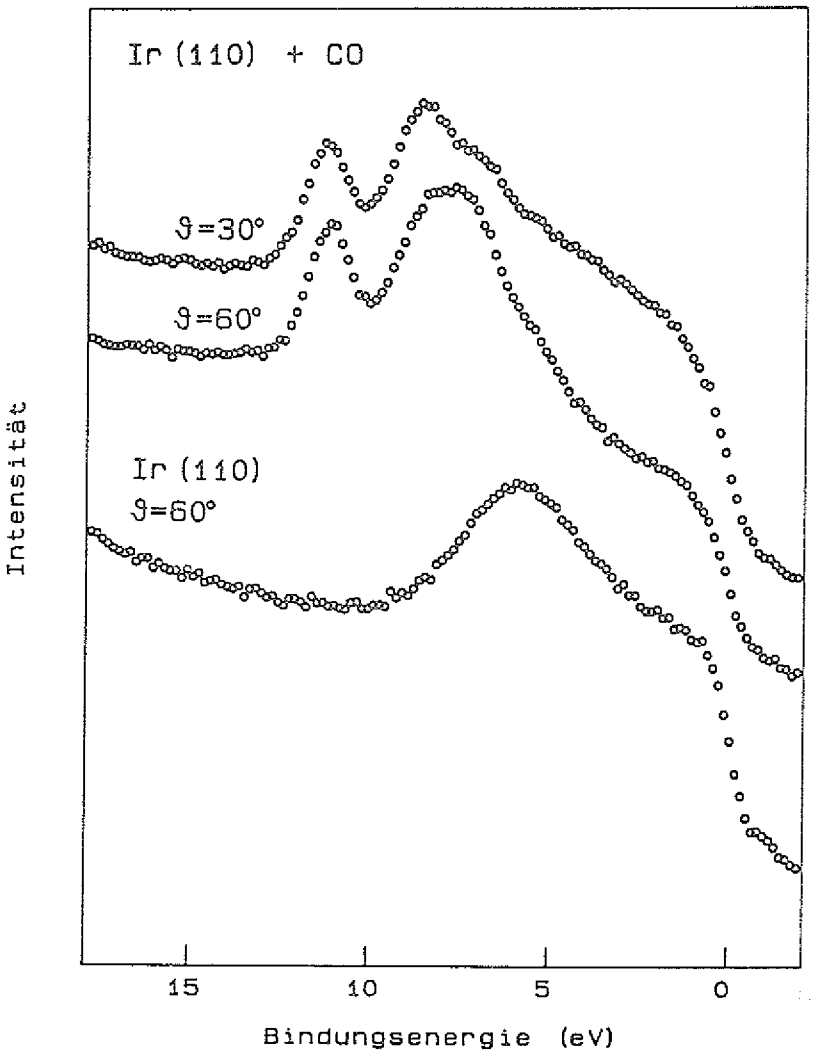


Abb. 5.1
Valenzbandspektren der sauberen und CO-bedeckten Ir(110) Flächen. $T = 300$ K, $\hbar\omega = 132.3$ eV

Bindungsenergien 7.2, 8.6 und 11.2 eV in Übereinstimmung mit einer Messung von CO auf Ir(111) (Zha 78), bei der 7.1, 8.5 und 11.2 eV gefunden wurden. Diese Autoren identifizieren den Peak bei der niedrigsten Bindungsenergie allerdings mit dem 5σ Orbital und den mittleren Peak mit dem 1π Orbital, im Gegensatz zu der Erwartung, daß beide Niveaus ihre relative Lage zueinander gegenüber der Gasphase vertauschen sollten.

Wie aus Abb. 5.1 ersichtlich ist, hängt die Intensität des Peaks bei 7.2 eV stark vom Abgriffwinkel ab, was zur Identifikation dieses Peaks ausgenutzt werden kann, wenn man voraussetzt, daß CO senkrecht, bzw. leicht geneigt zur Oberflächennormalen auf der Oberfläche sitzt, mit dem C zum Metall hin: M-C-O (And 81, Wes 88). Davenport (Dav 76, 78) hat die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen aus den oberen CO Orbitalen für die Fälle, daß die Polarisation $\underline{A}$ senkrecht oder parallel zur Molekülachse liegt, berechnet. Die Rechnung zeigt, daß die Emission aus dem 1π Orbital sehr intensiv ist, falls $\underline{A}$ senkrecht zur Molekülachse liegt und wenig intensiv falls $\underline{A}$ parallel zur Molekülachse liegt. Bei einem Abgriffwinkel $\vartheta = 60°$ ist der Einfallswinkel $\alpha = 30°$ und die Komponente von $\underline{A}$ senkrecht zur Molekülachse größer als für $\vartheta = 30°$, d.h. es gibt eine stärkere Emission aus dem 1π Orbital. Damit läßt sich der Peak bei 7.2 eV eindeutig als 1π Peak identifizieren.

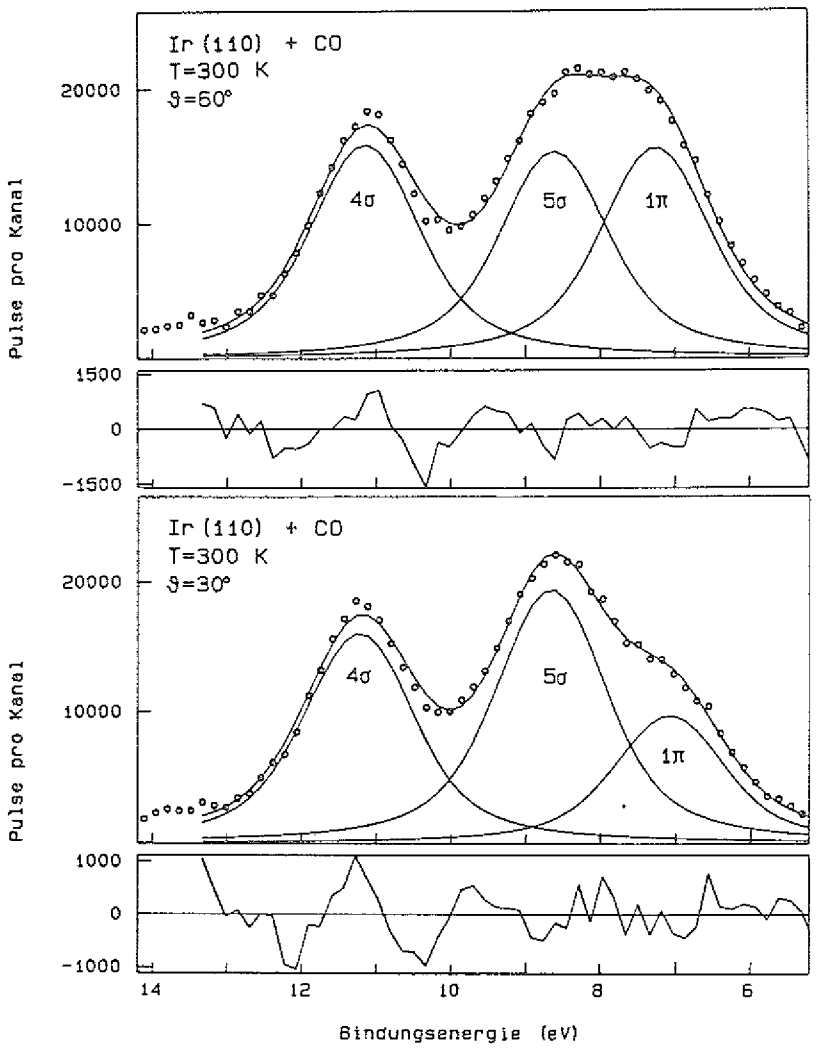


Abb. 5.2 Durch Modellfunktionen (Summe der drei Peaks) angepaßte Spektren der 4σ, 5σ und 1π Orbitale von CO auf Ir(110) für verschiedene Abgriffwinkel. Unter jeder Kurve sind die Abweichungen der Meßpunkte von der angepaßten Modellfunktion (Reste) gezeigt.

Abb. 5.2 zeigt die Zerlegung der in Abb. 5.1 gezeigten Spektren für CO auf Ir(110) mit Hilfe der in Kapitel 4.3 vorgestellten Prozedur in drei Beiträge. Als Modellfunktion wurde dabei die Faltung einer Gauß-Verteilung mit einer Lorentz-Verteilung (ohne Asymmetrie) angenommen, wobei für alle drei Peaks dieselbe Kurvenform verwandt wurde. Diese Annahme ist offensichtlich nicht gerechtfertigt, wie man an der systematischen Variation der Reste zwischen angepaßter Kurve und Meßpunkten sieht. Der 4σ Peak müßte wohl eher mit einem Peak geringerer Breite angepaßt werden. Nichtsdestoweniger reicht diese Anpassung aus, um die Positionen der Peaks und und ihre Intensitäten zu bestimmen. Als Untergrund bei diesen Anpassungen wurden die entsprechenden Valenzbandspektren des sauberen Kristalls für $\vartheta = 30°$ und $\vartheta = 60°$ verwandt. Als Ergebnis dieser Anpassung finden wir für beide Spektren übereinstimmend Bindungsenergien von 11.2±0.1, 8.6±0.1 und 7.2±0.2 eV für die Elektronen der 4σ, 5σ und 1π Orbitale und damit die Differenzen 4σ - 5σ = 2.4±0.1 und 4σ - 1π = 4.0±0.2 eV, die für eine starke Chemisorption sprechen.

Abb. 5.3 zeigt das Valenzband für die saubere Pt(110) Fläche und nach CO-Begasung von 5×10^{-3} Pa·s bei T = 300 K. Auch hier ist die Fläche mit CO gesättigt, wobei sich die Struktur des Substrats durch die Adsorption aber wahrscheinlich von 1×2 nach 1×1 geändert hat (Fre 86/1). Das Spektrum der sauberen Fläche zeigt als einzige

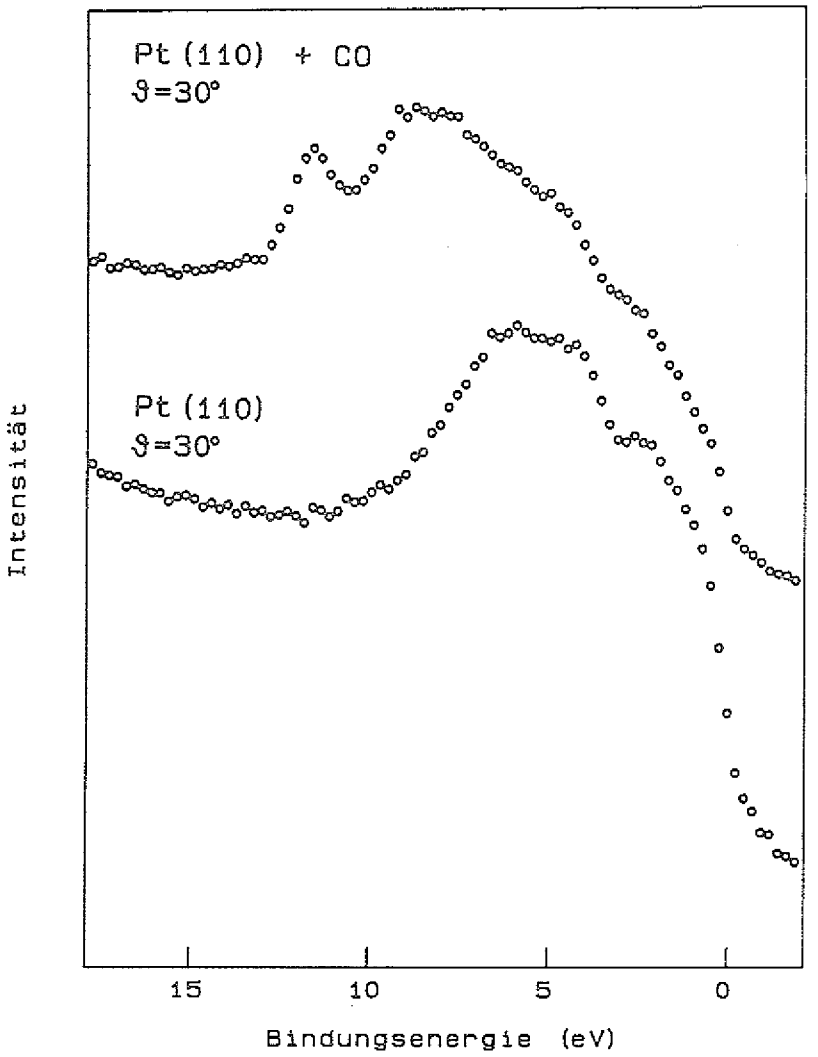


Abb. 5.3 Valenzbandspektren der sauberen und CO-bedeckten Pt(110) Flächen. T=300 K, ħω=132.3 eV

Struktur das Valenzband von Pt im Bereich von 0 bis 7.7 eV. Das Spektrum mit adsorbiertem CO zeigt zusätzlich einen schmalen Peak bei 11.6 und einen breiten Peak bei etwa 8.5 eV. Analog zu CO auf Ir kann man auch hier die durch die

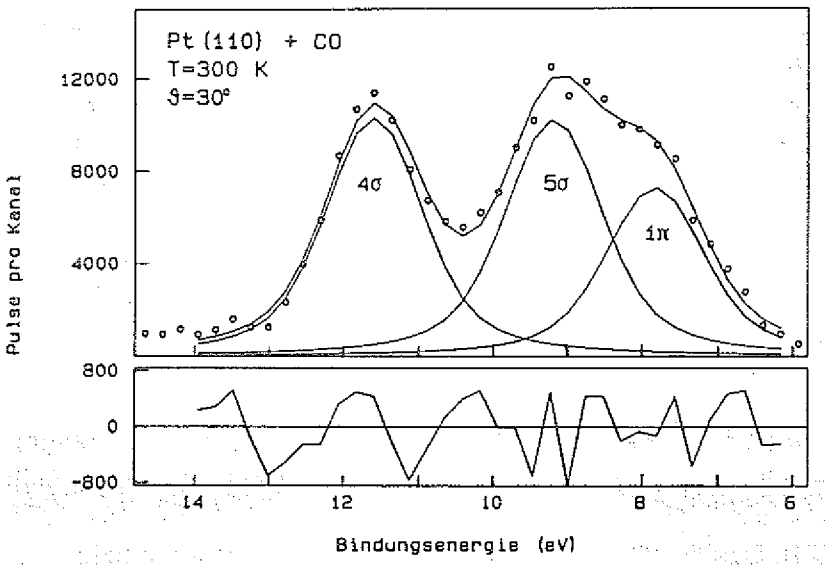


Abb. 5.4 Durch eine Modellfunktion angepaßtes Spektrum 4σ, 5σ und 1π Orbitale von CO auf Pt(110).

Adsorption von CO hervorgerufene zusätzliche Struktur im Spektrum in drei Beiträge zerlegen (Abb. 5.4). Als Ergebnis dieser Anpassung finden wir Bindungsenergien der Elektronen von 11.6±0.1, 9.2±0.1 und 7.9±0.2 eV für die 4σ, 5σ und 1π Orbitale und damit die Differenzen 4σ - 5σ = 2.4±0.1 eV und 4σ - 1π = 3.7±0.2 eV. Hofman und Mitarb. (Hof 81) finden mit 11.7, 9.3 und 8.2 eV leicht erhöhte absolute Werte für die elektronischen Bindungsenergien, die Differenzen entsprechen innerhalb der Fehlergrenze mit 2.4 und 3.5 eV aber den Werten, die wir finden. Die Interpretation der einzelnen Beiträge ist bei diesen Autoren dieselbe wie hier, d.h. die Reihenfolge der Peaks ist 4σ, 5σ, 1π. Wir finden also auch für die Adsorption von CO auf Pt(110) eine starke Chemisorption. Da die Differenz 4σ - 5σ bei CO auf Ir und Pt gleich ist, ist die Chemisorption auf den (110) Flächen beider Metalle ähnlich stark. Die gegenüber Pt+CO leicht erhöhte Differenz von 4σ - 1π bei Ir+CO spricht hier für eine stärker geschwächte C-O Bindung als bei CO auf Pt. Bei gleichen Winkeln finden wir für CO auf Ir und Pt dasselbe Intensitätsverhältnis von CO Peaks zu Untergrund. Damit ist der CO-Bedeckungsgrad θ_{CO} für Sättigungsbedeckung bei 300 K auf den (110) Flächen beider Metalle gleich. In beiden Fällen ist θ_{CO} = 0.9 (Nie 78, Fre 86/1). Die Adsorptionswärmen E_{ad} sind mit 1.54 eV pro Molekül für CO auf Pt(110) (Gdo 83) und 1.6 eV pro Molekül auf Ir(110) (Tay 78) fast gleich, was erneut für eine gleich starke Bindung spricht.

Sowohl die Adsorbat- als auch die Substratstruktur bei der Adsorption von CO auf Pt und Ir hängen von der Temperatur ab. Adsorption bei tiefer Temperatur (T < 240 K für Pt, T < 470 K für Ir) ändert die 1×2 Struktur des Substrats nicht (Fer 82, Nie 78). Das Abkühlen der Proben von 430 auf 270 K für Pt und von 700 auf 300 K für Ir in einer CO-Atmosphäre von etwa 10^{-5}Pa führt aber zu einer Aufhebung der Rekonstruktion. Das Substrat hat dann 1×1 Symmetrie (Fer 82, Nie 78). Sättigungsbedeckung, Adsorptionsplätze und Orientierung der CO Moleküle ändern sich mit der Struktur des Substrats und mit der Temperatur ebenfalls. Wir haben bei der Spektroskopie der 4σ, 5σ und 1π Orbitale nicht nach temperaturabhängigen Änderungen gesucht. Unser Eindruck ist aber, daß sich die energetische Lage der Orbitale nicht wesentlich ändert, wohl aber die relative Intensität der 4σ, 5σ und 1π Peaks zueinander. Dagegen ist bei der adsorbatinduzierten Rumpfniveauverschiebung $\Delta_{s,ad}$ von Ir+CO und Pt+CO ein deutlicher Einfluß der Adsorptionstemperatur zu sehen (Kapitel 6.1 und 6.4).

Auf Au adsorbiert CO bei Raumtemperatur nicht. Outka und Madix (Out 87) finden auch bei einer Temperatur von 125 K keine Hinweise auf eine Adsorption von CO auf Au(110) und folgern daraus, daß die Adsorptionswärme kleiner als 0.35 eV pro Molekül ist. Norton und Mitarb. (Nor 78) finden mit UPS (Ultravioletter Photoemissionsspektroskopie) Adsorption von CO auf polykristallinem Au bei 77 K. Diese Autoren interpretieren ihr Spektrum der 4σ, 5σ und 1π Orbitale als Hinweis auf eine schwache Chemisorption. Krause und Mitarb. (Kra 84) haben gezeigt, daß CO auf Ag(110) nicht chemisorbiert, sondern nur physisorbiert, da die oberen besetzten Orbitale von CO auf Ag(110) dieselbe Separation wie bei CO in der Gasphase zeigen. Auf Cu(110) chemisorbiert CO dagegen bei 82 K schwach, wie Mariani und Mitarb. (Mar 82) zeigen. Diese Autoren finden mit UPS zwei CO Peaks mit je einer Schulter auf der Seite der höheren Bindungsenergie. Dies wurde auch von Norton und Mitarb. (Nor 78) für CO auf polykristallinem Cu gefunden, und von Messmer und Mitarb. (Mes

82) durch eine Clusterrechnung erklärt. Demnach spaltet das unbesetzte 2π Orbital von isoliertem CO bei der Adsorption auf Cu in zwei Niveaus $2\pi_a$ und $2\pi_b$ auf, die, anders als bei den Übergangsmetallen, im Anfangszustand der Photoemission aber nicht besetzt sind. Während des Photoemissionsprozesses werden diese Niveaus verschoben und das $2\pi_b$ Orbital wird teilweise besetzt, um das Rumpfloch (z.B. im 4σ Orbital) abzuschirmen. Das Photoelektron kann an einem Elektron des $2\pi_b$ Orbitals inelastisch streuen und dieses in das $2\pi_a$ Orbital heben. Diesen Prozeß bezeichnet man als $2\pi_b \rightarrow 2\pi_a$ "shake-up" (Aufschütteln). Dabei verliert das Photoelektron kinetische Energie entsprechend der Separation von $2\pi_b$ und $2\pi_a$ Orbital und erscheint im Photoemissionsspektrum bei höherer Bindungsenergie. Dieser Prozeß ist für die Emission eines Photoelektrons aus jedem Niveau möglich, aber nicht zwingend, so daß im Photoemissionsspektrum jeder Peak einen Satteliten auf der Seite höherer Bindungsenergie haben kann. Solche Satteliten können nur dann auftreten, wenn die Wechselwirkung von CO mit dem Substrat einen Einfluß auf die CO Orbitale hat, d.h. wenn CO chemisorbiert ist. Den "shake-up" Prozeß kann man auch so verstehen, daß das abschirmende Elektron eine bestimmte Wahrscheinlichkeit besitzt, zum Substrat zurückzutunneln. Das bedeutet eine unvollständige Abschirmung des Rumpflochs (Kra 84). Diese Möglichkeit wird um so unwahr-

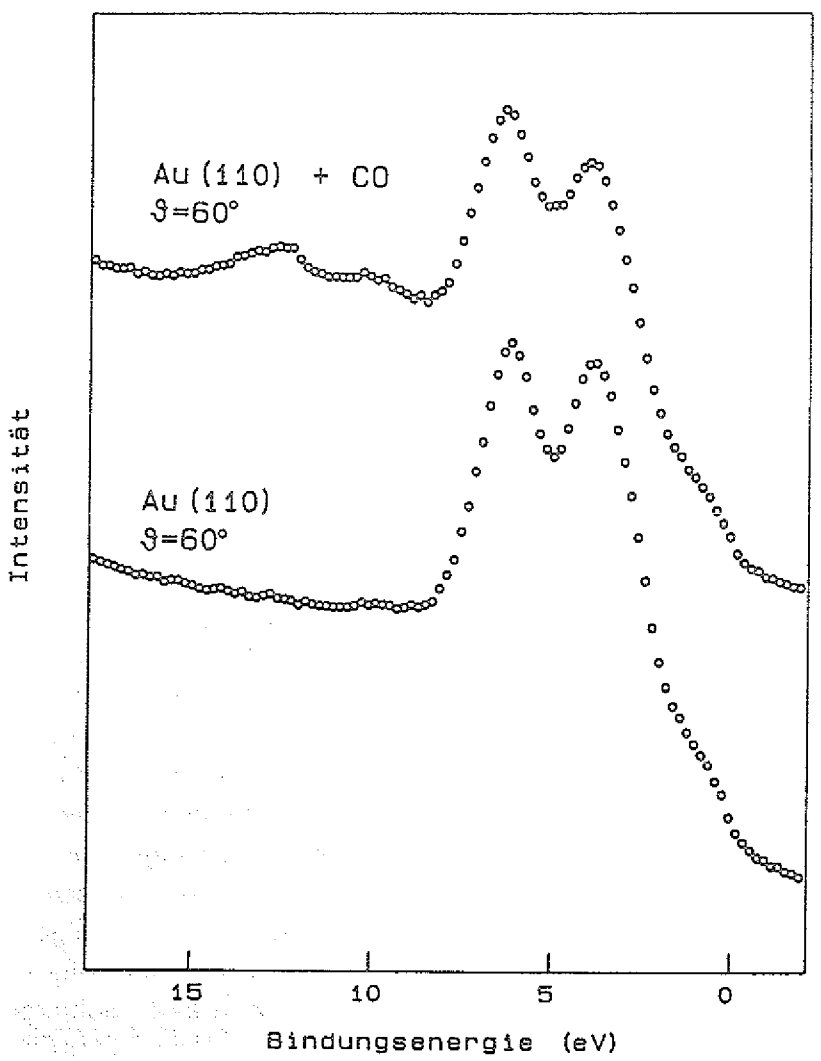


Abb. 5.5 Valenzbandspektren der sauberen und CO-bedeckten Au(110) Flächen. T=117 K, $\hbar\omega$=132.3 eV

scheinlicher, je stärker CO gebunden ist. Damit spricht die Existenz der Satteliten dafür, daß die Chemisorption schwach ist.

Abb. 5.5 zeigt das Valenzband für die saubere Au(110) Fläche und nach CO Begasung von 5×10^{-3}Pa•s bei T = 117 K. Das Spektrum der sauberen Fläche zeigt als einzige Struktur das Valenzband von Au im Bereich von 0 bis 7 eV. Das Spektrum mit adsorbiertem CO zeigt zusätzlich Struktur im Bereich 8 bis 15 eV. Diese Struktur rührt eindeutig von CO auf Au her, und nicht etwa von CO auf dem Probenhalter, da nach Erwärmen des Kristalls auf 150 K wieder das Spektrum der sauberen Fläche zu sehen war. Nach Erwärmen auf 135 K war die Struktur zwischen 8 und 15 eV nur noch halb so intensiv wie bei 117 K. Unsere Messungen fanden also bei Temperaturen statt, bei denen CO schon wieder desorbiert. Andererseits sieht unser Spektrum für CO auf Au(110) bei 117 K dem von Norton und Mitarb. (Nor 78) für CO auf polykristallinem Au bei T = 77 K sehr ähnlich, besonders was das Intensitätsverhältnis von CO Peaks zu Au Peaks betrifft. Bei tieferen Temperaturen als 117 K kann also der CO Bedeckungsgrad nicht weiter erhöht werden. Aus einem Vergleich mit CO auf Ir und Pt sehen wir, daß der Bedeckungsgrad von CO auf Au(110) bei 117 K etwa 0.3 beträgt.

Der Versuch, analog zu CO auf Ir und Pt, die durch CO hervorgerufene zusätzliche Struktur im Spektrum in drei Beiträge zu zerlegen, war nicht erfolgreich. Stattdessen waren für eine Anpassung des Spektrums mit einer Modellfunktion vier Beiträge erforderlich (Abb. 5.6), die wir mit den römischen Zahlen I bis IV benennen. Peak II ist wegen seiner geringen Intensität unbestimmt in seiner Position. Die anderen Peaks

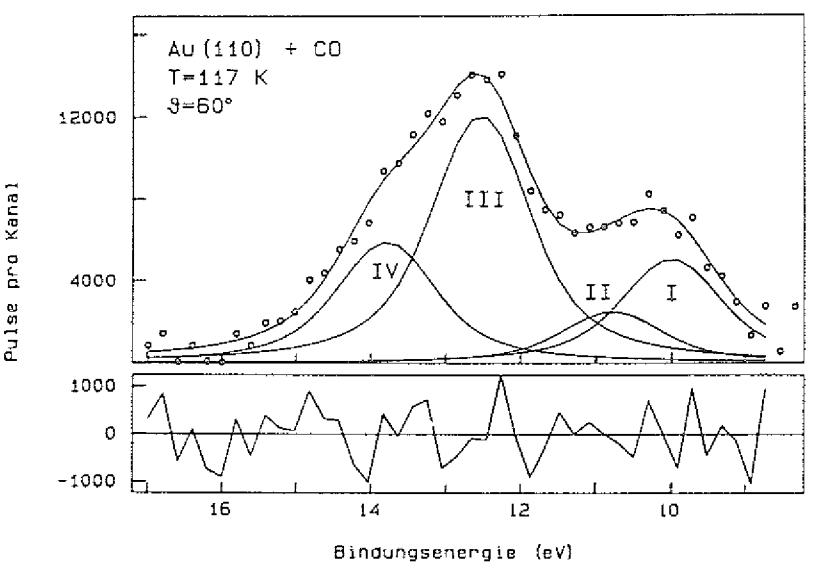


Abb. 5.6 *Durch eine Modellfunktion aus vier Beiträgen angepaßtes Spektrum der durch die Adsorption von CO auf Au(110) hervorgerufenen zusätzlichen Struktur unterhalb des Valenzbandes von Au.*

liegen bei Bindungsenergien von 10±0.2 eV (I), 12.5±0.1 eV (III) und 13.8±0.1 eV. Die starke Ähnlichkeit des Spektrums für CO auf Au(110) mit CO auf Cu(110) (Mar 82) legt die Vermutung nahe, daß die Peaks II und IV als Satteliten von I und III zu interpretieren sind. Ohne die Berücksichtigung von Satteliten kann man weder die Existenz von mehr als drei Peaks noch die geringe Separation der Peaks III und IV erklären. Wir identifizieren deshalb, wie Messmer und Mitarb. (Mes 82), Peak III als Emission aus dem 4σ Orbital und Peak IV als "shake-up" dazu. Entsprechend ist

Peak II ein "shake-up" zu Peak I, der von der Emission aus dem 5σ oder 1π Orbital herrühren kann. Wir können nicht ausschließen, daß bei einer Bindungsenergie unterhalb 9 eV noch weitere Emission aus einem CO Orbital erfolgt, die mit der Valenzbandemission von Au überlappt.

Auch ohne genaue Kenntnis über die Herkunft von Peak I können wir allein aus der Existenz der Satteliten schließen, daß CO bei 117 K auf Au(110) chemisorbiert. Im Gegensatz zu Outka und Madix (Out 87) finden wir für Temperaturen von 117 bis 135 K Adsorption von CO auf Au(110), so daß ihr als obere Abschätzung der Adsorptionswärme angegebener Wert von 0.35 eV pro Molekül nicht zu groß, sondern eher eine vernünftige Größe für E_{ad} ist.

5.2 K auf Pt und Au

Die Adsorption von Alkaliatomen auf (110) Flächen von kubisch flächenzentrierten Metallen hat einen erheblichen Einfluß auf die Struktur des Substrats. Jacobsen und Nørskov (Jac 88) haben gezeigt, daß eine K Bedeckung bis $\theta_K = 0.25$ die Missing-Row Struktur stabilisiert bzw. induzieren kann, während für Bedeckungen von $\theta_K > 0.3$ die nicht rekonstruierte 1×1 Struktur des Substrats energetisch günstiger ist. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten ist, daß K zu möglichst vielen Substratatomen binden möchte. Das ist in den Gräben der Missing-Row Fläche, wo die K Atome wegen ihres großen Durchmessers sieben nächste Substratatome als nächste Nachbarn haben, leichter möglich als auf der nicht rekonstruierten Fläche, wo nur fünf Substratatome als nächste Nachbarn zur Verfügung stehen (vgl. Abb. 2.1 und 2.2). Bei $\theta_K = 0.25$ sind die Gräben aber mit Kalium in siebenfach koordinierten Plätzen gefüllt und eine weitere Adsorption von K kann nur durch Kompression der K Reihen entlang der $[\bar{1}10]$ Richtung oder durch Adsorption in der nächsten Lage erfolgen, wo aber nur ein Substratatom (Atom 1 in Abb. 2.2) als Bindungspartner zur Verfügung steht. Deshalb wird eine Aufhebung der Rekonstruktion und Adsorption in fünffach koordinierte Plätze dann günstiger. Auf der nicht rekonstruierten Fläche haben doppelt soviele K Atome Platz, wie in den Gräben der 1×2 rekonstruierten Fläche. Der maximale Bedeckungsgrad auf der 1×1 Fläche ist also $\theta_K = 0.5$.

Für die Adsorption von K auf der (110)-1×2 Fläche von Au finden Behm und Mitarb. (Beh 87) ein Verhalten, das dieser theoretischen Betrachtung entspricht. Zur Herstellung der nicht rekonstruierten (110)-1×1 Fläche von Au durch eine K Bedeckung $\theta_K > 0.3$ muß der Kristall bei adsorbiertem K bis zur Multilagendesorptionstemperatur von 490 K getempert werden.

Wir haben Messungen zur K-induzierten Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung auf Pt(110) und Au(110) mit Y Mζ-Strahlung durchgeführt (Kapitel 6.2 und 6.3). Diese Strahlung erwies sich auch als sehr nützlich bei der Eichung des Bedeckungsgrades θ_K anhand der Photoemission aus dem K 3p Niveau. Kalium wurde aus einer kommerziellen SAES Quelle auf die Probe aufgedampft. Während dieser Aufdampfung war der Druck im Rezipienten immer kleiner als 5×10^{-8}Pa. In Abb. 5.7 ist die K 3p Intensität als Funktion der Aufdampfzeit aufgetragen. Man sieht deutlich zwei Knicke im Verlauf dieser Kurve. Zwischen den Knicken entspricht der Verlauf der Kurve einer Geraden, was auf einen konstanten Haftkoeffizienten schließen läßt. Wir inter-

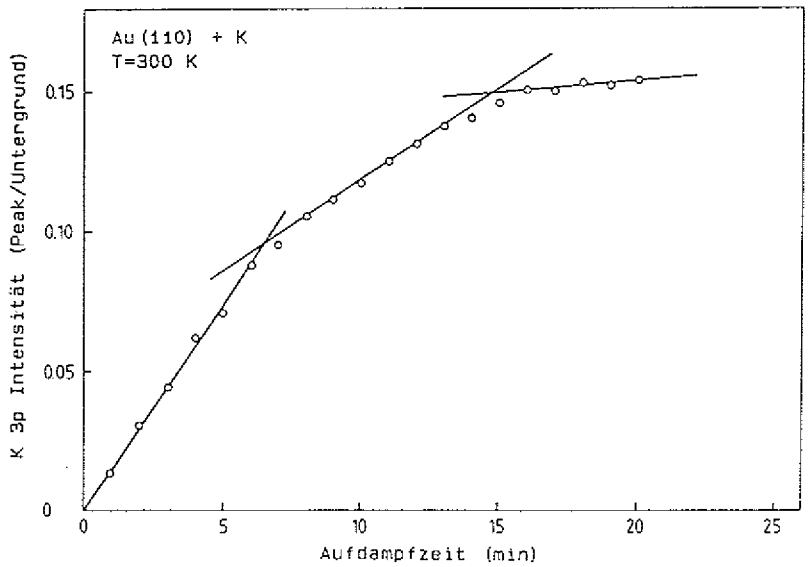


Abb. 5.7 Die Intensität des K 3p Peaks als Funktion der Aufdampfzeit von K auf Au(110) zeigt zwei Knicke. Der erste Knick entspricht $\theta_K = 0.25$ und der zweite $\theta_K = 0.5$.

pretieren den ersten Knick so, daß nach dieser Aufdampfzeit die Gräben der Missing-Row Struktur mit Kalium gefüllt sind. An dieser Stelle ist also $\theta_K = 0.25$. Für die Ursache des Abknickens an dieser Stelle kann man im Prinzip zwei Möglichkeiten finden. Zum ersten könnte sich der Haftkoeffizient an dieser Stelle ändern. In diesem Fall müßte sich der zweite Knick, der für $\theta_K = 0.5$ steht, aber erst später und nicht schon nach etwa der doppelten Aufdampfzeit einstellen und die Intensität im zweiten Knick müßte etwa doppelt so hoch sein, wie die im ersten Knick. Der wahrscheinlichere Grund für das Auftreten des ersten Knicks ist deshalb, daß die ab dieser Zeit aufgedampften K Atome das Photoemissionssignal der vorher adsorbierten Atome dämpfen. Eine solche Dämpfung ab einer bestimmten Bedeckung kann aber nur auftreten, wenn es eine Adsorption in eine neue Schicht gibt, die über der ersten Lage liegt. Wir vermuten also, daß nach Auffüllen der Gräben mit K die nächsten K Atome in der nächsten Schicht adsorbieren und die Rekonstruktion bei T = 300 K nicht aufgehoben wird. In dieser zweiten Schicht haben alle K Atome aber noch ein Au Atom als Nachbarn. Der zweite Knick zeigt dann den Übergang zum Multilagenwachstum von K auf K an. Stoppt man den Aufdampfvorgang im zweiten Knick, also $\theta_K = 0.5$ und wartet eine halbe Stunde bei T = 300 K, dann hat sich die Intensität des K 3p Peaks um etwa 7% erhöht. Da in dieser Zeit kein zusätzliches Kalium auf die Oberfläche gelangt sein kann, haben die adsorbierten K Atome ihre geometrische Lage zueinander offensichtlich so verändert, daß die Dämpfung des K 3p Signals kleiner geworden ist. Hier liegt die Vermutung nahe, daß auch bei T = 300 K die Rekonstruktion des Substrats aufgehoben wird, wenn man nur lange genug wartet. Diese Vermutung konnte allerdings nicht überprüft werden, da in der Kammer, in der diese Experimente durchgeführt wurden keine Vorrichtung zur Beugung langsamer Elektronen zur Verfügung stand. Wegen dieser Unsicherheit der Struktur für Bedeckungsgrade $\theta_K > 0.25$ haben wir uns auf Untersuchungen mit kleineren Bedeckungen beschränkt.

Abb. 5.8 zeigt K 3p Spektren für K auf Au(110) bei verschiedenen K Bedeckungen θ_K. Die Werte für θ_K sind der Eichkurve Abb. 5.7 entnommen. Neben dem Intensitätsanstieg beobachtet man bei zunehmender Bedeckung eine Verschiebung des Peakmaximums zu niedrigeren Bindungsenergien bis zu einer Bedeckung von $\theta_K = 0.3$. Bei $\theta_K = 0.5$ scheint der Peak dagegen wieder zu höheren Bindungsenergien

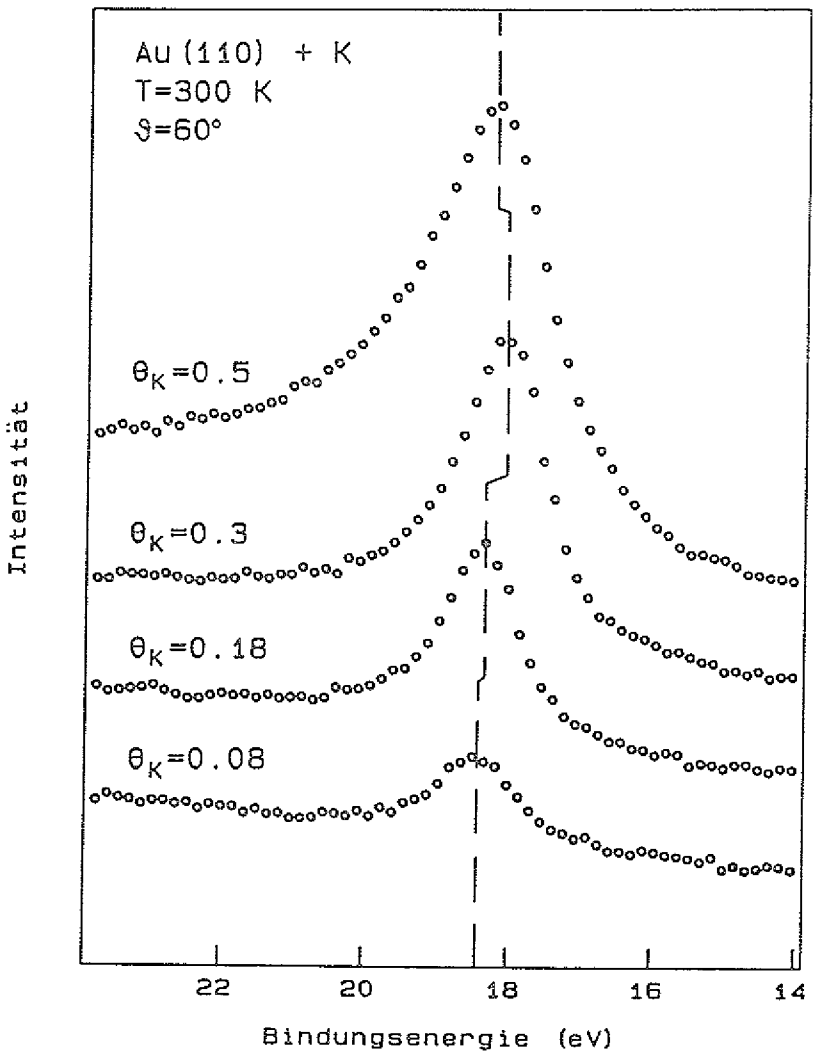


Abb. 5.8 K 3p Spektren für unterschiedliche Bedeckungen von K auf Au(110). $\hbar\omega = 132.3$ eV.

zurückgeschoben zu sein. Allerdings ist dieser Peak auch etwa doppelt so breit wie die Peaks bei niedrigeren Bedeckungen. Wie oben ausgeführt, existieren für $\theta_K > 0.25$ verschiedene Adsorptionsplätze und damit auch verschiedene Beiträge zum K 3p Peak, die nicht aufgelöst werden können.

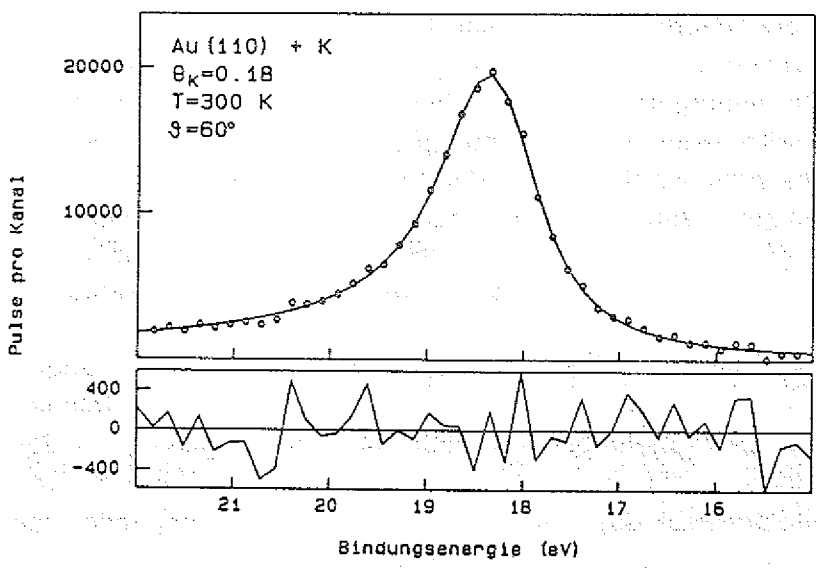


Abb. 5.9 Durch eine Modellfunktion aus einem Beitrag angepaßtes Spektrum des K 3p Peaks von K auf Au(110).
$\hbar\omega = 132.3$ eV,
$E_B = 18.2 \pm 0.1$ eV,
$\alpha_L = 0.12$,
$\Gamma_{total} = 1.3$ eV.

Für Bedeckungen $\theta_K < 0.3$ kann man mit Hilfe der in Kapitel 4.3 vorgestellten Prozedur die Lage der K 3p Peaks für unterschiedliche Bedeckungen ermitteln. Abb. 5.9 zeigt eine solche Anpassung exemplarisch für $\theta_K = 0.18$. Da zur Anpassung einer Modellfunktion an die K 3p Spektren für unterschiedliche Bedeckungen nur ein Beitrag erforderlich ist, haben wir versucht, neben der Position des Peaks auch Aussagen über die Peakform aus den Anpassungen zu gewinnen. Es stellte sich heraus, daß man für $\theta_K < 0.3$ alle K 3p Peaks mit derselben Kombination von Gaußscher und Lorentzscher Breite anpassen kann. Für den Asymmetrieparameter α_L ergaben sich aber mit zunehmender Bedeckung immer größere Werte. Der Verlauf von α_L und der Bindungsenergie E_B der K 3p Elektronen mit dem Bedeckungsgrad θ_K wird in Kapitel 7.4 zusammen mit der K-induzierten Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung des Au $4f_{7/2}$ Niveaus diskutiert.

Veröffentlichungen von Untersuchungen des Systems Pt(110) + K mit der Beugung langsamer Elektronen sind uns nicht bekannt. Man kann jedoch annehmen, daß für kleine Bedeckungen auch hier zunächst die Gräben der Missing-Row Struktur aufgefüllt werden. Wie bei Au haben wir auch bei Pt(110) + K eine Bedeckungsgradeichung aus der Auftragung der K 3p Intensität über der Aufdampfzeit erhalten (Abb.5.10). Die Interpretation der Kurve bei T = 300 K ist dieselbe wie bei Au, d.h. der erste Knick entspricht einem K Bedeckungsgrad von 0.25 und der zweite einem Wert von $\theta_K = 0.5$. Beide Knicke werden durch eine Dämpfung des Signals der zuerst aufgedampften Schicht durch die darüberliegende hervorgerufen. Neben der Aufdampfeichung bei 300 K haben wir noch eine Messung bei 570 K gemacht. Diese Messung zeigt bis zum ersten Knick keine Abweichung von der Messung bei 300 K. Der Haftkoeffizient ist für $\theta_K < 0.25$ unterhalb 570 K also konstant. Wenn die Gräben der Missing-Row Struktur bei $\theta_K = 0.25$ gefüllt sind, fällt er für T = 570 K aber spontan. Das ist ein eindeutiger Hinweis darauf, daß die Adsorptionswärme für K in den Gräben höher ist als für die Adsorption in der zweiten Lage, wo nur ein Substratatom als Bindungspartner zur Verfügung steht (Atom 1 in Abb. 2.2).

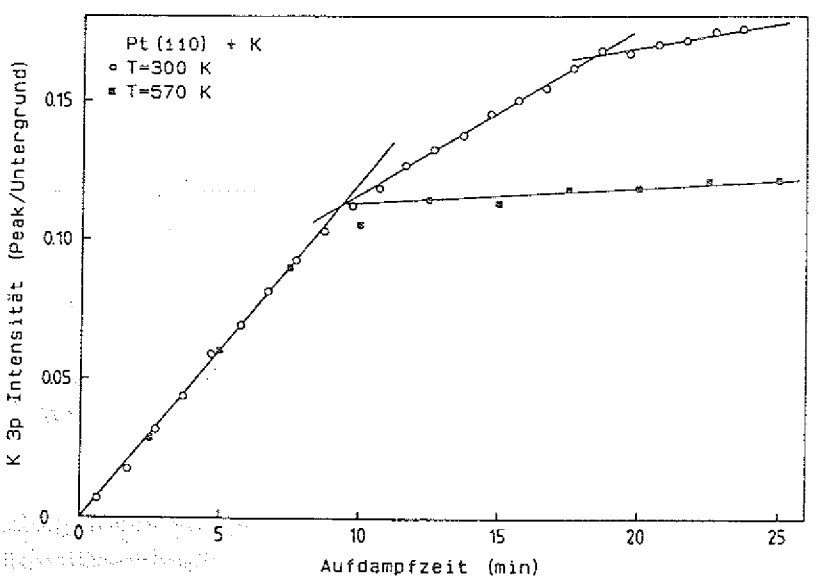


Abb. 5.10 Die Intensität des K 3p Peaks als Funktion der Aufdampfzeit bei T = 300 K von K auf Pt(110) zeigt zwei Knicke. Der erste Knick entspricht $\theta_K = 0.25$ und der zweite $\theta_K = 0.5$. Bei einer Aufdampftemperatur von 570 K erfolgt oberhalb $\theta_K = 0.25$ fast keine Adsorption mehr.

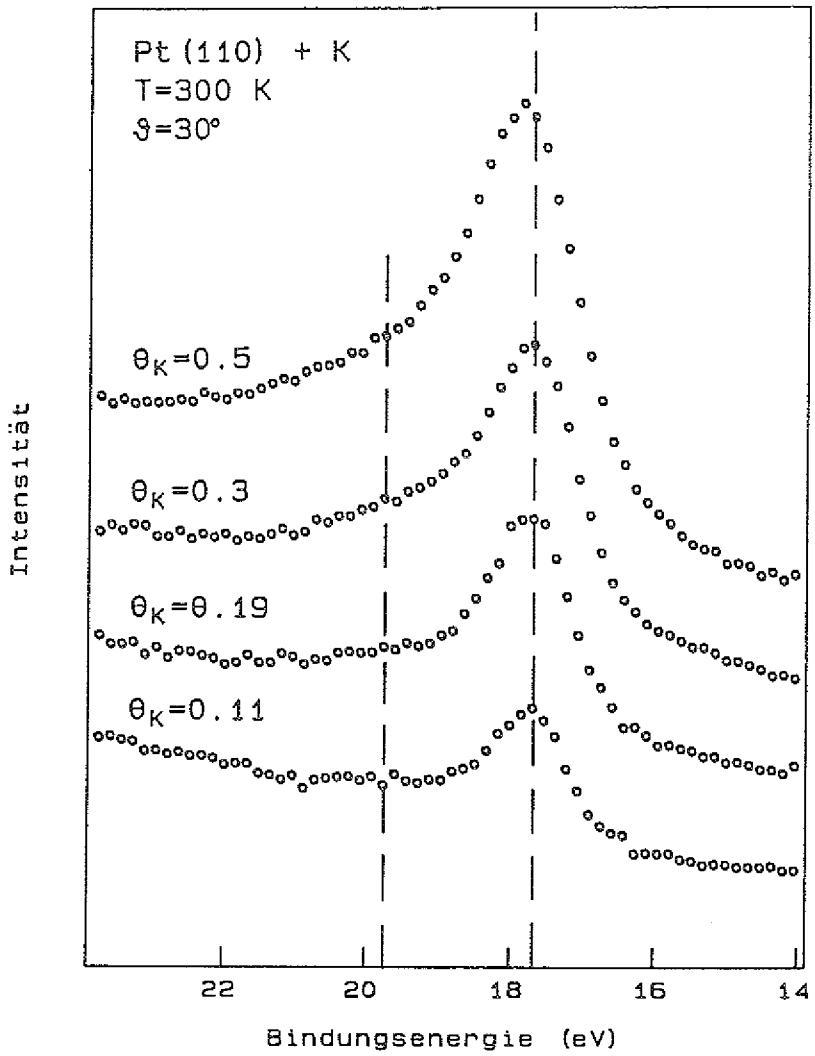


Abb. 5.11 K 3p Spektren für unterschiedliche Bedeckungen von K auf Pt(110). $\hbar\omega = 132.3$ eV.

Abb. 5.11 zeigt K 3p Spektren für K auf Pt(110) bei verschiedenen K Bedeckungen θ_K. Neben dem Intensitätsanstieg beobachtet man hier, anders als bei Au, mit zunehmender Bedeckung aber keine Verschiebung des Peakmaximums. Dagegen ist hier schon bei kleinen Bedeckungen ein zweiter Beitrag bei einer Bindungsenergie von etwa 19.5 eV zu sehen, den wir als Beitrag von K Atomen aus der zweiten Lage interpretieren. Bei der Anpassung einer Modellfunktion an den K 3p Peak mußten wir deshalb zwei Beiträge ansetzen. Abb. 5.12 zeigt eine solche Anpassung exemplarisch für $\theta_K = 0.19$. Im Gegensatz zu Au + K stieg bei Pt + K der Asymmetrieparameter α_L aber für $\theta_K < 0.1$ sehr schnell auf einen Wert von $\alpha_L \approx 0.2$ an und blieb danach konstant, wohingegen sich die Lorentzsche Breite Γ_L mit wachsendem θ_K langsam erhöhte. Die Gaußsche Breite Γ_G blieb auch hier über den gesamten Bereich von θ_K konstant. Für K Bedeckungen $\theta_K < 0.1$ war die totale Halbwertsbreite mit $\Gamma_{total} = 1.3$ eV für K auf Au und Pt gleich groß. Während diese Breite für K auf Au auch bei Bedeckungen bis 0.3 konstant blieb, stieg sie für K auf Pt in diesem Bereich auf 1.5 eV an.

Die Adsorptionswärme E_{ad} von K auf Au und Pt hängt stark von der Bedeckung ab. Wir haben anhand des Adsorptionsverhaltens von K auf Pt(110) bei unterschiedlichen Temperaturen (Abb. 5.10) gezeigt, daß insbesondere bei Adsorption in verschiedenen

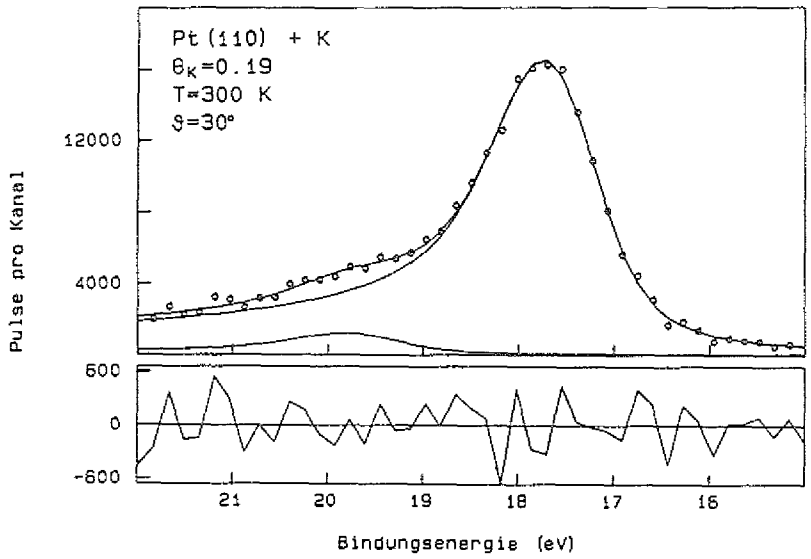


Abb. 5.12 Durch eine Modellfunktion aus zwei Beiträgen angepaßtes Spektrum des K 3p Peaks von K auf Pt(110).
$\hbar\omega = 132.3$ eV,
$E_B = 17.6 \pm 0.1$ eV,
$\alpha_L = 0.22$,
$\Gamma_{total} = 1.5$ eV.

Lagen E_{ad} unterschiedlich ist. Aber auch bei Auffüllung einer Lage ändert sich E_{ad} infolge der zunehmenden Abstoßung der K Atome untereinander mit zunehmender Bedeckung (Gar 82). Man gibt deshalb E_{ad} üblicherweise im Grenzfall niedriger Bedeckung an. Dabei sind die Adsorptionswärmen von K auf unterschiedlichen Flächen desselben Metalls nicht miteinander vergleichbar, da die Adsorptionsgeometrie eine entscheidende Rolle spielt, wie oben ausgeführt wurde. Bestimmungen der Adsorptionsenergie von K auf Pt(110) oder Au(110) sind uns nicht bekannt. Für die weitere Auswertung in Kapitel 7.4 ist der Unterschied der Adsorptionswärmen von K auf Pt(110) und Au(110) wichtiger als die absoluten Werte von E_{ad}. Wir haben deshalb zwei einfache Experimente gemacht, in denen wir auf Au(110) und Pt(110) zunächst eine Bedeckung von $\theta_K > 0.5$ hergestellt und langsam zu immer höheren Temperaturen geheizt haben. Dabei desorbierte Kalium und θ_K wurde kleiner. Bei jeder Temperatur haben wir solange gewartet, bis die Bedeckung sich nicht mehr geändert hat und haben diese Bedeckung mit Hilfe der K 3p Intensität bestimmt. In Abb. 5.13 sind die so ermittelten stationären Bedeckungsgrade für K auf Au und Pt als Funktion

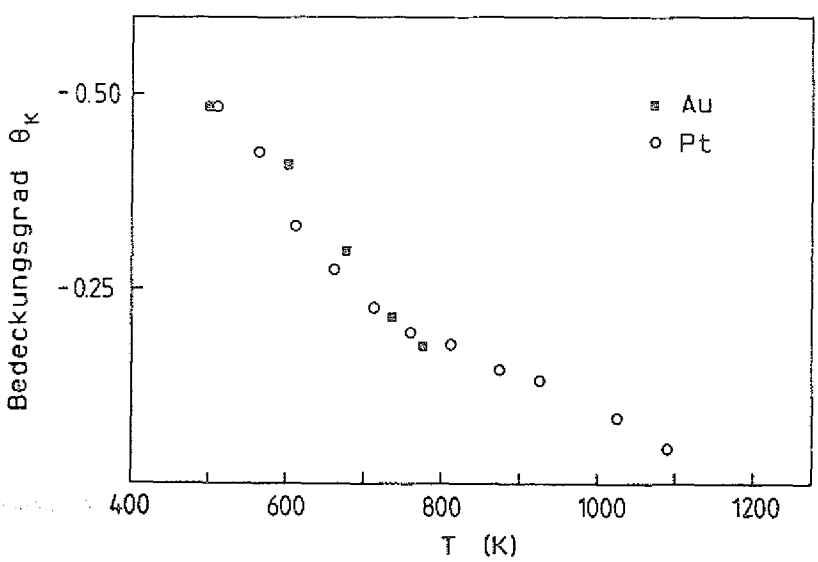


Abb. 5.13 K Bedekkung in Abhängigkeit von der Temperatur für Au(110) und Pt(110).

der Temperatur aufgetragen. Wie man am Verlauf dieser beiden Kurven sieht, ist die K Bedeckung auf beiden Kristallen bei jeder Temperatur etwa gleich, woraus wir schließen, daß auch die Adsorptionswärmen von K auf Au und Pt(110) als Funktion von θ_K ähnlich sind.

6. Messungen der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen

Wir haben die Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen der reinen und adsorbatbedeckten (110) Flächen von Ir, Pt und Au bestimmt. Die Aspekte dieser Untersuchung waren zum ersten die Gewinnung struktureller Informationen über die reinen Flächen aus dem Vergleich mit Werten $\Delta_{s,b}$ der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen , die für andere Flächen derselben Metalle gemessen wurden und zum zweiten der Versuch, durch eine Bestimmung von $\Delta_{s,b}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, den Ordnungs-Unordnungsübergang der Au(110) und Pt(110) Fläche nachzuweisen. Die dritte Aufgabe, die wir uns gestellt hatten, war die Beantwortung der Frage, ob man aus den adsorbatinduzierten Verschiebungen $\Delta_{s,ad}$ auf den Ladungsübertrag zwischen Adsorbat und Substrat schließen kann, oder ob Endzustandseffekte der Photoemission das verhindern.

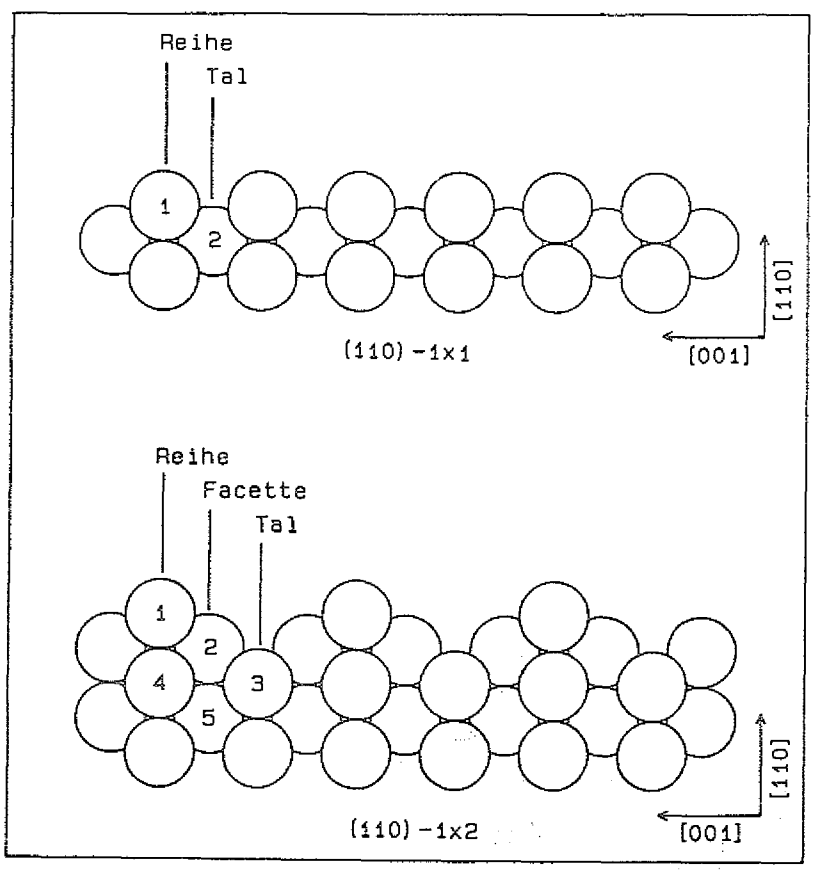


Abb. 6.1 *Seitenansicht der Strukturmodelle für die rekonstruierten 1×2 und die nicht rekonstruierten 1×1 Modifikationen der (110) Fläche von Ir, Pt und Au (ohne Relaxationen).*

Die Reihenfolge, in der die Messungen von $\Delta_{s,b}$ und $\Delta_{s,ad}$ in diesem Kapitel vorgestellt werden, entspricht aber nicht einer Gliederung nach diesen drei Punkten. Stattdessen werden wir zunächst alle Messungen an Pt, anschließend die an Au und schließlich die an Ir vorstellen. Diese Reihenfolge ist günstiger, da man so die Spektren eines Metalls, aufgenommen unter verschiedenen Bedingungen unmittelbar vergleichen kann. Da wir bei der Interpretation der in diesem Kapitel gezeigten Spektren häufig auf die Struktur des Substrats zu sprechen kommen, sind in Abb. 6.1 die Seitenansichten der nicht rekonstruierten und der nach dem Missing-Row Modell rekonstruierten (110) Flächen von Ir, Pt und Au gezeigt.

6.1 Messungen an Pt(110) mit Synchrotronstrahlung

Wir haben Photoemissionsmessungen des Pt $4f_{7/2}$ Niveaus für die reine Fläche und nach Adsorption verschiedener Gase gemacht. Die Bindungsenergie $E_{B,b}$ des Volumenbeitrags zum $4f_{7/2}$ Peak lag immer bei 71 eV, in Übereinstimmung mit anderen veröffentlichten Werten (Düc 86 und Ref. darin). Trotzdem geben wir hier alle anderen Bindungsenergien $E_{B,s}$ und $E_{B,ad}$ relativ zu $E_{B,b}$ an.

A. Pt(110)-1×2

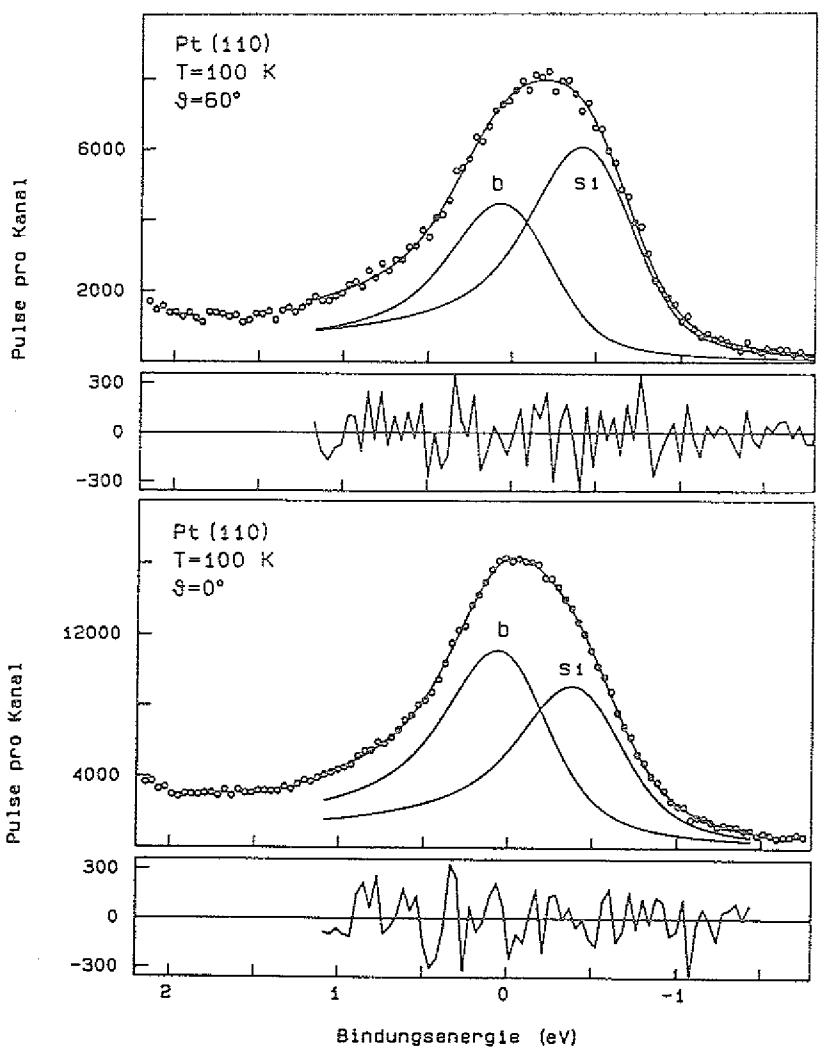


Abb. 6.2 Pt $4f_{7/2}$ Spektren der sauberen 1×2 Fläche für verschiedene Abgriffwinkel ϑ. $\hbar\omega = 120$ eV. Die durch die Meßpunkte laufende Kurve ist die angepaßte Modellfunktion, die der Summe der beiden Beiträge b und s1 entspricht. Unter jedem Spektrum ist die Differenz zwischen der angepaßten Modellfunktion und den Meßwerten gezeigt.

Für die reine Pt(110)-1×2 Fläche wurden mehr Spektren aufgenommen als für die adsorbatbedeckten Flächen, um die Prozedur zur Anpassung einer Modellfunktion zu testen. Um Oberflächen- und Volumenbeiträge zum Pt $4f_{7/2}$ Peak zu separieren, wurden Spektren unter mehr oder weniger oberflächenempfindlichen Bedingungen aufgenommen. In einer Serie von Spektren wurde ausschließlich die Photonenenergie $\hbar\omega$ zwischen 104 und 150 eV und damit die kinetische Energie der emittierten $4f_{7/2}$ Elektronen geändert. Der Einfallswinkel $\alpha = 20°$ und der Abgriffwinkel $\vartheta = 20°$ (entlang des [001] Azimuts) wurden dabei festgehalten. In einer anderen Serie wurde der Abgriffwinkel ϑ zwischen 0° und 60° variiert, bei festgehaltenem $\alpha = 20°$ und fester Photonenenergie $\hbar\omega = 120$ eV (Abb. 6.2). In jedem Spektrum beider Serien wurde nur ein Oberflächenpeak mit einer Verschiebung $\Delta_{s,b} = -0.46 \pm 0.01$ eV gefunden. Die Variation von $\hbar\omega$ in der ersten Serie hatte keinen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis I_s/I_b ($\vartheta = 20°$) von Oberflächen- zu Volumenbeitrag. Dieses Verhältnis war immer 0.73 ± 0.05, wobei der Fehler 0.05 die mittlere Abweichung einer Einzelmessung (Anpassung) ist. Andererseits stieg, wegen der sich bei höheren Photonenenergien verschlechternden Auflösung des Monochromators, bei einer Änderung der Photonenenergie von 104 auf 150 eV die totale Halbwertsbreite Γ_{total} der einzelnen Beiträge zu einem Peak von 0.77 auf 1.04 eV an. Wir haben für alle anderen Experimente $\hbar\omega = 120$ eV gewählt, um Untergrundstrukturen, die bei niedrigeren Photonenenergien auftraten, zu vermeiden. Wie erwartet, zeigte die zweite Serie (Abb. 6.2) eine beträchtliche Änderung von I_s/I_b, aber keine Änderung in Γ_{total}, wofür wir bei allen Abgriffwinkeln denselben Wert von 0.87 fanden. Wie man aus Abb. 6.3 ersieht, ist I_s/I_b für $\vartheta = 60°$ nahezu doppelt so groß wie I_s/I_b für kleine Abgriffwinkel ϑ. Dies würde man in einer ersten Abschätzung erwarten, da $\cos(60°) = 0.5$ ist. Die durchgezogene Kurve entspricht einer Auswertung von Gleichung (4.2) für $\lambda = 3.8$ Å (siehe Kapitel 7.). Es ist beachtenswert, daß der Wert I_s/I_b für $\vartheta = 20°$ tatsächlich kleiner ist als für $\vartheta = 0°$, da diese Verhältnisse für jede einzelne Messung bei diesen Winkeln gefunden wurden, selbst bei verschiedenen Photonenenergien.

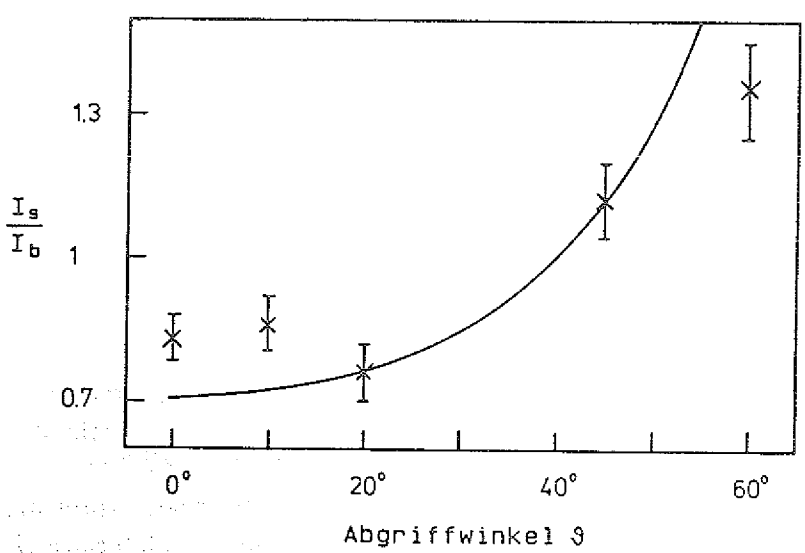


Abb. 6.3 Intensitätsverhältnis von Oberflächen- zu Volumenbeiträgen für die saubere 1×2 Fläche in Abhängigkeit vom Emissionswinkel ϑ. Die durchgezogene Kurve entspricht einer Auswertung von Gleichung (4.2) für $\lambda = 3.8$ Å (siehe Kapitel 7.).

B. Pt(110)-1×1 + CO

Durch Abkühlen des Kristalls von 550 auf 270 K in einer CO Atmosphäre von 1.5×10^{-5}Pa innerhalb von fünf Minuten haben wir die *p1g1*-CO Struktur hergestellt. Die Frage, ob die so erhaltene Überstruktur tatsächlich zur *p1g1* (Bar 84, Wes 87) oder zur *p2mg* (Rie 84) Raumgruppe gehört, wird kontrovers diskutiert. In beiden Fällen ist CO aber ausschließlich an einzelne Reihenatome (Atom1 in Abb. 6.1) gebunden (engl.: on top), und das Substrat hat 1×1 Symmetrie, d.h. die Rekonstruktion wurde aufgehoben. Wir wollen die Struktur deshalb weiterhin *p1g1* nennen.

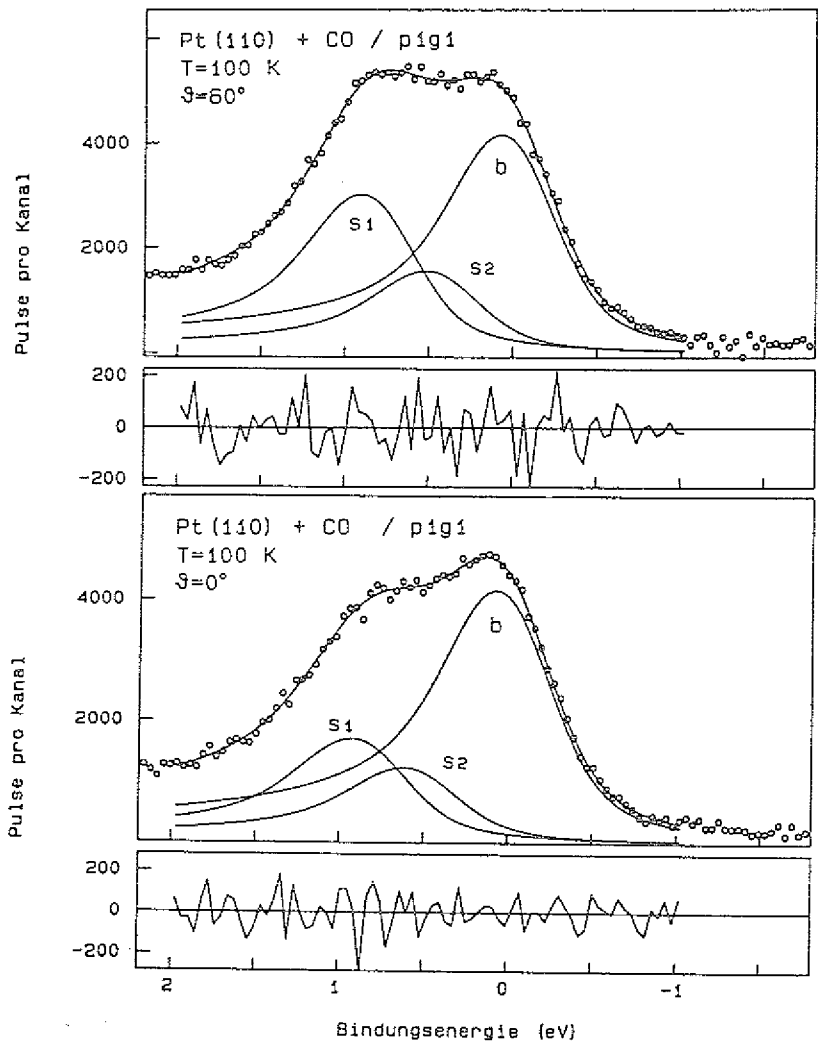


Abb. 6.4 Pt $4f_{7/2}$ Spektren der CO-bedeckten 1×1 Fläche für verschiedene Abgriffwinkel ϑ. $\hbar\omega = 120$ eV.

Für diese *p1g1* Struktur, also die Pt(110)-1×1 Fläche mit adsorbiertem CO, haben wir zwei Oberflächenbeiträge s1 und s2 zum Pt $4f_{7/2}$ Peak gefunden (Abb. 6.4). Die Verschiebungen dieser Beiträge zum Volumenbeitrag sind 0.84±0.05 eV und 0.5±0.1 eV. Der größere Fehlerbalken rührt daher, daß die Anpassung einer Modellfunktion aus drei Beiträgen an ein gemessenes Spektrum größere Unsicherheiten in sich birgt als eine Anpassung mit nur zwei Beiträgen. Das gilt insbesondere für den mittleren Beitrag. Mit nur zwei Beiträgen konnten die Spektren nicht angepaßt werden. Bei Verwendung von drei Beiträgen ergab sich eine Halbwertsbreite von $\Gamma_{total} = 0.86$ eV für die einzelnen Beiträge, in Übereinstimmung mit dem Wert für die reine Fläche. Wie oben, bezeichnet der Index b den Volumenbeitrag. Der intensivere Oberflächenbei-

trag bei höherer Bindungsenergie wird s1 und der andere Oberflächenbeitrag s2 genannt. Wie aus Abb. 6.4 ersichtlich ist, steigen die beiden Intensitätsverhältnisse I_{s1}/I_b und I_{s2}/I_b mit dem Abgriffwinkel ϑ an, aber I_{s1} wächst stärker als I_{s2}. Das LEED Bild zeigte die geordnete *p1g1* Struktur, in der es nur eine Art der Pt-CO Bindung gibt. Deshalb ordnen wir s1 den Pt Atomen zu, an die CO bindet. Da der Bedeckungsgrad $\theta_{CO}=1$ ist, ist s1 also der Beitrag der Reihenatome zum $4f_{7/2}$ Peak. Es ist dann naheliegend, s2 als Beitrag der Pt Atome im Tal zu identifizieren. Das ist konsistent mit der Beobachtung, daß I_{s2} für normale Emission nur wenig kleiner ist als I_{s1}, da für die 1×1 Fläche die Anzahl der Reihenatome gleich der Anzahl der Atome im Tal und die Dämpfung der relativ offenen Monolage schwach ist. Bei einem Abgriffwinkel von $\vartheta=60°$ wird die Dämpfung aber bedeutend und I_{s1} wächst relativ zu I_{s2}.

Die Bestimmung der adsorbatinduzierten Verschiebung $\Delta_{s,ad}$ zwischen den $4f_{7/2}$ Bindungsenergien $E_{B,s}$ der reinen und $E_{B,CO}$ der CO-bedeckten Oberflächenatome konnte nicht bestimmt werden, da ein experimenteller Wert $E_{B,s}$ für die nicht rekonstruierte 1×1 Fläche nicht ermittelt werden konnte. Es war zwar möglich, die nicht rekonstruierte 1×1 Fläche nach dem Rezept von Ferrer und Bonzel (Fer 82) herzustellen, die für diese Fläche aufgenommenen $4f_{7/2}$ Spektren konnten aber durch eine Modellfunktion nicht sinnvoll angepaßt werden. Als Grund hierfür wird eine Restverunreinigung der Fläche mit H oder C vermutet.

C. Pt(110)-1×2 + CO

Nach einer CO Begasung der Missing-Row rekonstruierten (110) Fläche von 5×10^{-4}Pa•s bei T = 110 K ändert sich die Struktur des Substrats nicht. In diesem Fall ist, wie bei der *p1g1* Struktur, an jedes Reihenatom ein CO Molekül gebunden. Zusätzlich gibt es aber noch einzeln und brückengebundenes CO auf den Facetten (Fre 86/1). Abb. 6.5 zeigt typische Spektren für diese Fläche. Die Anpassung einer Modellfunktion an diese Spektren ergab neben dem Volumenbeitrag zwei um 0.8±0.05 und 0.35±0.1 eV verschobene Beiträge s1 und s2. Die mit dem Abgriffwinkel ϑ wachsenden Intensitätsverhältnisse I_{s1}/I_b und I_{s2}/I_b zeigten auch hier klar, daß es sich bei s1 und s2 um Oberflächenbeiträge handelt. Wie in Teil B identifizieren wir auch hier s1 als Beitrag der Reihenatome zum $4f_{7/2}$ Peak. s2 ist jetzt aber der Beitrag der Facettenatome, an die CO gebunden ist. Da es doppelt so viele Facetten- wie Reihenatome gibt, finden wir hier $I_{s2} > I_{s1}$. Es ist beachtenswert, daß mit wachsendem Abgriffwinkel ϑ beide Intensitätsverhältnisse I_{s1} und I_{s2} gleichmäßig steigen. Der Grund für dieses Verhalten ist die sehr offene 1×2 Struktur des Substrats. Dadurch wird der Beitrag s2 von den Facettenatomen selbst bei einem Abgriffwinkel $\vartheta=60°$ nicht stark gedämpft (vgl. Abb. 6.1). Auch hier finden wir eine Halbwertsbreite $\Gamma_{total}=0.84$ eV, was dafür spricht, daß die Anpassungen korrekt sind.

Aus den, gegenüber der *p1g1* Struktur, etwas kleineren Verschiebungen der Oberflächenbeiträge und dem Wert $\Delta_{s,b}=-0.46$ eV für die saubere 1×2 Oberfläche kann man hier unmittelbar die adsorbatinduzierten Verschiebungen $\Delta_{s,ad}=-1.26\pm0.05$ eV für s1 und $\Delta_{s,ad}=-0.8\pm0.1$ eV für s2 bestimmen. Um diese Beiträge ist die $4f_{7/2}$ Bindungsenergie der Oberflächenatome der CO-bedeckten Pt(110)-1×2 Fläche gegenüber der sauberen Oberfläche verschoben.

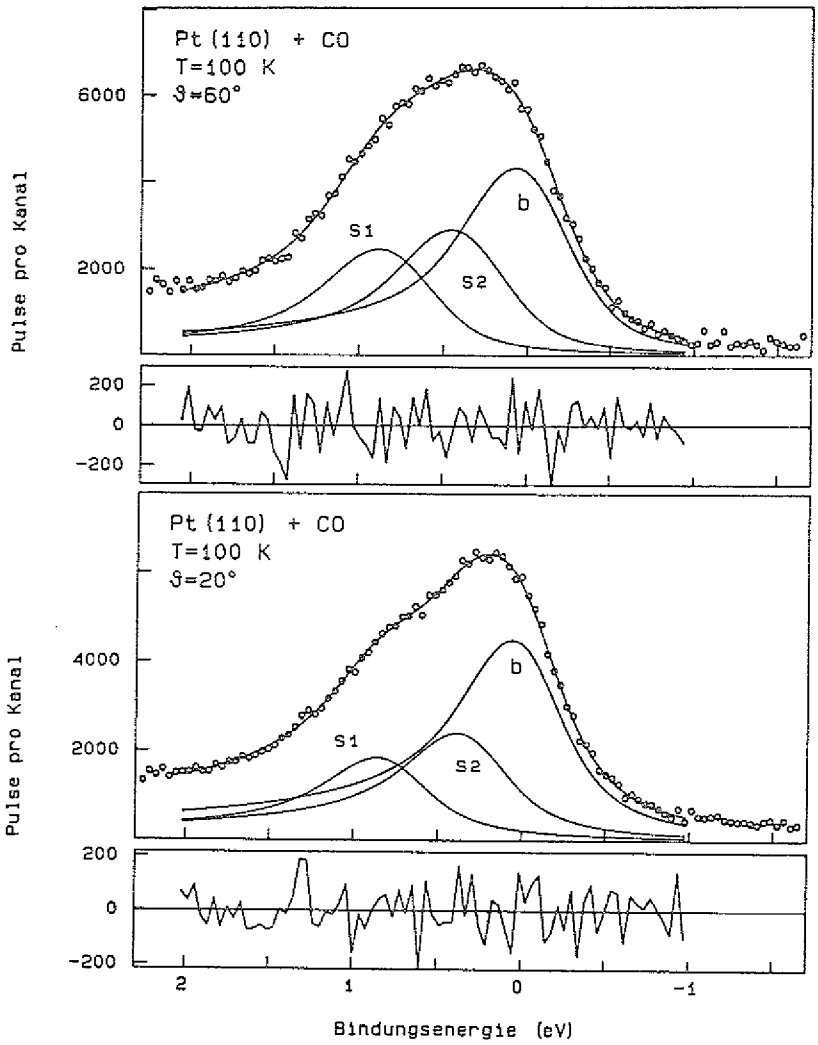


Abb. 6.5 Pt $4f_{7/2}$ Spektren der CO-bedeckten 1×2 Fläche für verschiedene Abgriffwinkel ϑ. $\hbar\omega = 120$ eV.

D. Pt(110)-1×2 + H

Nach einer H_2-Begasung der Missing-Row rekonstruierten (110) Fläche von 2×10^{-2}Pa•s bei T = 100 K hat sich die Struktur des Substrats nicht geändert. Der Wasserstoff ist dabei dissoziiert und atomar adsorbiert (Lu 74, Poe 81). Abb. 6.6 zeigt mit Modellfunktionen aus drei Beiträgen angepaßte Spektren für diese Fläche. Neben dem Volumenbeitrag wurden zwei Beiträge s1 und s2 bei Bindungsenergien von -0.28±0.02 eV und 0.35±0.1 eV relativ zu $E_{B,b}$ gefunden, die offensichtlich Oberflächenbeiträge sind, da ihre relativen Intensitäten mit ϑ steigen. Verglichen mit dem Spektrum der reinen Fläche (Abb. 6.2) ist I_{s1}/I_b für normale Emission überraschend groß. Diese Diskrepanz wird noch betont, wenn wir das Verhältnis beider Oberflächenbeiträge zum Volumenbeitrag betrachten. Dieses Verhältnis $(I_{s1}+I_{s2})/I_b$ ist 1.2 für normale Emission, was nur möglich wäre, wenn die Anzahl der Oberflächenatome sich erhöht hätte. Diesem Vergleich liegt die Annahme zugrunde, daß alle Oberflächenatome durch adsorbierten Wasserstoff beeinflußt werden. Eine mögliche Erklärung dieser Diskrepanz ist, daß einige Volumenatome durch die H Adsorption beeinflußt wurden und den Beitrag s2 zum Spektrum liefern. Wir nehmen deshalb an, daß s2 von den Atomen im Tal (Atom 3 in Abb. 6.1) herrührt, welche für die saubere Oberfläche volumenartig waren und nun, durch die H Adsorption oberflächenartig sind. Dies ist vorstellbar, da die H Atome wegen ihres geringen Durchmessers sehr

tief in den Gräben der Missing-Row Struktur adsorbieren können. Bei $\vartheta = 60°$ ist I_{s1}/I_b wieder sehr ähnlich zu dem Verhältnis für die reine 1×2 Fläche, da bei diesem Abgriffwinkel die Beiträge der Atome im Tal ohnehin stark gedämpft werden. Erneut spricht der Wert $\Gamma_{total} = 0.85$ eV für die Richtigkeit der Anpassung. Für den Beitrag s1 können wir aus dem Vergleich mit der sauberen 1×2 Fläche einen Wert der adsorbatinduzierten Verschiebung von $\Delta_{s,ad} = -0.18 \pm 0.02$ eV angeben.

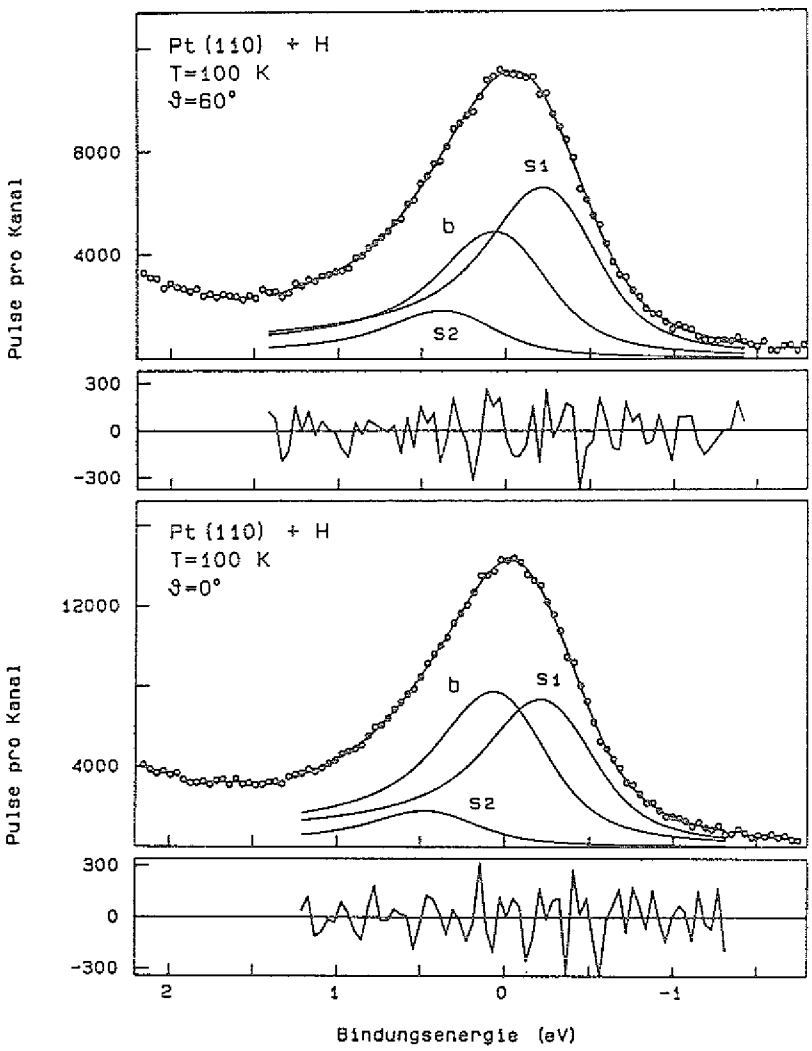


Abb. 6.6 Pt $4f_{7/2}$ Spektren der H-bedeckten Fläche für verschiedene Abgriffwinkel ϑ.

E. Pt(110)-1×2 + O_2

Adsorbierter, molekularer Sauerstoff neigt auf Pt(110)-1×2 zur Dissoziation. Unmittelbar nach Begasung der Fläche mit 10^{-3}Pa•s bei T = 100 K sahen wir im Photoemissionsspektrum das in $2\sigma_g$ und $2\sigma_u$ aufgespaltene 2s Orbital von O_2. Nach etwa 15 min war jedoch ein beträchtlicher Teil von O_2 dissoziiert, was wir daran sehen konnten, daß innerhalb dieser Zeit die Intensität der beiden 2σ Peaks abgenommen hatte und stattdessen ein 2s Peak dazwischen gewachsen war, der die Existenz von atomarem Sauerstoff anzeigte. Aus diesem Grund wurden alle Spektren innerhalb von fünf Minuten aufgenommen und danach eine neue O_2 Lage hergestellt. Die Spektren, die auf diese Weise innerhalb der Zeit zwischen zwei Injektionen aufgenommen werden konnten, wurden dann aufaddiert. Die Struktur des Substrats mit

adsorbiertem O_2 ist dabei unverändert vom Missing-Row Typ und der Sauerstoff liegt flach in den Gräben, wie wir unter Benutzung der Auswahlregeln der Photoemission zeigen konnten (Pri 88/2).

Abb. 6.7 zeigt Pt $4f_{7/2}$ Spektren für die 1×2 Fläche mit adsorbiertem molekularem Sauerstoff. Neben dem Volumenpeak fanden wir einen um -0.31±0.02 eV verschobenen Oberflächenbeitrag s1 mit einem, der reinen Fläche sehr ähnlichen Intensitätsverhältnis I_{s1}/I_b. Für normale Emission fanden wir noch einen weiteren, wenig intensiven Beitrag s2 bei 0.3±0.1 eV, der wegen seiner geringen Intensität für $\vartheta = 60°$ nicht zu sehen war. Wie im Falle des Wasserstoffs interpretieren wir auch hier s2 als Beitrag der Pt Atome im Tal. Erneut finden wir also einen wesentlichen Oberflächenbeitrag s1, für den wir $\Delta_{s,ad} = -0.15 \pm 0.02$ eV angeben können. Die Halbwertsbreite ist hier $\Gamma_{total} = 0.87$ eV.

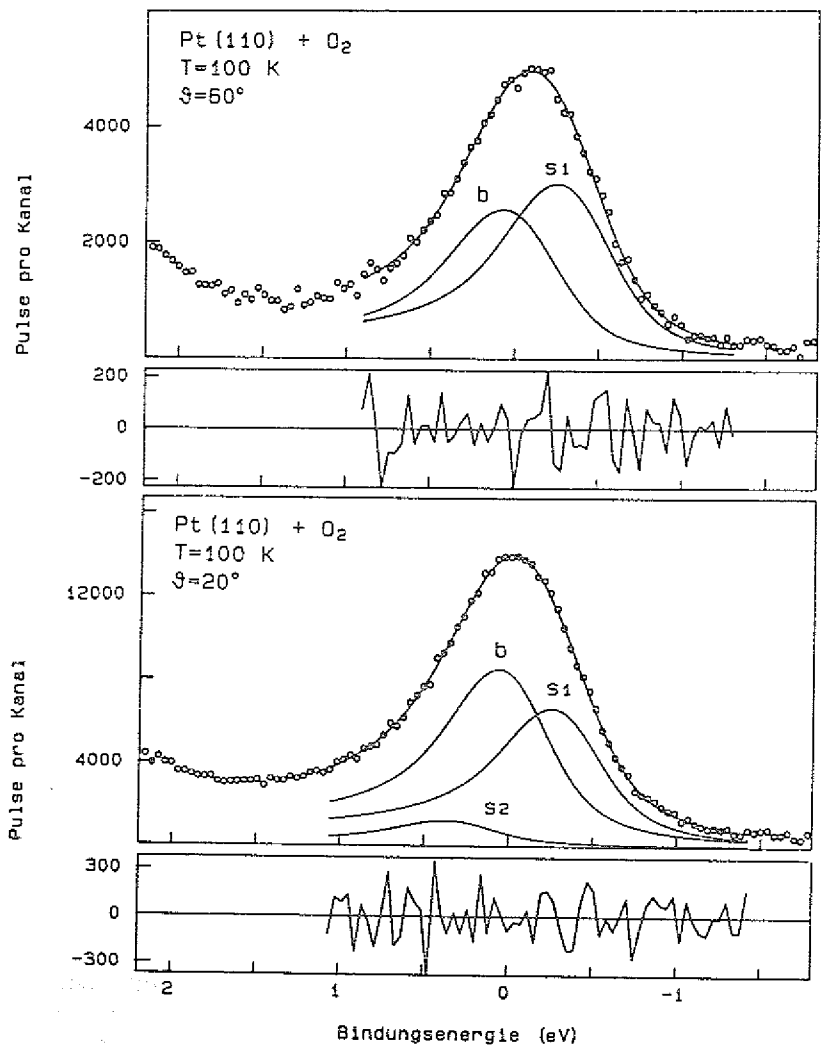


Abb. 6.7 *Pt $4f_{7/2}$ Spektren 1×2 Fläche mit adsorbiertem molekularem Sauerstoff für verschiedene Abgriffwinkel ϑ. $\hbar\omega = 120$ eV.*

6.2 Messungen an Pt(110) mit Y Mζ-Strahlung

Die Messung der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung $\Delta_{s,b}$ von Pt(110) in Abhängigkeit von der Temperatur erwies sich als sehr langwierig, da die Präparation einer auch bei hohen Temperaturen hinreichend sauberen Oberfläche aufwendig war.

Wegen der am Synchrotron limitierten und darüberhinaus teuren Meßzeit wurde dieses Experiment mit Y Mζ-Strahlung durchgeführt. Experimente mit adsorbiertem Kalium machen ebenfalls eine aufwendige Präparation und Charakterisierung der Proben erforderlich. Darüberhinaus sollte der Druck im Rezipienten während der Messungen kleiner als 10^{-8}Pa sein, da K sehr reaktiv ist und eine mit K bedeckte Oberfläche somit leicht verschmutzt. Aus diesen beiden Gründen haben wir auch zur Bestimmung der K-induzierten Verschiebung die Verwendung der Y Mζ-Strahlung vorgezogen. Der Nachteil der Y Mζ-Strahlung gegenüber der Synchrotronstrahlung ist die schlechtere Auflösung. Dieser Nachteil wird aber wenigstens teilweise dadurch kompensiert, daß man bei Verwendung der Y Mζ-Strahlung eine absolut konstante Photonenenergie und Auflösung hat. Dadurch wird eine genaue Bestimmung von absoluten Werten für E_B und die Bildung von Differenzspektren möglich, ohne jeweils ein Referenzniveau messen zu müssen. Schließlich kann man alle Spektren einer Probe mit einer einmal etablierten Form für die einzelnen Beiträge zu einem Peak anpassen.

A. Pt(110)-1×2

Um einen unmittelbaren Vergleich zwischen Synchrotron- und Y Mζ-Strahlung zu haben, zeigen wir hier zunächst die Messungen des $4f_{7/2}$ Niveaus der reinen

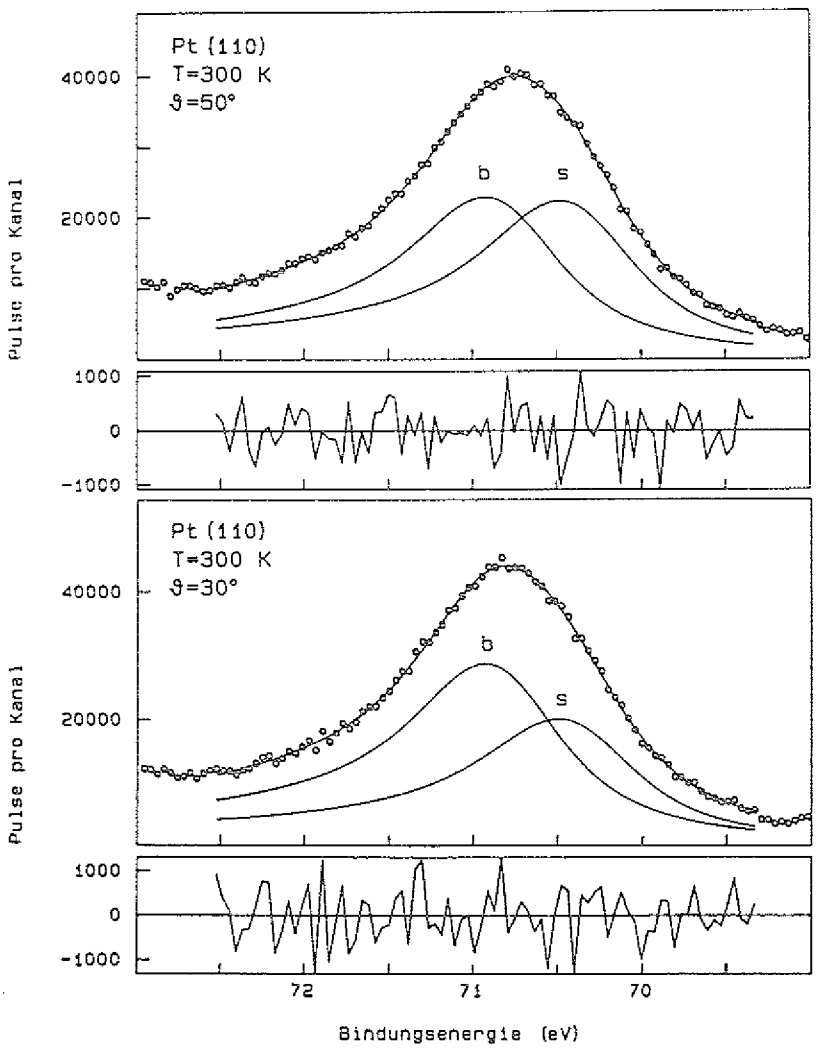


Abb. 6.8 Pt $4f_{7/2}$ Spektren der sauberen 1×2 Fläche für verschiedene Abgriffwinkel ϑ. $\hbar\omega = 132.3$ eV.

Pt(110)-1×2 Fläche bei T = 300 K (Abb. 6.8). Die Struktur dieser Oberfläche ändert sich nicht zwischen 100 K und 300 K (Wol 78) und somit sollten wir hier dieselbe Verschiebung $\Delta_{s,b}$ der reinen Fläche finden wie mit der Synchrotronstrahlung für T = 100 K (Abb.6.2). Abgesehen von der mit 1.24 eV größeren totalen Halbwertsbreite Γ_{total} der beiden Beiträge zum $4f_{7/2}$ Peak, sind die Ergebnisse hier nahezu identisch zu den mit Synchrotronstrahlung gefundenen. Die Verschiebung zwischen Oberflächen- und Volumenbeitrag beträgt $\Delta_{s,b} = -0.44 \pm 0.01$ eV und die Bindungsenergie der $4f_{7/2}$ Elektronen im Volumen ist $E_{B,b} = 70.83 \pm 0.01$ eV. Im Vergleich dazu ergaben sich aus der Messung mit Synchrotronstrahlung $\Delta_{s,b} = -0.46 \pm 0.01$ eV und $E_{B,b} \approx 71$ eV. Der angegebene Fehler von $E_{B,b}$ ist relativ zum gemessenen Bereich zu verstehen und enthält keine mögliche Ungenauigkeit der Spektrometerspannung. Das Verhältnis I_s/I_b von Oberflächen- zu Volumenbeiträgen steigt mit dem Abgriffwinkel ϑ und ist für entsprechende Winkel bei beiden Strahlungen etwa gleich.

Durch sukzessive Differenzbildung der beiden Spektren aus Abb. 6.8 kann man sich davon überzeugen, daß die Anpassung beider Spektren durch je zwei Beiträge korrekt ist. Wir nennen die beiden in Abb. 6.8 gezeigten Spektren $Sp(\vartheta = 50°)$ und $Sp(\vartheta = 30°)$ und bilden $\Delta N = Sp(\vartheta = 50°) - a \cdot Sp(\vartheta = 30°)$ (Abb.6.9). Für $a \leq 0.6$ entspricht

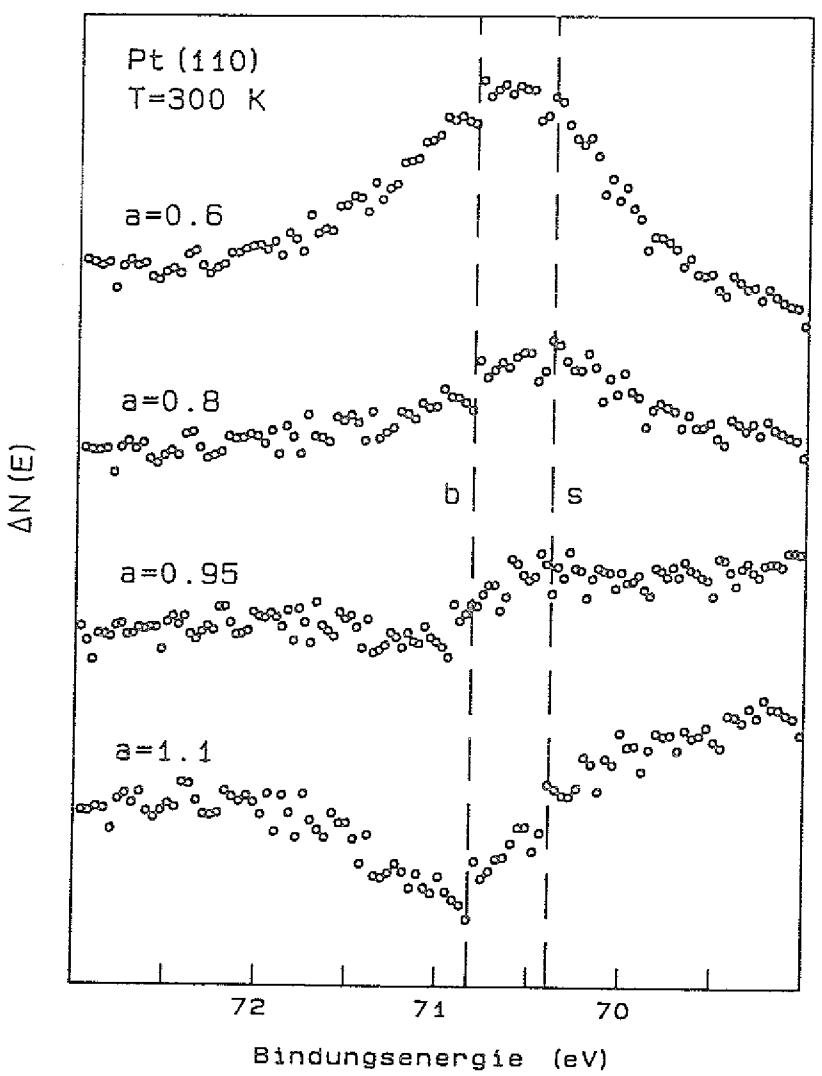


Abb. 6.9 Unterschiedlich gewichtete Differenz von zwei Pt $4f_{7/2}$ Spektren der reinen 1×2 Fläche, die unter verschiedenen Abgriffwinkeln ϑ aufgenommen wurden (siehe Text).

ΔN im wesentlichen dem Spektrum für $\vartheta = 50°$. Bei $a = 0.8$ heben sich die Volumenbeiträge gerade gegenseitig auf und man sieht nur noch etwas vom Oberflächenanteil, der in Sp($\vartheta = 50°$) größer ist als in Sp($\vartheta = 30°$). Bei $a = 1.1$ heben sich schließlich die Oberflächenanteile gegenseitig auf und man sieht wieder etwas vom Volumenanteil von Sp($\vartheta = 30°$)(negative Intensität). In Abb. 6.9 sind die Positionen, die sich aus der Anpassung (Abb. 6.8) ergaben, als gestrichelte Linien eingezeichnet.

B. Pt(110) bei hohen Temperaturen

Es wird vermutet (Daw 87), daß die Pt(110) Fläche, ähnlich zu Au(110) (Cam 85/1,2,3), bei hohen Temperaturen einen Ordnungs-Unordnungsübergang zeigt, bei dem die Missing-Row Struktur aufgehoben wird. Da Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen empfindlich auf strukturelle Änderungen sind, haben wir die Verschiebung $\Delta_{s,b}$ der reinen Pt(110) Fläche als Funktion der Temperatur bestimmt. Abb. 6.10 zeigt exemplarisch zwei Pt $4f_{7/2}$ Spektren bei $T = 1089$ K und bei $T = 300$ K. Aus dem Vergleich beider Spektren sieht man, daß bei höheren Temperaturen das Intensitätsverhältnis I_s/I_b abgenommen und die energetische Separation der beiden Beiträge geringfügig zugenommen hat. Für $T = 1089$ K finden wir $\Delta_{s,b} = -0.49 \pm 0.01$ eV. Die Differenzbildung der beiden Spektren ist nicht sehr instruktiv, da sich außer dem Intensitätsverhältnis I_s/I_b auch die Bindungsenergien beider Beiträge mit der Tempe-

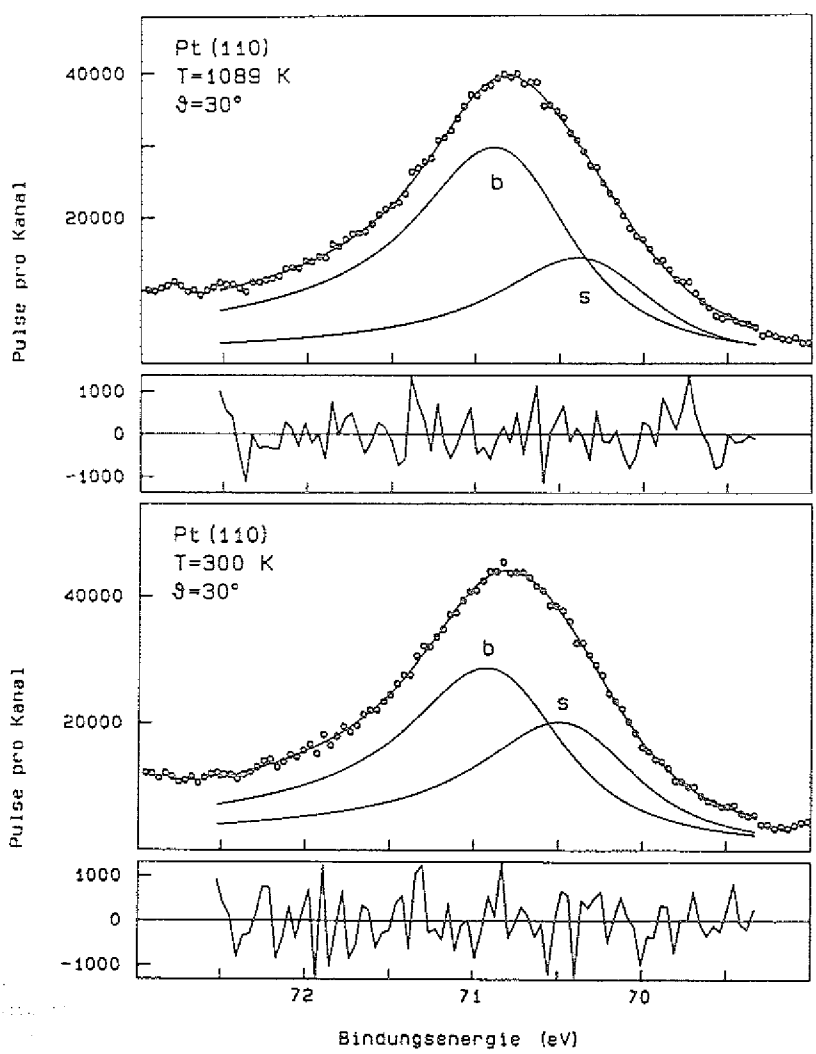


Abb. 6.10 Pt $4f_{7/2}$ Spektren der sauberen Fläche für verschiedene Temperaturen. $\hbar\omega = 132.3$ eV.

ratur geändert haben. Das gilt nicht nur für die Bindungsenergie des Oberflächenbeitrags, sondern auch für die des Volumenpeaks, die mit $E_{B,b}=70.79\pm0.01$ eV bei $T=1089$ K um 0.04 ± 0.02 eV niedriger war als bei $T=300$ K. Während diese Bindungsenergie $E_{B,b}$ mit steigender Temperatur fast linear fiel, fand die Änderung in $\Delta_{s,b}$ von -0.44 ± 0.02 eV auf -0.49 ± 0.02 eV hauptsächlich in dem Temperaturbereich von 850 bis 1050 K statt. In Kapitel 7.3 wird der Verlauf von $\Delta_{s,b}$ und I_s/I_b mit der Temperatur dargestellt (Abb. 7.3) und diskutiert. Über den gesamten Temperaturbereich von 300 bis 1120 K änderte sich die totale Halbwertsbreite Γ_{total} der beiden Beiträge nicht, und alle Spektren konnten mit derselben Kombination von Γ_G, Γ_L und α_L angepaßt werden. Ein zu erwartender Einfluß der phononischen Verbreiterung zu Γ_G bei höheren Temperaturen (Wer 85) war also nicht zu spüren.

C. Pt(110)-1×2 + K

Wegen der in Kapitel 5.2 beschriebenen Ungewissheit der Substratstruktur für $\theta_K>0.25$ beschränken wir uns bei der Untersuchung der K-induzierten $4f_{7/2}$ Verschiebung der Oberflächenatome im wesentlichen auf Bedeckungen $\theta_K\leq0.25$. Für diese Bedeckungen hat das Substrat Missing-Row Struktur und jedes K Atom bindet wegen seines großen Durchmessers vermutlich gleichzeitig an zwei Reihen-, vier Facettenatome und ein Talatom (Jac 88 und Kapitel 5.2). Bei einer Bedeckung von $\theta_K=0.25$ hat also jedes Pt Oberflächenatom ein K Atom als nächsten Nachbarn. Ent-

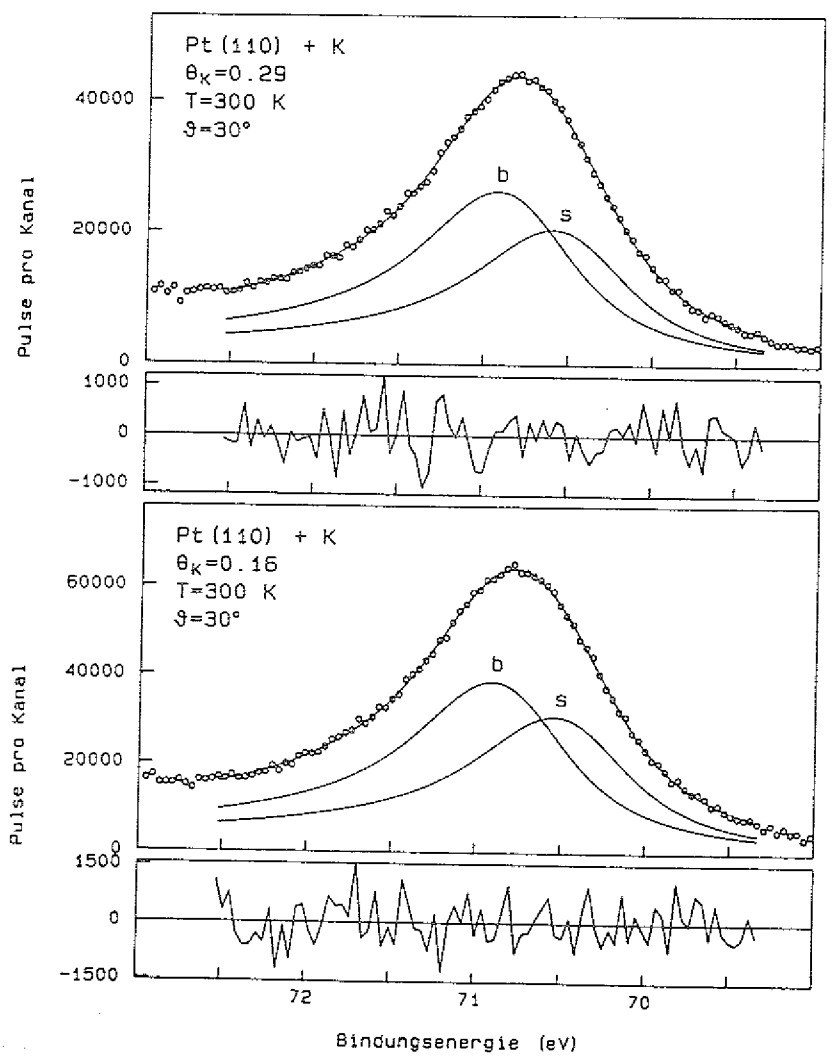


Abb. 6.11 Pt $4f_{7/2}$ Spektren der K-bedeckten Fläche für verschiedene Bedekkungen θ_K. $\hbar\omega=132.3$ eV.

sprechend erwartet man eine gleichmäßige Verschiebung des Oberflächenbeitrags im Photoemissionsspektrum durch die K Adsorption. Abb. 6.11 zeigt den gemessenen und mit einer Modellfunktion aus zwei Beiträgen angepaßten Pt $4f_{7/2}$ Peak für zwei unterschiedliche K Bedeckungen. Bei einem Vergleich dieser beiden Spektren mit den entsprechenden Spektren für die saubere Oberfläche (Abb. 6.8) findet man keine wesentlichen Unterschiede. Die $4f_{7/2}$ Bindungsenergie $E_{B,K}$ der K-bedeckten Oberflächenatome unterscheidet sich für $\theta_K = 0.29$ von der $4f_{7/2}$ Bindungsenergie der Volumenatome um -0.32 ± 0.05 eV gegenüber $\Delta_{s,b} = -0.44 \pm 0.01$ eV für die saubere Oberfläche. Damit finden wir für diesen Bedeckungsgrad eine adsorbatinduzierte Verschiebung $\Delta_{s,ad} = -0.12 \pm 0.05$ eV zwischen den $4f_{7/2}$ Bindungsenergien der reinen und K-bedeckten 1×2 Fläche. Für kleinere Bedeckungen ist diese Verschiebung noch geringer (siehe Kapitel 7.4). Auch hier war $\Gamma_{total} = 1.24$ eV. Abb. 6.12 zeigt Differenzspektren zwischen der reinen und K-bedeckten Fläche für verschiedene Bedeckungen θ_K. Um die Dämpfung des $4f_{7/2}$ Signals durch die K Atome zu kompensieren, wurden die Spektren vor der Differenzbildung auf gleiche Intensität normiert. Diese Differenzspektren weisen für $\theta_K < 0.3$ keine markante Struktur auf. Bei höheren Bedeckungen zeigen sie dagegen einen S-förmigen Verlauf, mit einem Maximum bei ca. 70.5 eV (Bindungsenergie des Oberflächenbeitrags der reinen Fläche) und einem Minimum bei ca. 71.5 eV. Bei höheren K Bedeckungen wird die

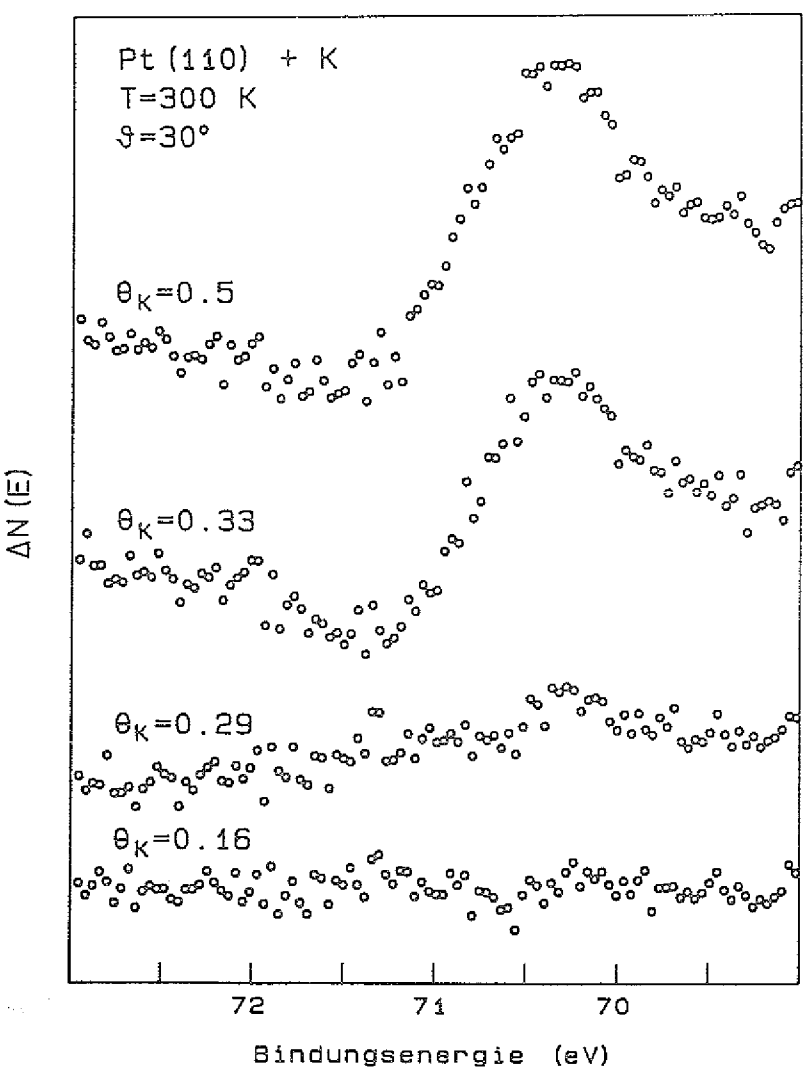


Abb. 6.12 *Differenzspektren zwischen der reinen und der K-bedeckten Pt(110) Fläche für verschiedene Bedeckungen* θ_K.

$4f_{7/2}$ Bindungsenergie der Oberflächenatome also zu höheren Werten verschoben, während sie für $\theta_K < 0.3$ nahezu unverändert bleibt. Obwohl die Differenzbildung für $\theta_K > 0.3$ also auf eine Verschiebung hinweist, konnte ein Wert für den Betrag $\Delta_{s,ad}$ dieser Verschiebung aus der Anpassung einer sinnvollen Modellfunktion nicht ermittelt werden. Als Grund hierfür vermuten wir mehrere unterschiedliche Adsorptionsplätze von K oberhalb $\theta_K = 0.3$ und demzufolge einen verwaschenen Oberflächenbeitrag im 4f Peak (vgl. Kapitel 5.2). Die Differenz der Lage von Maximum und Minimum in der Differenzkurve kann nicht als Wert für die Verschiebung $\Delta_{s,ad}$ angesehen werden, da sie mit etwa 1 eV kleiner ist als die Breite Γ_{total} der einzelnen Beiträge.

6.3 Messungen an Au(110) mit Y Mζ-Strahlung

Heimann und Mitarb. (Hei 81) haben unter Verwendung von Synchrotronstrahlung die Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung der reinen Au(110)-1×2 Fläche zu $\Delta_{s,b} = 0.35 \pm 0.01$ eV bestimmt. Unsere Ziele bei der Untersuchung dieser Fläche waren , die Änderung von $\Delta_{s,b}$ mit der Temperatur und die durch Adsorption von CO und K hervorgerufenen Verschiebungen $\Delta_{s,ad}$ zu bestimmen. Aus denselben Gründen wie in Kapitel 6.2 haben wir dazu die Y Mζ-Strahlung verwandt. Die $4f_{7/2}$ Spektren von Au unterscheiden sich zunächst in drei Punkten von den Pt $4f_{7/2}$ Spektren. Infolge der geringen Zustandsdichte am Fermi-Niveau (vgl. Abb. 5.3 und 5.5) ist die Lebensdauer eines Rumpflochs bei Au größer als bei Pt, die Lebensdauerverbreiterung der einzelnen Beiträge zum $4f_{7/2}$ Peak also kleiner. Damit wird Γ_{total} ebenfalls kleiner, was die Separation in verschiedene Beiträge erleichtert. Auf der anderen Seite sind die Verschiebungen bei Au aber verhältnismäßig klein, wodurch die Separation wieder erschwert wird. Die geringe Zustandsdichte am Fermi-Niveau hat aber auch zur Folge, daß die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuprozesse des Photoelektrons und damit α_L kleiner wird. Entsprechend wird die mittlere freie Weglänge λ größer und somit die Oberflächenempfindlichkeit des Photoemissionsexperiments geringer. So konnten erhebliche Beiträge der Oberflächenatome in den $4f_{7/2}$ Spektren von Au nur bei einem großen Abgriffwinkel ϑ festgestellt werden. Bei allen, im folgenden gezeigten Spektren ergab sich eine Halbwertsbreite $\Gamma_{total} = 0.92$ eV für die einzelnen Beiträge zu einem $4f_{7/2}$ Peak.

A. Au(110)-1×2

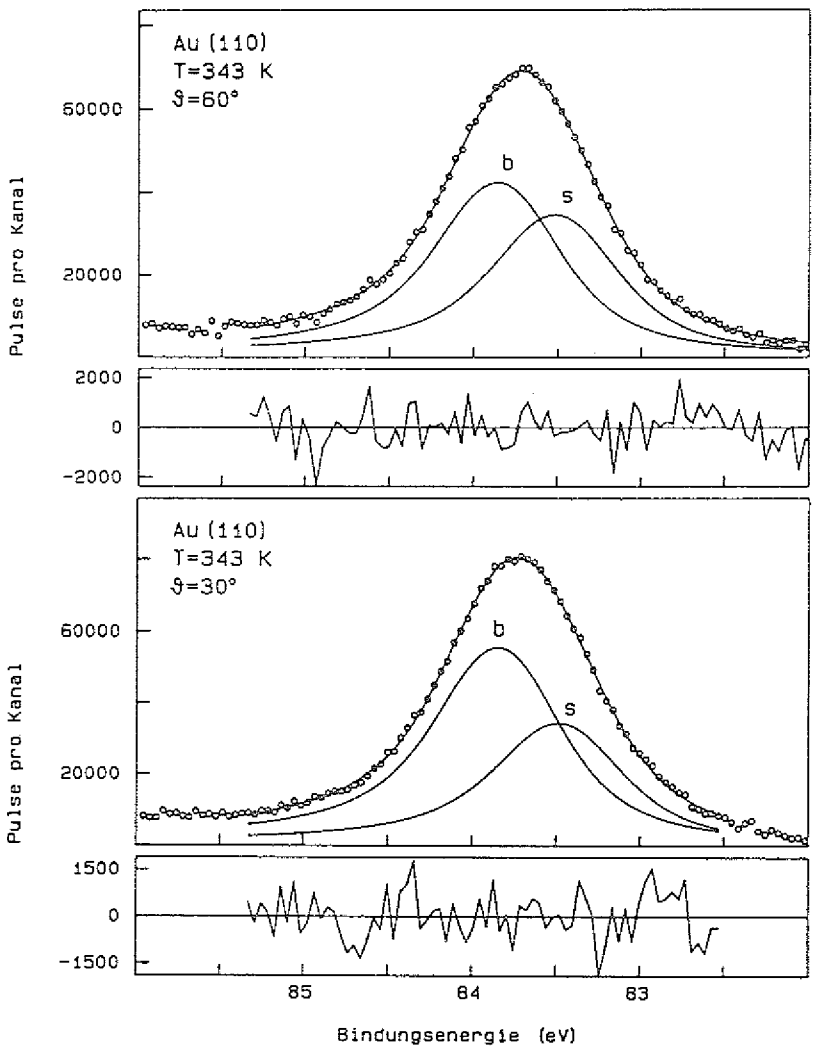


Abb. 6.13 Au $4f_{7/2}$ Spektren der sauberen 1×2 Fläche für verschiedene Abgriffwinkel ϑ. $\hbar\omega = 132.3$ eV.

Abb. 6.13 zeigt die durch Modellfunktionen aus zwei Beiträgen angepaßten $4f_{7/2}$ Spektren der Au(110)-1×2 Fläche für zwei verschiedene Abgriffwinkel ϑ. Auch hier macht das mit steigendem ϑ wachsende Intensitätsverhältnis I_s/I_b eine Identifikation von Oberflächen- und Volumenbeitrag möglich. In Übereinstimmung mit Heimann und Mitarb. (Hei 81) finden wir eine Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung $\Delta_{s,b} = -0.35 \pm 0.01$ eV für $T = 343$ K. Die Bindungsenergie der $4f_{7/2}$ Elektronen im Volumen ist $E_{B,b} = 83.83 \pm 0.02$ eV. Beachtenswert ist das für $\vartheta = 60°$ erstaunlich niedrige Intensitätsverhältnis $I_s/I_b = 0.8$. Für $\vartheta = 30°$ ist dieses Verhältnis mit 0.6 noch kleiner und entspricht etwa dem Wert, den Heimann und Mitarb. mit winkelintegrierter Messung finden. Der Grund hierfür liegt, wie oben ausgeführt, in der geringen Oberflächenempfindlichkeit von Photoemissionsmessungen des Au $4f_{7/2}$ Niveaus. Dieses Verhalten wird auch deutlich, wenn man, analog zu Pt, eine sukzessive Differenz $\Delta N = Sp(\vartheta = 60°) - a \cdot Sp(\vartheta = 30°)$ von Spektren bildet, die unter verschiedenen Abgriffwinkeln aufgenommen wurden (Abb. 6.14). Zwar sieht man auch hier für $a = 0.8$ nur Oberflächen- und für $a = 1.1$ nur Volumenanteile (negative Intensität), die Intensität der Oberflächenanteile ist aber wesentlich geringer als bei Pt (Abb. 6.9).

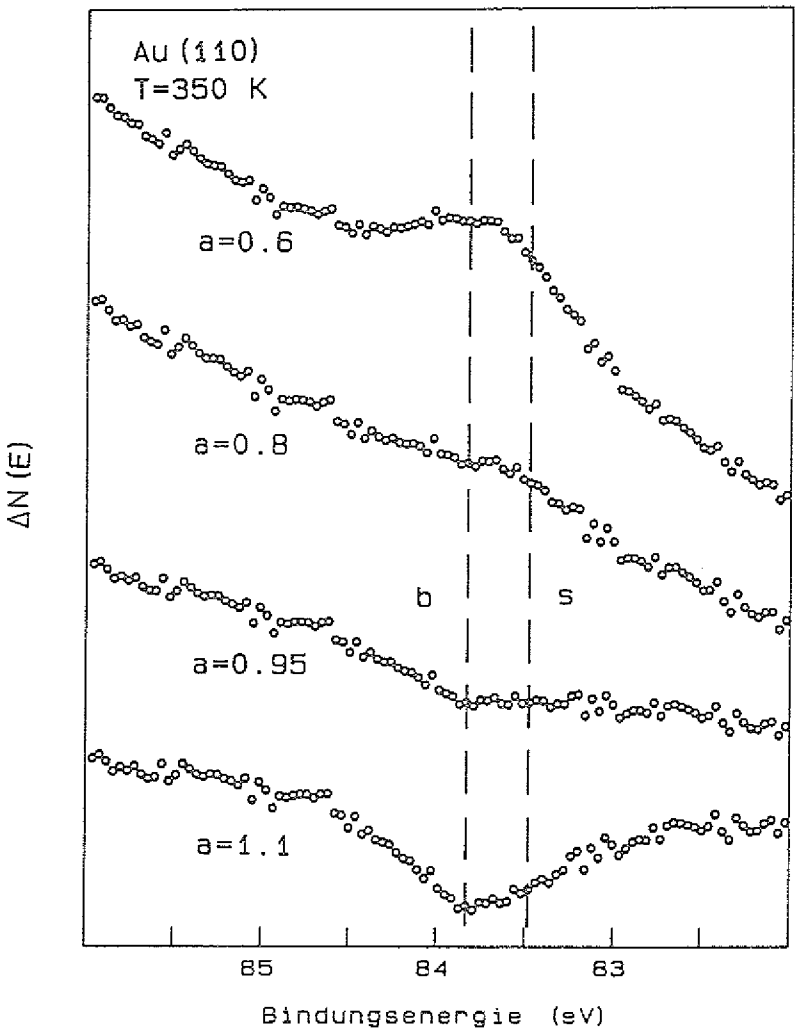


Abb. 6.14 Unterschiedlich gewichtete Differenz von zwei Au $4f_{7/2}$ Spektren der sauberen 1×2 Fläche, die unter verschiedenen Abgriffwinkeln ϑ aufgenommen wurden.

B. Au(110) bei hohen Temperaturen

Es ist bekannt (Cam 85/1,2,3), daß die Au(110) Fläche bei etwa 650 K einen Ordnungs-Unordnungsübergang zeigt, bei dem die Missing-Row Struktur aufgehoben wird. Abb. 6.15 zeigt deshalb exemplarisch ein Au $4f_{7/2}$ Spektrum bei T = 750 K, also oberhalb der Übergangstemperatur und zum Vergleich nochmals das Spektrum für $\vartheta = 60°$ aus Abb. 6.13 für T = 343 K. Wie schon bei Pt, ist auch hier I_s/I_b für hohe Temperaturen kleiner und die energetische Separation von Oberflächen- und Volumenbeiträgen größer. Für den in Abb. 6.15 gezeigten Fall von T = 750 K finden wir $\Delta_{s,b} = -0.40 \pm 0.01$ eV und $I_s/I_b = 0.64$ im Gegensatz zu $I_s/I_b = 0.81$ bei 343 K. Noch deutlicher als bei Pt ist hier die Verschiebung des $4f_{7/2}$ Beitrags der Volumenatome von $E_{B,b} = 83.90 \pm 0.02$ eV bei 108 K auf 83.78 ± 0.02 eV bei T = 840 K um -0.12 ± 0.04 eV (beide Spektren nicht gezeigt). Auch hier fiel $E_{B,b}$ mit steigender Temperatur weitgehend linear, während die wesentliche Änderung von $\Delta_{s,b}$ in einem Temperaturbereich von 500 K < T < 750 K stattfand. In Kapitel 7.3 wird der Verlauf von $\Delta_{s,b}$ und I_s/I_b mit der Temperatur dargestellt (Abb. 7.1) und diskutiert. Alle Messungen erfolgten bei sauberer Oberfläche mit derselben Kombination von Γ_G, Γ_L und α_L.

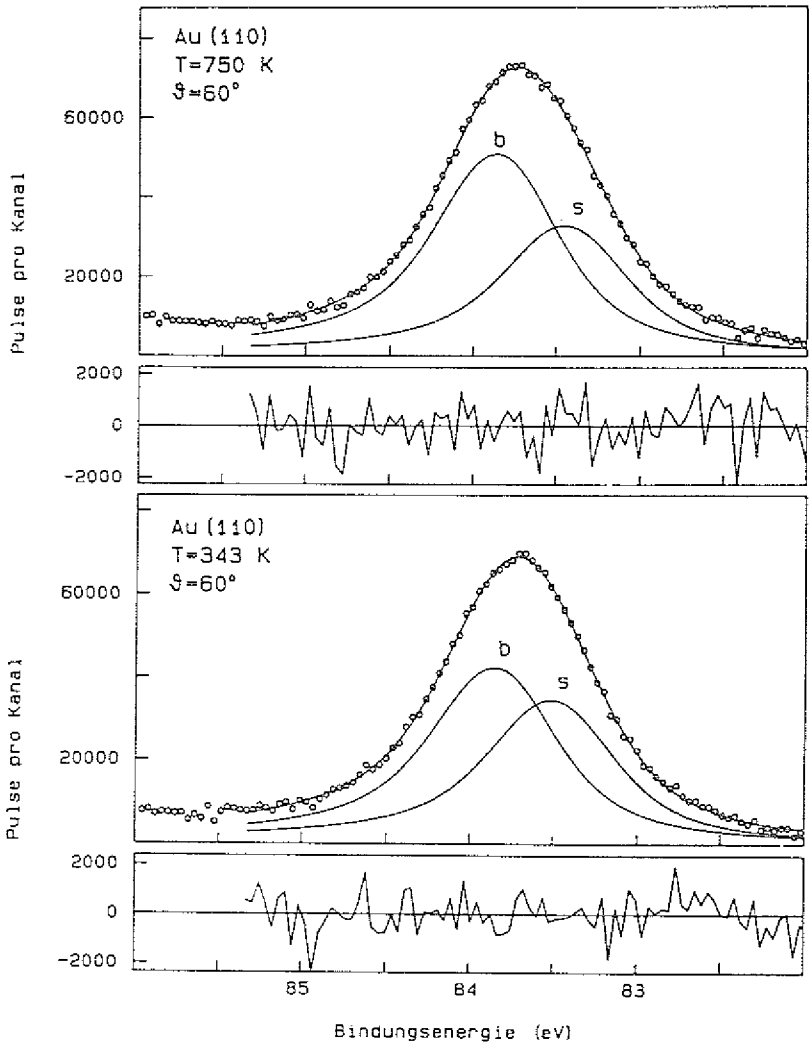


Abb. 6.15 *Au $4f_{7/2}$ Spektren der sauberen Fläche für verschiedene Temperaturen. $\hbar\omega = 132.3$ eV.*

C. Au(110)-1×2 + K

Abb. 6.16 zeigt $4f_{7/2}$ Spektren von Au(110)-1×2 mit adsorbiertem K für zwei verschiedene K Bedeckungen, aufgenommen unter $\vartheta = 60°$. Erneut finden wir aus der Anpassung einer Modellfunktion an diese Spektren zwei Beiträge mit Bindungsenergien E_B, die gleich den Werten für die Oberflächen- und Volumenbeiträge der sauberen Fläche (Abb. 6.13) sind. Die Intensitätsverhältnisse der beiden Beiträge zueinander entsprechen in beiden Spektren aber nicht dem Verhältnis I_s/I_b der reinen 1×2 Fläche. Die Intensität des Beitrags bei niedrigerer Bindungsenergie, den man auf den ersten Blick als Oberflächenbeitrag identifizieren würde, ist zu klein, um repräsentativ für alle Oberflächenatome zu sein. Der Beitrag bei höherer Bindungsenergie sollte wegen der Dämpfung durch die adsorbierten K Atome mit steigender K Bedeckung weniger intensiv werden, falls es sich dabei um einen reinen Volumenbeitrag handeln sollte. Dies ist offensichtlich nicht der Fall, wie man aus dem Vergleich von Abb. 6.13 und Abb. 6.16 sieht. Da auch außerhalb des in Abb. 6.16 gezeigten Energiebereichs kein zusätzlicher Beitrag - etwa von einer sehr großen Verschiebung - zu sehen war, ist die $4f_{7/2}$ Bindungsenergie $E_{B,K}$ derjenigen Oberflächenatome von Au, an die ein K Atom bindet, etwa gleich $E_{B,b}$ der Volumenatome. Neben dem Volumenbeitrag b, für den sich erneut eine Bindungsenergie von

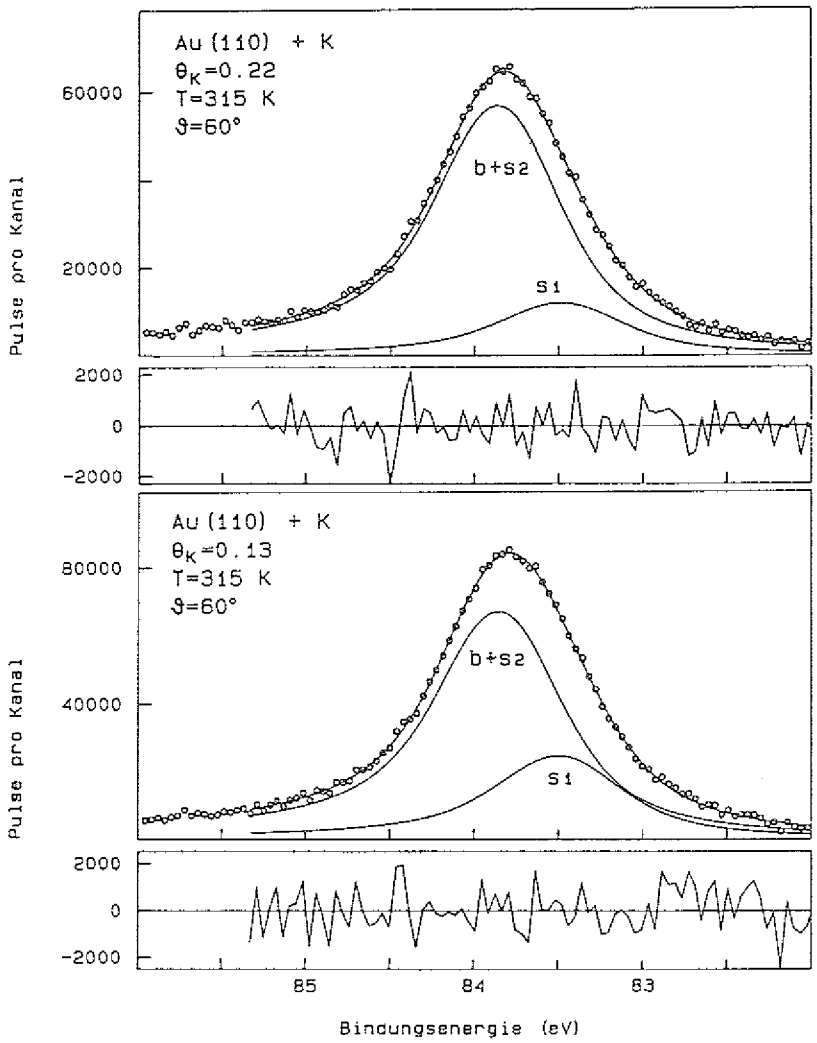


Abb. 6.16 *Au $4f_{7/2}$ Spektren der K-bedeckten Fläche für verschiedene Bedekkungen θ_K. $\hbar\omega = 132.3$ eV.*

83.83±0.02 eV ergab, existieren also zwei Oberflächenbeiträge s1 und s2. Der Beitrag s1 rührt von Au Oberflächenatomen her, die keinen Einfluß der K Adsorption spüren und deshalb dieselbe $4f_{7/2}$ Bindungsenergie $E_{B,b}$ aufweisen wie die Atome der sauberen Oberfläche. Mit zunehmender K Bedeckung wird die Intensität I_{s1} dieses Beitrags immer geringer, da immer mehr Oberflächenatome ein K Atom zum nächsten Nachbarn bekommen und es somit immer weniger Au Atome gibt, die keinen Einfluß von K Atomen spüren. Spätestens für $\theta_K = 0.3$ verschwindet s1 schließlich vollständig (vgl. Abb. 7.4 in Kapitel 7.4). Aus dem energetischen Zusammenfallen der Beiträge s2 und b können wir schließen, daß die K-induzierte Verschiebung $\Delta_{s,ad}$ etwa gleich der Verschiebung $\Delta_{s,b}$ zwischen Oberflächen- und Volumenatomen ist. Wir finden also $\Delta_{s,ad} = -0.35 \pm 0.1$ eV.

Abb. 6.17 verdeutlicht nochmals anhand der Differenz von Spektren der reinen und der K-bedeckten Oberfläche für $\vartheta = 60°$, daß sich bei der Adsorption von K auf Au(110) schon für kleine Bedeckungen ein Effekt einstellt. Aus dem S-förmigen Verlauf kann man auch hier schließen, daß eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien stattgefunden haben muß. Wie aus der konstanten Lage der Maxima und Minima zu sehen ist, ändert sich der Betrag dieser Verschiebung bis $\theta_K = 0.33$ nicht. Da die Maxima und Minima mit zunehmender Bedeckung immer stärker ausgeprägt sind,

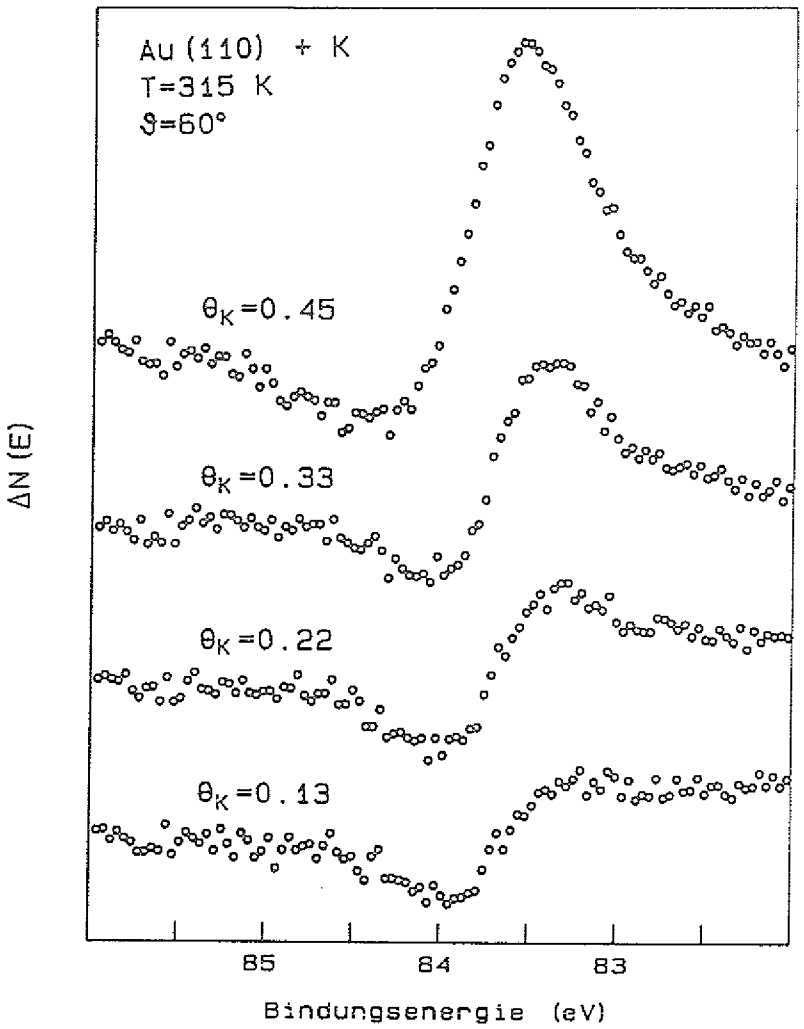


Abb. 6.17 Differenzspektren zwischen der reinen und der K-bedeckten Au(110) Fläche für verschiedene Bedeckungen θ_K.

wird die Bindungsenergie von immer mehr Oberflächenatomen verschoben. Das Differenzspektrum für $\theta_K = 0.45$ ist dagegen qualitativ verschieden von den anderen Differenzspektren. Eine Aussage über Bindungsenergieverschiebungen ist hier wegen der möglichen Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsplätze von K nicht machbar.

D. Au(110) + CO

Auch nach CO Begasung (5×10^{-3}Pa•s bei 108 K) ändert sich das Au $4f_{7/2}$ Spektrum gegenüber der reinen Fläche, wie man aus dem Differenzspektrum, Abb. 6.18, sieht. Diesem Differenzspektrum kann man entnehmen, daß durch die CO Adsorption eine Bindungsenergieverschiebung der Oberflächenbeiträge zu höheren Energien erfolgt ist. Dies ist zunächst ein erneuter Beweis dafür, daß CO auf Au(110) tatsächlich chemisorbiert. Abb. 6.19 zeigt Anpassungen von Modellfunktionen aus zwei und drei Beiträgen an das gemessene $4f_{7/2}$ Spektrum von Au(110) + CO. Obwohl das Ergebnis der Anpassung mit zwei Beiträgen auf den ersten Blick den Verlauf der Meßpunkte widerzugeben scheint, sprechen drei Punkte dagegen, diese Anpassung ernst zu nehmen und daraus Bindungsenergien abzulesen. Erstens zeigt der Verlauf der Reste (Abweichungen zwischen Meßpunkten und angepaßter Modellfunktion) systematische Variationen. Zweitens ist das Intensitätsverhältnis I_s/I_b unvernünftig

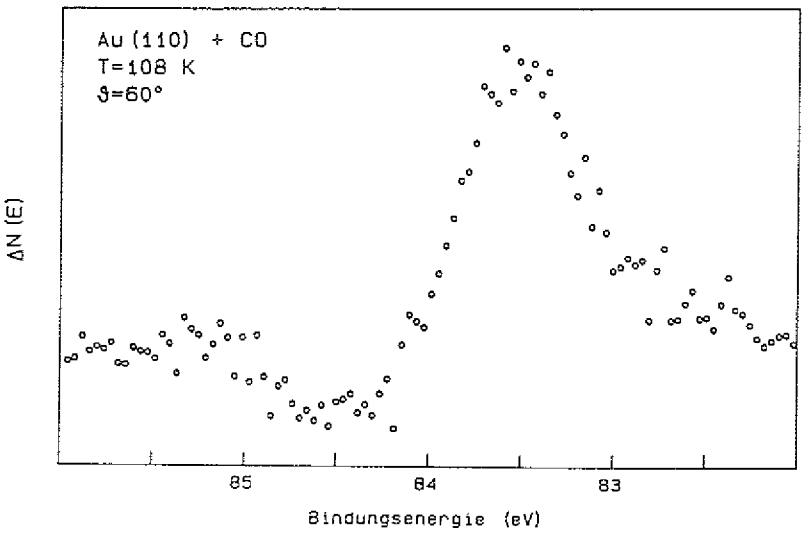


Abb. 6.18 Differenzspektrum zwischen der reinen und der CO-bedeckten Au(110) Fläche. $\hbar\omega = 132.3$ eV.

klein. Drittens schließlich entspricht die Bindungsenergie des Volumenbeitrags mit 83.8 eV laut Anpassung nicht dem Wert von 83.9±0.02 eV, den wir aus der Messung der sauberen Oberfläche bei gleicher Temperatur ermittelt haben. Die Anpassung mit drei Beiträgen ist demgegenüber eher zufriedenstellend. Eine systematische Variation der Reste liegt hier nicht mehr vor und der intensive Beitrag b liegt bei 83.91 eV, also an der Stelle des Volumenbeitrags der reinen Fläche. Daneben finden wir zwei wenig intensive Oberflächenbeiträge s1 und s2. Wenn man die Intensität beider Oberflächenbeiträge addiert, ergibt sich ein Intensitätsverhältnis $I_s/I_b = 0.3$. In Anbetracht des Wertes von $I_s/I_b = 0.6$ der sauberen Fläche ist dieses Intensitätsverhältnis aber deutlich zu klein, um die Anpassung ganz ernst nehmen zu können. Möglicherweise existiert noch ein weiterer Oberflächenbeitrag bei gleicher Bindungsenergie wie der des Volumenbeitrags, wodurch die Intensität des Volumenbeitrags scheinbar erhöht wird. Unter dieser Voraussetzung kann man s1 als Beitrag von Oberflächenatomen identifizieren, die keinen Einfluß der CO Adsorption spüren. Diese Identifikation wird dadurch wahrscheinlich, daß $\Delta_{s1,b}$ hier mit -0.38 eV sehr ähnlich zu $\Delta_{s,b} = -0.35$ eV der sauberen Fläche ist. Die Existenz von Oberflächenatomen, die von der CO Adsorption unbeeinflußt bleiben, ergibt sich aus dem niedrigen Bedeckungsgrad $\theta_{CO} \approx 0.3$. Der Beitrag s2 rührt dann von Au Atomen her, an die CO gebunden ist. Wegen seiner geringen Intensität und der damit verbundenen Unsicherheit in der Anpassung möchten wir für den Beitrag s2 keine Bindungsenergie und damit auch kein $\Delta_{s,ad}$ angeben.

Wir möchten ausdrücklich darauf hinweisen, daß die oben gegebene Interpretation der Anpassung des $4f_{7/2}$ Spektrums von Au(110) + CO mit drei Beiträgen nur möglicherweise richtig ist. Mit einem nicht eindeutig zu erklärenden Intensitätsverhältnis I_s/I_b wird hier eine der fünf Anforderungen, die wir an eine glaubwürdige Anpassung stellen (vgl. Kapitel 4.3) nicht erfüllt.

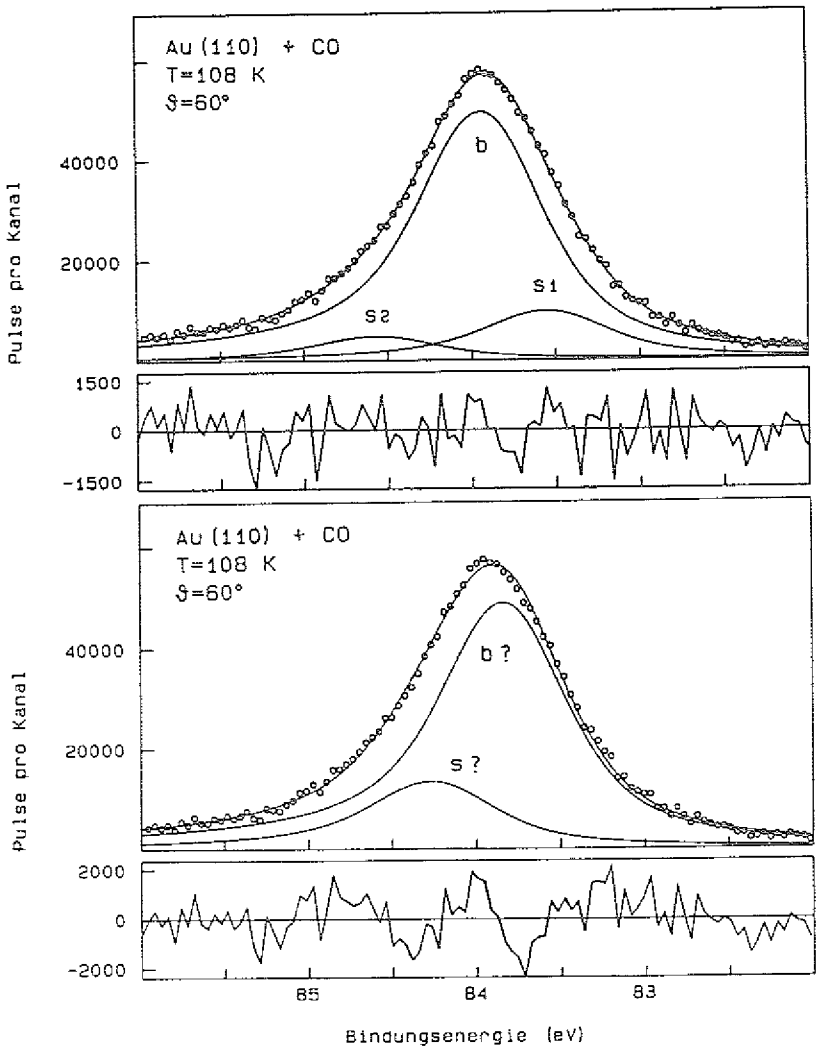


Abb. 6.19 Anpassung des Au $4f_{7/2}$ Spektrums der CO-bedeckten Fläche mit Modellfunktionen aus zwei bzw. drei Beiträgen. $\hbar\omega = 132.3$ eV.

6.4 Messungen an Ir(110) mit Y Mζ-Strahlung

Die Ermittlung von Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen der Ir(110) Fläche unter Verwendung von Y Mζ-Strahlung stellte sich als verhältnismäßig leicht heraus, verglichen mit den entsprechenden Untersuchungen an Pt und Au. Das lag zum Teil daran, daß der Untergrund des $4f_{7/2}$ Peaks bei Ir wegen der geringen Bindungsenergie E_B kleiner und das Signal-Rausch-Verhältnis somit besser war als bei Pt und Au. Die Breite der einzelnen Beiträge zu einem $4f_{7/2}$ Peak lag mit $\Gamma_{total} = 1.14$ eV zwischen den entsprechenden Werten für Au und Pt. Da der Betrag der Bindungsenergieverschiebung bei Ir am größten von allen drei betrachteten Metallen, die Halbwertsbreite Γ_{total} aber kleiner als bei Pt ist, war die Separation von Oberflächen- und Volumenanteilen bei Ir am leichtesten zu ermitteln.

A. Ir(110)-1×2

Abb. 6.20 zeigt Ir $4f_{7/2}$ Spektren der sauberen 1×2 rekonstruierten Fläche unter zwei verschiedenen Abgriffwinkeln ϑ und die Anpassung dieser Spektren durch eine Modellfunktion aus zwei Beiträgen s und b. Erneut spricht das sich mit ϑ ändernde In-

tensitätsverhältnis der beiden Beiträge für die Identifikation von s als Oberflächenbeitrag. Aus beiden Spektren in Abb. 6.20 finden wir eine $4f_{7/2}$ Bindungsenergie der Volumenatome von $E_{B,b} = 60.7 \pm 0.03$ eV und eine Verschiebung $\Delta_{s,b} = 0.50 \pm 0.02$ eV zwischen Oberflächen- und Volumenbeitrag. Auch hier möchten wir die Ergebnisse der Anpassung einer Modellfunktion durch sukzessive Differenzbildung der in Abb. 6.20 gezeigten Spektren unterstützen. Dazu ist in Abb. 6.21 die gewichtete Differenz $\Delta N = Sp(\vartheta = 60°) - a \cdot Sp(\vartheta = 30°)$ für verschiedene Werte von a aufgetragen. Analog zu Pt und Au sieht man auch hier einmal nur Oberflächen- (a = 0.67) und einmal nur Volumenanteile (a = 0.8). Auch hier liegen diese Anteile bei den Energien, die sich aus der Anpassung der Modellfunktion ergaben (gestrichelte Linien).

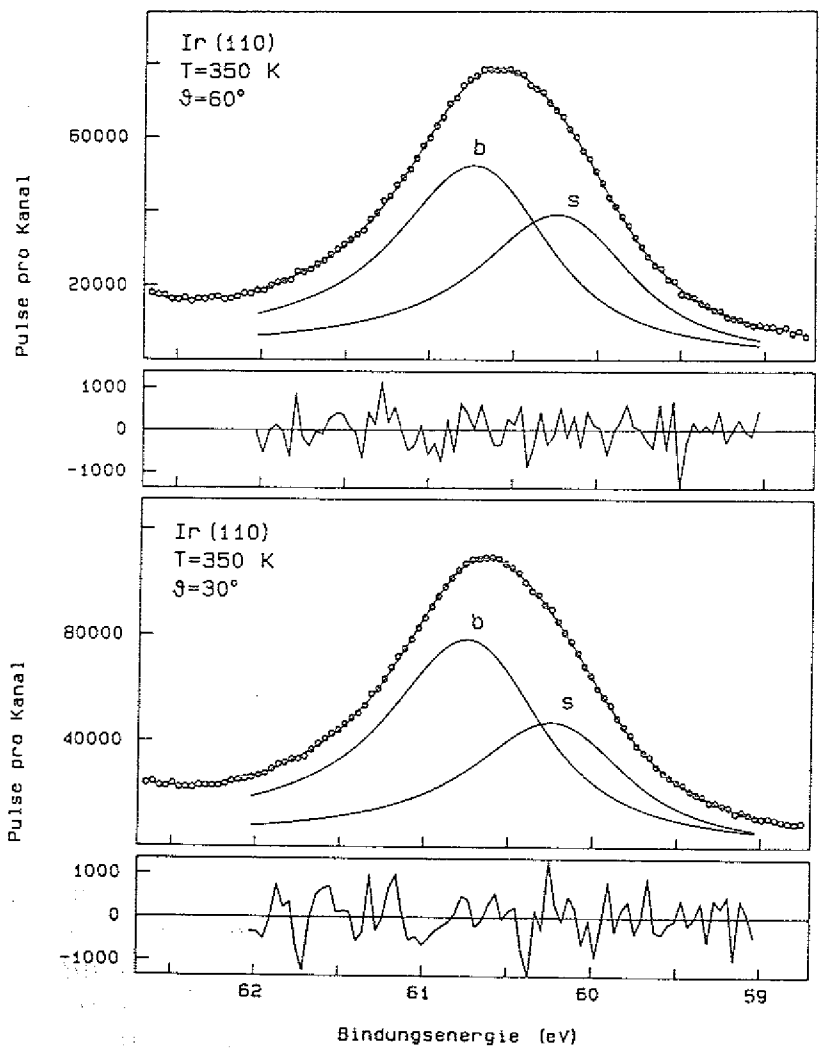


Abb. 6.20 *Ir $4f_{7/2}$ Spektren der sauberen Fläche für verschiedene Abgriffwinkel ϑ. $\hbar\omega = 132.3$ eV.*

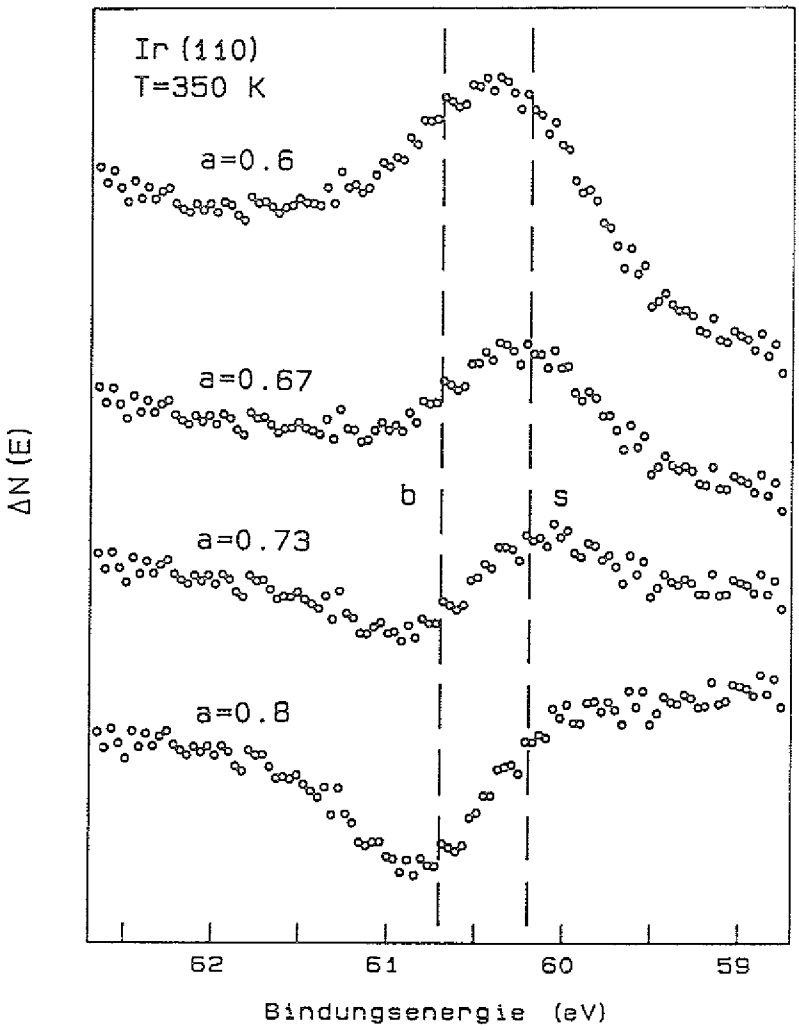


Abb. 6.21 Unterschiedlich gewichtete Differenz von zwei Ir $4f_{7/2}$ Spektren der sauberen 1×2 Fläche, die unter verschiedenen Abgriffwinkeln ϑ aufgenommen wurden.

B. Ir(110)-1×2 + CO

Nach Begasung der 1×2 Fläche mit 10^{-3}Pa•s CO bei T = 300 K änderte sich das Ir $4f_{7/2}$ Spektrum, wie man aus der normierten Differenz zur reinen 1×2 Fläche sieht

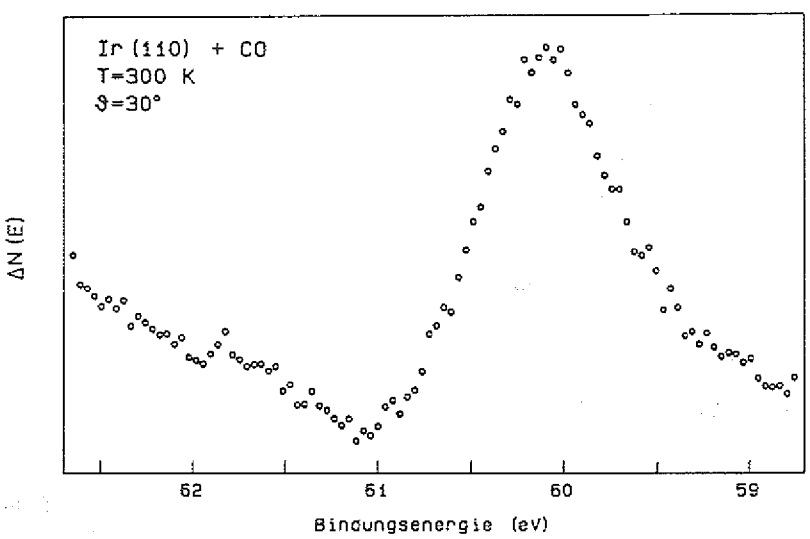


Abb. 6.22 Differenzspektrum zwischen der sauberen und der CO-bedeckten Ir (110)-1×2 Fläche.

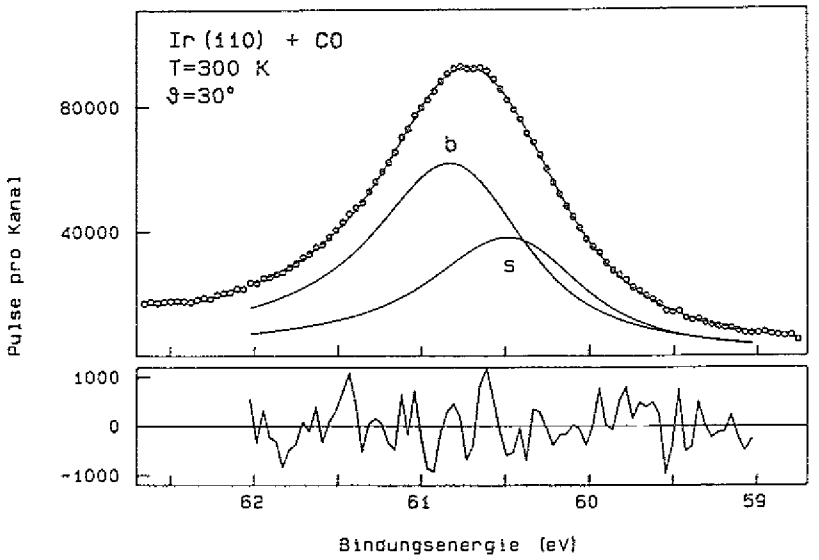


Abb. 6.23 Ir $4f_{7/2}$ Spektren der CO-bedeckten 1×2 Fläche. $\hbar\omega = 132.3$ eV.

(Abb. 6.22). Dabei deutet der S-förmige Verlauf dieses Differenzspektrums darauf hin, daß der Oberflächenbeitrag durch die CO Adsorption zu höheren Bindungsenergien verschoben wurde. Dies zeigt auch die Anpassung einer Modellfunktion an das $4f_{7/2}$ Spektrum der CO-bedeckten Fläche, aufgenommen unter $\vartheta = 30°$(Abb. 6.23). Der Volumenbeitrag b liegt an derselben Stelle, wie bei der reinen 1×2 Fläche. Die energetische Separation zwischen den Beiträgen b und s ist jetzt aber nur noch -0.35 ± 0.03 eV. Da das Substrat hier immer noch Missing-Row Struktur hat (vgl.Kapitel 5.1), können wir den Wert für die CO-induzierte $4f_{7/2}$ Verschiebung der Oberflächenatome zu $\Delta_{s,ad} = -0.15 \pm 0.05$ eV angeben. Das Intensitätsverhältnis I_s/I_b ist hier genauso groß, wie bei dem entsprechenden Spektrum der reinen Fläche. Also scheinen alle Oberflächenatome durch die CO Adsorption hier gleich beeinflußt worden zu sein. Dabei muß man aber berücksichtigen, daß die gefundene sehr kleine Verschiebung $\Delta_{s,ad} = -0.15$ eV durchaus auch aus zwei nicht aufgelösten Verschiebungen - etwa von -0.1 und -0.2 eV - zusammengesetzt sein könnte.

C. Ir(110) in CO gekühlt

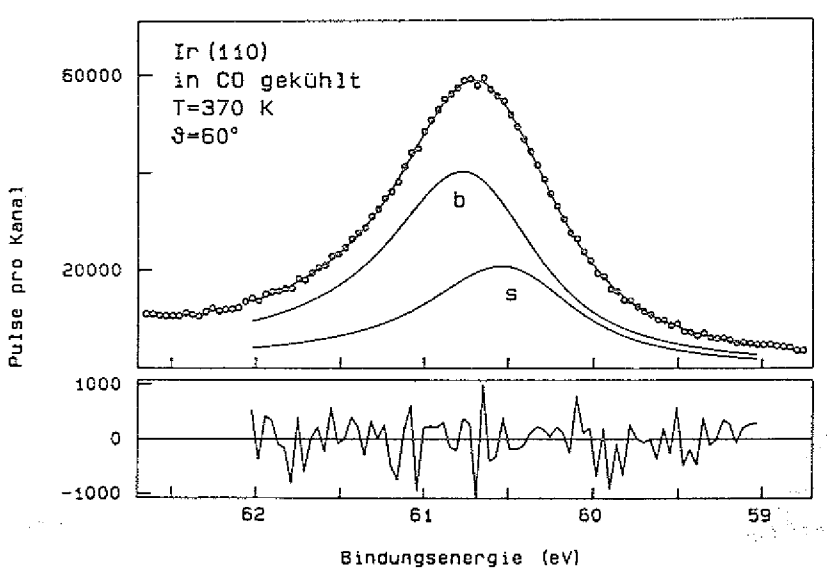


Abb. 6.24 Ir $4f_{7/2}$ Spektrum der in CO von 730 K auf 370 K gekühlten Fläche. $\hbar\omega = 132.3$ eV.

Zum Abschluß dieses Kapitels wollen wir noch den etwas gewagten Versuch unternehmen, Aussagen über das $4f_{7/2}$ Spektrum der in $1.5 \cdot 10^{-5}$Pa CO von 730 K auf 370 K über 16 min gekühlten Ir(110) Fläche zu treffen. Dabei gehen wir davon aus, daß durch diese Adsorption die 1×2 Rekonstruktion aufgehoben wird (vgl. Kapitel 5.1). Wir hatten allerdings keine Möglichkeit, diesen Vorgang mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen zu überprüfen. Abb. 6.24 zeigt das $4f_{7/2}$ Spektrum der Ir(110) Fläche mit adsorbiertem CO, aufgenommen unter $\vartheta = 60°$, wobei das Substrat vermutlich 1×1 Struktur hat. Die Anpassung einer Modellfunktion ergibt zwei Beiträge s und b. Der Beitrag b liegt bei einer Bindungsenergie von $E_{B,b} = 60.7 \pm 0.05$ eV und ist deshalb eindeutig als Beitrag der Volumenatome zu identifizieren. Der Oberflächenbeitrag s ist demgegenüber um -0.23 ± 0.1 eV verschoben. Das Intensitätsverhältnis $I_s/I_b = 0.5$ beträgt hier etwa 2/3 von dem Wert des unter demselben Winkel ϑ aufgenommenen Spektrums der reinen 1×2 Fläche. Dieser Wert von 2/3 entspricht gerade der Verringerung der Anzahl von Oberflächenatomen bei einem 1×2 → 1×1 Übergang. Dadurch wird die Vermutung, daß durch Kühlen in CO die Rekonstruktion aufgehoben wird, unterstützt. Bei einem kleineren Abgriffwinkel ϑ war die Intensität des Oberflächenbeitrags s so gering, daß keine Anpassung mehr gelang. Wie bei Pt(110)-1×1 + CO ist auch hier die Angabe der adsorbatinduzierten Verschiebung $\Delta_{s,ad}$ nicht möglich, da $\Delta_{s,b}$ für die saubere 1×1 Fläche von Ir nicht bekannt ist.

7. Auswertung und Diskussion

In Kapitel 6. wurde gezeigt, daß eine Separation von Oberflächen- und Volumenanteilen in den gemessenen $4f_{7/2}$ Spektren der Ir, Pt und Au (110) Flächen für viele Fälle zuverlässig durchgeführt werden kann. Insbesondere für die reinen, 1×2 rekonstruierten Flächen, aber auch nach Adsorption von Fremdatomen oder Molekülen, konnten sowohl Werte der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung als auch Intensitätsverhältnisse von Oberflächen- zu Volumenbeiträgen angegeben werden, die z.T. mit denen anderer Autoren sehr gut übereinstimmen. Bevor wir uns in den Kapiteln 7.2 bis 7.4 genauer mit der physikalischen Bedeutung der gemessenen Bindungsenergieverschiebungen befassen, wollen wir in Kapitel 7.1 darauf eingehen, welchen Einfluß die zur Messung benutzte Strahlungsart (Y $M\zeta$ oder Synchrotron) auf die Ergebnisse hat. Zunächst möchten wir an dieser Stelle jedoch die unter den verschiedenen Bedingungen gefundenen Intensitätsverhältnisse betrachten.

In Tab. 7.1 sind die Intensitätsverhältnisse I_s/I_b aus den Messungen von Kapitel 6. zusammengefaßt. Die Tabelle enthält nicht die bei hohen Temperaturen ermittelten Werte, die in Kapitel 7.3 gesondert diskutiert werden. Der Übersichtlichkeit halber wurden alle angegebenen Werte auf eine Stelle hinter dem Komma gerundet, was in der Regel gerade der Meß- bzw. Anpassungsungenauigkeit entspricht. Für den Abgriffwinkel ϑ wurde die Angabe von Winkelbereichen bevorzugt, da die Genauigkeit mit der sich ϑ einstellen ließ etwa $\pm 5°$ war. Bei den mit Y $M\zeta$-Strahlung aufgenommenen Spektren ist darüberhinaus zu berücksichtigen, daß das dabei benutzte Spektrometer immer über einen Winkelbereich von einigen Grad integriert. In den Fällen, in denen zur Anpassung einer Modellfunktion an die gemessenen Spektren neben dem Volumenbeitrag b zwei Oberflächenbeiträge s1 und s2 benötigt wurden, sind in Tab. 7.1 beide Verhältnisse I_{s1}/I_b und I_{s2}/I_b angegeben, wobei der zuerst angegebene Wert immer I_{s1}/I_b entspricht.

Abgesehen von den mit Synchrotronstrahlung ermittelten Werten für $\vartheta = 0°$ zeigt Tab. 7.1 für alle Modifikationen der (110) Fläche aller drei Metalle ein mit ϑ wachsendes Intensitätsverhältnis I_s/I_b. Da die jeweils ermittelten Bindungsenergien sich für verschiedene Abgriffwinkel jedoch nicht änderten, zeigt dieses Verhalten eindeutig, daß es sich bei den mit s bezeichneten Beiträgen um Oberflächenpeaks handelt. Die einzige Ausnahme von diesem Verhalten ergibt sich für den Beitrag s2 der O_2-bedeckten Pt(110) Fläche. Dieser Beitrag konnte wegen seiner geringen Intensität bei hohen Abgriffwinkeln nicht mehr beobachtet werden. Wie in Kapitel 6.1 ausgeführt wurde, rührt s2 jedoch von Pt Atomen im Tal der Missing-Row Struktur her. Für die reine 1×2 Fläche sind diese Atome mit ihrer hohen Koordinationszahl von 11 als volumenartig anzusehen. Der Beitrag s2 im ($\vartheta = 20°$) Spektrum von Pt(110)-1×2 + O_2 ist deshalb eher als verschobener Volumenbeitrag und nicht als verschobener Ober-

Tab 7.1 Intensitätsverhältnis von Oberflächen- zu Volumenbeiträgen im $4f_{7/2}$ Peak von Ir, Pt und Au für die reinen und adsorbatbedeckten Flächen. Alle Werte wurden auf eine Stelle hinter dem Komma gerundet. Für die Fälle, in denen zwei Oberflächenbeiträge gefunden wurden, sind beide Werte angegeben. "?" bedeutet, daß keine sinnvolle Anpassung möglich war. Alle Werte stammen aus Messungen bei Raumtemperatur oder darunter.

Abgriffwinkel ϑ				0° ± 5°	20° - 30°	40° - 50°	60° ± 5°
Intensitätsverhältnis I_s/I_b	Synchrotron	Pt	1×2	0.8	0.7	1.1	1.4
			1×2 + O_2		0.8 , 0.1		1.4
			1×2 + H	1 , 0.2			1.4 , 0.3
			1×2 + CO		0.4 , 0.5		0.6 , 0.7
			1×1 + CO	0.4 , 0.3			0.7 , 0.4
	Y Mζ	Pt	1×2		0.7	1	
			1×2 + K		0.7		
		Au	1×2		0.6		0.8
			1×2 + K		*siehe Kapitel 7.4*		
			1×2 + CO		*siehe Kapitel 6.3 und 7.4*		
		Ir	1×2		0.6		0.8
			1×2 + CO		0.6		0.8
			1×1 + CO		?		0.5

flächenbeitrag zu betrachten. Diese Interpretation setzt voraus, daß die Pt Atome im Tal an der chemischen Bindung zu O_2 partizipieren. Da sich für diese Pt Atome ein separater Beitrag im Spektrum der O_2-bedeckten Fläche ergibt, folgt unmittelbar, daß sie keinen Beitrag zum Volumenpeak liefern. Abgesehen von der Dämpfung durch die adsorbierten O_2 Moleküle ist die Intensität des Oberflächenbeitrags gegenüber der sauberen Fläche um die Intensität von s2 verringert. Als vergleichbare Größe des Intensitätsverhältnisses von Oberflächen- zu Volumenbeiträgen muß man hier also $I_{s1}/(I_b+I_{s2})$ bilden. Dieser Wert liegt mit 0.7 bei dem entsprechenden Wert für die saubere Fläche, aufgenommen unter $\vartheta = 20°$. Eine analoge Überlegung bringt auch die Intensitätsverhältnisse der Spektren von Pt + H in Einklang mit den Werten der sauberen 1×2 Fläche. Die Intensitätsverhältnisse der Pt + CO Spektren sind allerdings nicht auf diese Weise zu erklären. Ihre Diskussion erfolgt weiter unten.

Ohne Berücksichtigung der Werte mit adsorbiertem CO finden wir also für alle Pt Spektren sehr ähnliche Intensitätsverhältnisse I_s/I_b bei entsprechenden Winkeln. Dabei ist es gleichgültig, wie groß die Bindungsenergieverschiebungen zwischen Oberflächen- und Volumenbeiträgen sind und, ob die Messungen mit Y Mζ- oder mit Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden. Dies war eine der physikalischen Anforderungen, die wir an glaubwürdige Anpassungen durch Modellfunktionen gestellt haben und unterstreicht somit erneut die Relevanz der gefundenen Ergebnisse. Die

gesicherten Werte von I_s/I_b erlauben es uns mit Hilfe von Gleichung (4.2) nun, Aussagen über die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen zu treffen. Dabei muß man allerdings beachten, daß Gleichung (4.2) eine Näherung ist, die keine Beugungseffekte berücksichtigt. So kann diese Gleichung nicht erklären, warum das bei Pt experimentell gefundene Intensitätsverhältnis I_s/I_b für $\vartheta = 0°$ größer ist als für $\vartheta = 20°$ (siehe Tab. 7.1 und Abb. 6.3). Die hier betrachteten Photoelektronen haben kinetische Energien von ca. 50-70 eV. In diesem Energiebereich spielen Beugungseffekte aber eine erhebliche Rolle. Messungen von I_s/I_b der Beiträge zum $4f_{7/2}$ Peak von W (Jug 87), die mit einer hohen Winkelauflösung durchgeführt wurden, zeigen dementsprechend eine starke Abhängigkeit vom Abgriffwinkel, die mit einer dynamischen LEED Rechnung erklärt werden kann. Wir beschränken uns hier darauf, eine grobe, richtungsabhängige Abschätzung von λ zu geben. Mit dem Lagenabstand $d = 1.39$ Å für Pt(110) finden wir $\lambda_{Pt}(E_{kin} \approx 50$ eV) = 3.8 ± 0.5 Å in [110] Richtung. Für den höheren Abgriffwinkel $\vartheta = 60°$, der zufällig nahe bei der [111] Richtung liegt, finden wir $\lambda_{Pt}(E_{kin} \approx 50$ eV) = 4.7 ± 0.5 Å. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit einem früheren Ergebnis (Düc 86). Es ist bemerkenswert, daß λ sich in dem Bereich 30 eV$\leq E_{kin} \leq$76 eV *nicht* merklich änderte, wie aus der Meßreihe mit unterschiedlicher Photonenenergie hervorging.

Eine analoge Auswertung der Intensitätsverhältnisse aus den Messungen der reinen Au und Ir(110)-1×2 Flächen ergibt für $\vartheta = 30°$ mittlere freie Weglängen $\lambda_{Au}(E_{kin} \approx 50$ eV) = $5.2 \pm 1 \cdot$ Å und $\lambda_{Ir}(E_{kin} \approx 50$ eV) = 4.9 ± 1 Å. Die Fehlerbalken sind hier größer, da für Pt mehr Messungen gemacht wurden als für Au und Ir. Unabhägig von der betrachteten Richtung finden wir bei vergleichbaren kinetischen Energien der Photoelektronen von 50-70 eV also für die drei Metalle mittlere freie Weglängen von $\lambda_{Au} > \lambda_{Ir} > \lambda_{Pt}$. Der gegenüber Pt höhere Wert von λ bei Au bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuprozesse der Photoelektronen bei Platin höher ist als bei Gold (Pir 85). Die Ursache dafür liegt in der bei Pt wesentlich höheren Zustandsdichte am Fermi-Niveau (vgl. Abb. 5.3 und 5.5). λ_{Ir} ist größer als λ_{Pt}, da die Besetzung n_v des Valenzbandes bei Ir kleiner ist als bei Pt (vgl. Kapitel 7.1). Andererseits ist die Zustandsdichte am Fermi-Niveau bei Ir größer als bei Au und damit $\lambda_{Ir} < \lambda_{Au}$. Im Rahmen der angegebenen Fehlerbalken stimmen die von uns ermittelten mittleren freien Weglängen mit Literaturwerten überein (Hei 81, Vee 80).

Wir möchten nun die Intensitätsverhältnisse für die CO-bedeckten Oberflächen von Pt und Ir diskutieren. Der Fall von CO auf Pt(110)-1×1, die *p1g1* Struktur, ist dabei am leichtesten zu interpretieren. In Kapitel 6.1 konnten wir den Beitrag s1 klar mit der Emission aus den Reihenatomen (Atom 1 in Abb. 6.1 oben) identifizieren. Der Beitrag s2 rührt von volumenartigen Atomen im Tal (Atom 2 in Abb. 6.1 oben) her. Dabei ist es wichtig, anzumerken, daß diese Pt Atome im Tal nicht direkt an CO gebunden sind. Alle adsorbierten CO Moleküle binden auf der 1×1 Modifikation der Pt(110) Fläche ausschließlich an Reihenatome (Bar 84, Rie 84). Trotzdem werden die Pt Atome im Tal von der CO Adsorption entweder direkt oder indirekt beeinflußt. Dies kann man folgendermaßen verstehen. Falls es eine bedeutende Ladungsumverteilung zwischen CO und den Reihenatomen gibt (unabhängig vom Netto-Ladungstransfer), dann sollte es auch eine Ladungsumverteilung zwischen den Pt Atomen in der Reihe und im Tal geben. Diese Vermutung wird durch Elektronenenergieverlustspektroskopiemes-

sungen, bei denen ein Einfluß der Chemisorption auf die Kraftkonstante zwischen Oberfläche und zweiter Lage gefunden wurde, unterstützt (Iba 85). Mit der gegebenen Identifikation der Beiträge s1 und s2 wird das, gegenüber der sauberen 1×2 Fläche reduzierte Intensitätsverhältnis verständlich, da die 1×1 Modifikation eine geringere Anzahl von Oberflächenatomen besitzt als die 1×2 Modifikation.

Für die Adsorption von CO auf der Pt(110)-1×2 Fläche, also ohne Aufhebung der Rekonstruktion, ist es vernünftig, den Beitrag s1 mit der Emission aus den Pt Reihenatomen (Atom 1 in Abb. 6.1 unten) zu identifizieren. In Kapitel 6.1 wurde außerdem ausgeführt, daß s2 als Beitrag der Pt Facettenatome zu verstehen ist. Betrachtet man beide Beiträge zusammen, so ergibt die Summe ihrer Intensitäten in etwa einen Wert, der der Intensität des Beitrags der sauberen 1×2 Fläche entspricht (Tab. 7.1). Die Situation wird hier aber dadurch kompliziert, daß man drei mögliche Fälle der CO Adsorption hat. Zum einen bindet, wie bei der *p1g1* Struktur, an jedes Reihenatom ein CO Molekül. Daneben gibt es aber noch einzeln und brückengebundenes CO auf den Facetten (Fre 86/1). Für die Adsorptionsgeometrie nehmen wir das Modell von Freyer und Mitarb. an (Fre 86/1). Unabhängig davon, ob dieses Modell im Detail korrekt ist, ergibt sich als wesentliche Aussage, daß die Pt-CO Stöchiometrie für die Bindung an die Reihenatome 1:1 und für die Bindung an Facettenatome 2:1 ist. Mit der Identifikation von s1 als Emission aus den Reihenatomen wird dann deutlich, daß die zu diesem Beitrag gehöhrende Verschiebung mit $\Delta_{s,ad}=-1.26$ eV größer ist als die Verschiebung $\Delta_{s,ad}=-0.8$ eV von s2, da die Reihenatome wegen der anderen Stöchiometrie einen größeren Einfluß der CO Adsorption spüren als die Facettenatome. Analog zur *p1g1* Struktur sollten die Pt Atome im Tal auch hier einen Einfluß der CO Adsorption spüren und damit einen separaten Beitrag zum $4f_{7/2}$ Spektrum liefern. Zum einen wäre die zu erwartende energetische Separation dieses Beitrags von der Bindungsenergie des Beitrags b aber kleiner als bei der *p1g1* Struktur, da die CO Dichte in unmittelbarer Nachbarschaft der Pt Atome im Tal hier nur halb so groß ist wie bei *p1g1* Struktur. Zum anderen müßte dieser Beitrag viel weniger intensiv sein als bei der *p1g1* Struktur, da er erstens stärker gedämpft wird und, da es hier zweitens nur halb so viele Pt Atome im Tal gibt, wie bei der 1×1 Fläche. Es ist also begreiflich, daß wir keinen weiteren Beitrag sehen, obwohl seine Existenz nicht ausgeschlossen werden kann.

Nach Adsorption von CO auf der Ir(110)-1×2 Fläche finden wir im $4f_{7/2}$ Spektrum nur einen Oberflächenbeitrag. Aus Messungen der 4σ, 5σ und 1π Orbitale wissen wir, daß die Menge an adsorbiertem CO hier etwa genauso groß ist wie bei der Adsorption von CO auf Pt bei $T=300$ K, d.h. $\theta_{CO}\approx 0.9$ (vgl. Kapitel 5.1). Im Gegensatz zu Pt wird die Rekonstruktion der Ir(110) Fläche aber durch die Adsorption von CO bei Raumtemperatur nicht aufgehoben. Da es bei der rekonstruierten Fläche nur halb so viele Reihenatome gibt wie bei der nicht rekonstruierten Fläche, muß es hier auch Adsorption von CO auf den Facetten geben. Es liegt also eine Situation vor wie bei der oben beschriebenen Adsorption von CO auf der 1×2 Fläche von Pt bei $T=110$ K. Entsprechend erwartet man zwei getrennte Oberflächenbeiträge mit Verschiebungen $\Delta_{s,ad}$, die den entsprechenden Werten von Pt + CO sehr ähnlich sein sollten. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Wir finden nur einen Oberflächenbeitrag mit demselben Intensitätsverhältnis I_s/I_b wie bei der sauberen 1×2 Fläche. Dieser Beitrag besteht möglicherweise aus zwei nicht aufzulösenden Beiträgen. Der gegen-

über der CO-induzierten Verschiebung bei Pt hier verschwindend geringe Wert von $\Delta_{s,ad}$=-0.15 eV wird in Kapitel 7.4 diskutiert.

Während sich I_s/I_b nach CO Adsorption auf Ir bei 300 K nicht geändert hat, wird dieses Verhältnis nach Kühlen in einer CO Atmosphäre so drastisch verringert, daß die Anpassung einer Modellfunktion an das gemessene $4f_{7/2}$ Spektrum nur noch für ein unter hohem Abgriffwinkel aufgenommenes Spektrum gelingt. Obwohl wir keinen klaren Beweis - etwa aus einem LEED Experiment - haben, vermuten wir, daß durch diesen Adsorptionsvorgang die 1×2 Rekonstruktion aufgehoben wurde (vgl. Kapitel 5.1). Durch die Aufhebung der Rekonstruktion wird die Zahl der Oberflächenatome um 1/3 verringert, was sich, wie bei der *p1g1* Struktur der Pt(110) Fläche, in einer verringerten Intensität des Oberflächenbeitrags äußert. Auch hier finden wir nur einen Oberflächenbeitrag, obwohl analog zur Pt-*p1g1* Struktur zwei zu erwarten gewesen wären. Die für diesen Fall gefundenen Ergebnisse sind aber aus zwei Gründen sehr unsicher. Zum einen können wir uns der vermuteten 1×1 Struktur des Substrats nicht sicher sein und zum anderen ist die gefundene energetische Separation von Oberflächen- und Volumenbeitrag mit -0.23±0.1 eV so klein, daß die Anpassung der Modellfunktion in diesem Fall anfechtbar ist. Ohne Zweifel hat aber die Adsorptionstemperatur einen erheblichen Einfluß auf das Ir $4f_{7/2}$ Spektrum.

7.1 Vergleich zwischen Y Mζ- und Synchrotronstrahlung

In Kapitel 4.1 haben wir die wesentlichen Unterschiede zwischen Y Mζ- und Synchrotronstrahlung aufgelistet (Tab. 4.1) und daraus geschlossen, bei welchem zu untersuchenden System welche Strahlungsart vorzuziehen ist. Dementsprechend erwies sich die Verwendung der Synchrotronstrahlung mit der damit erzielbaren hohen Auflösung als vorteilhaft in den Fällen, bei denen ein gemessenes $4f_{7/2}$ Spektrum aus mehr als zwei Beiträgen bestand. Bei Benutzung der Y Mζ-Strahlung konnten dagegen aus einem gemessenen $4f_{7/2}$ Spektrum immer nur zwei Beiträge extrahiert werden, wobei in manchen Fällen ein dritter Beitrag nicht auszuschließen ist. Dies trifft im einzelnen auf die Systeme Au(110) + K, Pt(110) + K und Ir(110) + CO zu. Bei den Au und Pt Flächen mit adsorbiertem K für Bedeckungen $\theta_K \leq 0.3$ würde man, analog zu H und O_2 auf Pt(110)-1×2, einen separaten Beitrag der Substratatome im Tal erwarten, da auch diese Atome nächste Nachbarn eines adsorbierten K Atoms sind und somit von der K Adsorption unmittelbar beeinflußt werden. In Kapitel 6.1 haben wir aber gesehen, daß ein solcher Beitrag, wegen der geringen Zahl von Substratatomen im Tal und der Dämpfung durch die beiden oberen Lagen, wenig intensiv ist. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß diese Beiträge bei Verwendung der Y Mζ-Strahlung, mit ihrer schlechteren Auflösung, nicht gefunden werden konnten. Bei Ir(110) + CO hätte man analog zu Pt(110) + CO zwei getrennte Oberflächenbeiträge für Reihen- und Facettenatome erwartet. Stattdessen haben wir mit der Y Mζ-Strahlung aber nur einen (gemittelten) Oberflächenbeitrag gefunden. Da dieser Beitrag gegenüber der sauberen Oberfläche aber nur um 0.15 eV verschoben ist, wäre er wohl auch bei Verwendung von Synchrotronstrahlung nicht in zwei getrennte Beiträge von z.B. 0.1 eV und 0.2 eV zu unterteilen gewesen.

Ein unmittelbarer Vergleich zwischen beiden Strahlungsquellen und ihrer Nützlichkeit bei der Ermittlung von Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen ergibt sich aus

den Messungen an der sauberen Pt(110)-1×2 Fläche. Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung finden wir für diese Fläche eine Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung $\Delta_{s,b} = -0.46 \pm 0.1$ eV während sich bei Verwendung der Y Mζ-Strahlung $\Delta_{s,b} = -0.44 \pm 0.1$ eV ergibt. Innerhalb der Fehlergrenzen sind beide Werte nicht unterscheidbar. Da außerdem die bei den jeweiligen Abgriffwinkeln gefundenen Intensitätsverhältnisse I_s/I_b für Messungen mit beiden Photonenquellen gleich sind, führen also die Messungen mit Y Mζ- und Synchrotronstrahlung zu denselben, physikalisch relevanten Ergebnissen. Damit ist die Nutzbarkeit der Y Mζ-Strahlung bei der Ermittlung von Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen erneut gezeigt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Strahlungsquellen besteht in den verschiedenen Halbwertsbreiten Γ_{total} der einzelnen Beiträge zu einem $4f_{7/2}$ Peak. Mit 1.24 eV ist Γ_{total} bei Verwendung von Y Mζ-Strahlung um 0.37 eV größer als bei Benutzung der Synchrotronstrahlung der Energie $\hbar\omega = 120$ eV.

Man kann versuchen, aus dem ermittelten Wert für Γ_{total} auf die intrinsische Lebensdauerbreite Γ_{4f} des $4f_{7/2}$ Niveaus zu schließen. Eine solche Abschätzung ist aber schwierig, da man über den Zusammenhang zwischen Γ_{total}, Γ_{4f} und $\Gamma_{Auflösung}$ spekulieren muß. Die Auflösung setzt sich aus der Breite der Anregungslinie und der Spektrometerverbreiterung zusammen. Bei der Verwendung von Y Mζ-Strahlung liefert die Anregungslinie, die etwa einer Lorentz-Verteilung entspricht (Hol 67), den wesentlichen Beitrag zu $\Gamma_{Auflösung}$. Abgesehen von der Asymmetrie hat die $4f_{7/2}$ Photoemissionslinie ebenfalls die Form einer Lorentz-Verteilung (siehe Kapitel 4.3). Die gesamte Breite Γ_{total} eines gemessenen 4f Peaks ergibt sich in dieser Näherung aus der Faltung von zwei Lorentz-Verteilungen mit den Halbwertsbreiten $\Gamma_{Auflösung}$ und Γ_{4f}. Wie man sich durch Anwendung des Faltungssatzes überzeugen kann gilt:

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{Auflösung} + \Gamma_{4f} \tag{7.1}$$

Mit $\Gamma_{Auflösung} = 0.54$ eV (vgl. Kapitel 4.1) ergeben sich aus den Messungen mit Y Mζ-Strahlung nach Gleichung (7.1) dann $\Gamma_{4f}(Pt) = 0.7$ eV, $\Gamma_{4f}(Ir) = 0.6$ eV und $\Gamma_{4f}(Au) = 0.28$ eV. Aus den Messungen mit Synchrotronstrahlung können wir keinen Wert für die intrinsische Lebensdauerbreite des Pt $4f_{7/2}$ Peaks angeben, da uns nur eine obere Abschätzung von $\Gamma_{Auflösung}$ bei $\hbar\omega = 120$ eV vorliegt. Außerdem ist fraglich, ob Gleichung (7.1) auch für den Fall der Synchrotronstrahlung anwendbar ist, da die Anregungslinie dabei keine Lorentz-Form hat.

Ein Vergleich der hier gefundenen Werte für die intrinsische Lebensdauerbreiten Γ_{4f} mit Literaturwerten zeigt eine gute Übereinstimmung für Au (Cit 78: 0.32 eV, Hei 81: 0.36 eV) und Pt (Apa 83: 0.7 eV) und eine weniger gute Übereinstimmung für Ir (Vee 80: 0.4 eV). Die erhebliche Differenz in Γ_{4f} zwischen Au und Pt ist darauf zurückzuführen, daß die Zustandsdichte am Fermi-Niveau bei Pt viel höher ist als bei Au, wodurch das Rumpfloch bei Pt schneller zerfällt. Innerhalb einer d-Reihe sollte Γ_{4f} etwa proportional zum Quadrat der Besetzung n_v des d-Bandes sein (Spa 85). Mit $\Gamma_{4f}(Pt) = 0.7$ eV erwartet man demnach für $\Gamma_{4f}(Ir)$ einen Wert zwischen 0.5 und 0.6 eV. Unser Wert von 0.6 eV entspricht dieser Erwartung, während van der Veen und Mitarb. (Vee 80) einen Wert von 0.4 eV angeben.

Wir möchten nun zum Vergleich zwischen Y Mζ- und Synchrotronstrahlung zurückkommen. Für die reine Pt(110)-1×2 Fläche sind die Ergebnisse für $\Delta_{s,b}$ und I_s/I_b, die man mit beiden Photonenquellen erhält, identisch. Bei mehr als zwei Beiträgen zu einem $4f_{7/2}$ Peak kann man aus einer Messung mit Synchrotronstrahlung eher Aussagen gewinnen als bei Verwendung der Y Mζ-Strahlung, die aber eine Reihe anderer Vorteile hat. Neben der allzeitigen Verfügbarkeit und der geringen Kosten sind dabei vor allem die absolute Stabilität von Photonenenergie und Auflösung zu nennen. Durch die konstante Auflösung wurde der Aufwand zur Anpassung von Modellfunktionen erheblich reduziert. Die konstante Photonenenergie ermöglichte es, die temperaturabhängige Verschiebung des Volumenbeitrags im $4f_{7/2}$ Peak von Au und Pt zu bestimmen. Mit Synchrotronstrahlung wären diese Ergebnisse wahrscheinlich nicht gefunden worden, da der Betrag der temperaturabhängigen Verschiebung in der Größenordnung von Schwankungen der Photonenenergie zwischen zwei Injektionen in den Speicherring ist. Zur Bildung der zum Teil sehr instruktiven Differenzspektren war die konstante Photonenenergie der Y·Mζ-Strahlung ebenfalls unabdingbare Voraussetzung.

7.2 Rumpfniveauverschiebungen an sauberen (110)-1×2 Flächen

Nachdem wir uns bisher mit der Identifikation der einzelnen Beiträge zu den gemessenen $4f_{7/2}$ Spektren befaßt und die Intensitätsverhältnisse betrachtet haben, wollen wir nun auf die ermittelten Werte der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen zu sprechen kommen. Die Ermittlung dieser Werte und die daraus gewinnbaren physikalischen Aussagen sind hier von zentralem Interesse. Wir beginnen mit der Diskussion der gefundenen Bindungsenergieverschiebungen $\Delta_{s,b}$ zwischen den $4f_{7/2}$ Niveaus der Oberflächen- und Volumenatome für die sauberen, 1×2 rekonstruierten

Tab 7.2 Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen der sauberen, niedrig indizierten Flächen von Ir, Pt und Au. Bei der (100) Fläche sind sowohl Werte für die nicht rekonstruierte als auch für die rekonstruierte Fläche (hex) angegeben. Bei der rekonstruierten (100) Fläche hat die oberste Lage im wesentlichen hexagonale Struktur.

Orientierung		(111)	(100)-1×1	(100)-hex	(110)-1×2
$\Delta_{s,b}$	Ir	-0.50 [a]	-0.68 [a]	-0.49 [a]	-0.50 [b]
	Pt	-0.37 [c] -0.32 [d] -0.40 [e] -0.40 [f]			-0.46 [b] -0.21 und -0.55 [f]
	Au	-0.35 [g]	-0.38 [g]	-0.28 [g]	-0.35 [b] -0.35 [g]

[a]:*(Vee 80)*, [b]: *diese Arbeit*, [c]:*(Düc 86)*, [d]:*(Apa 83)*, [e]:*(Apa 82)*, [f]:*(Bae 82)*, [g]:*(Hei 81)*

Ir, Pt und Au Flächen bei T≤300 K. In Tab. 7.2 sind diese Werte zusammen mit den entsprechenden Werten für die anderen niedrig indizierten Flächen der drei betrachteten Metalle aufgelistet. Für die (100) Flächen von Ir und Au sind jeweils zwei Werte angegeben. Bei Raumtemperatur weisen diese Flächen eine stabile 1×5 (Ir) bzw. 5×20 (Au) Rekonstruktion auf (Lan 83, Hei 81), wobei diese Überstrukturen durch eine hexagonale Anordnung der Oberflächenatome auf der quadratischen Unterlage erzeugt werden (Hov 81). Außer den Werten für diese hexagonal rekonstruierten Modifikationen sind in Tab. 7.2 auch die Werte $\Delta_{s,b}$ für die nicht rekonstruierten, metastabilen (100)-1×1 Flächen eingetragen.

Tab. 7.2 zeigt, daß mit einer einzigen Ausnahme für alle Flächen aller drei Metalle ein einzelner Oberflächenbeitrag gefunden wurde. Lediglich für die Pt(110)-1×2 Fläche finden Baetzold und Mitarb. (Bae 82) zwei separate Oberflächenbeiträge im Gegensatz zu unseren Messungen mit Y Mζ- und Synchrotronstrahlung, die auch für diese Fläche übereinstimmend einen einzelnen Oberflächenbeitrag ergaben. Die Diskrepanz zwischen unserem Ergebnis und dem von Baetzold und Mitarb. erstreckt sich aber nicht nur auf die Anzahl und Bindungsenergie der Oberflächenbeiträge. Auch die experimentellen Spektren aus unseren Messungen und den Messungen dieser Autoren stimmen nicht überein. Die Tatsache, daß Heimann und Mitarb. (Hei 81) und wir für die Au und Ir(110)-1×2 Flächen ebenfalls nur einen einzelnen Oberflächenbeitrag finden, unterstützt unsere Behauptung, daß auch für die Pt(110)-1×2 Fläche nur ein einzelner Oberflächenbeitrag vorliegt. An anderer Stelle (Bon 87) wurde darüberhinaus gezeigt, daß die Ergebnisse von Baetzold und Mitarb. eine höhere Freie Oberflächenenergie der Pt(111) als der (110)-1×2 Fläche bedeuten würden, was aus rein geometrischen Gründen nur schwer vorstellbar ist. Für die Verschiebung $\Delta_{s,b}$ der sauberen Pt(111) Fläche werden in der Literatur Werte zwischen -0.32 und -0.4 eV angegeben. Bemerkenswert ist dabei, daß sowohl der mit -0.32 eV niedrigste als auch der mit -0.40 eV höchste Wert von denselben Autoren stammt ([d], [e], [f]), wobei sich die $4f_{7/2}$ Spektren zwischen allen Veröffentlichungen dieser Autoren ändern. Für die weitere Auswertung legen wir den Wert von $\Delta_{s,b}$ = -0.37 eV aus unserer eigenen, früheren Messung ([c]: Düc 86) zugrunde.

In Kapitel 3.2 haben wir einen Zusammenhang zwischen dem Betrag der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung und der Koordinationszahl K_s der Oberflächenatome gezeigt. Bei einer nicht relaxierten Fläche sollten sich nach Gleichung (3.37) so viele separate Oberflächenbeiträge zu einem $4f_{7/2}$ Spektrum ergeben, wie die Fläche Atome mit unterschiedlicher Koordinationszahl aufweist. Für die offenen Oberflächen von Ta und W findet man dementsprechend tatsächlich auch mehrere Oberflächenbeiträge, die repräsentativ für Atome verschiedener Lagen sind (Spa 85). Die (111) Flächen von Ir, Pt und Au bestehen ausschließlich aus Atomen in neunfach koordinierten Plätzen. Bei den nicht rekonstruierten (100) Flächen dieser Metalle haben alle Oberflächenatome eine Koordinationszahl von $K_s = 8$. Entsprechend erwartet und findet man für diese Flächen nur einen Oberflächenbeitrag.

Für die rekonstruierten (100)-hex Flächen ist die Angabe einer Koordinationszahl nicht einfach. Innerhalb der Oberfläche haben zwar alle Atome eine Koordinationszahl von 6, die hexagonale Ordnung innerhalb der Oberfläche wird aber nur dadurch möglich, daß sich bezüglich der zweiten Lage mehrere verschiedene (auch nicht

ganzzahlige) Koodinationen ergeben (Okw 87, Lan 83, Bin 84). Mittelt man über all diese Koordinationen, so ergibt sich, daß jedes Oberflächenatom der rekonstruierten (100)-hex Flächen im Durchschnitt an etwa 2.3 Atome der zweiten Lage bindet. Eine Vielzahl unterschiedlicher Oberflächenbeiträge infolge geringfügig verschiedener Koordinationen der Oberflächenatome kann experimentell nicht aufgelöst werden. Der experimentelle Befund eines einzelnen Oberflächenbeitrags für die Ir und Au(100)-hex Flächen bedeutet demnach möglicherweise, daß über mehrere Beiträge gemittelt wurde. Bei der Anwendung von Gleichung (3.37) sollte man berücksichtigen, daß wir zu ihrer Herleitung von dem Konzept der lokalen Zustandsdichte ausgegangen sind. Der Gedanke war dabei, daß sich die Zustandsdichte zwischen zwei unterschiedlichen *Lagen* ändern kann. Als mögliche Erklärung für die Existenz eines einzelnen Oberflächenbeitrags kann man somit auch vorschlagen, daß die Zustandsdichte sich innerhalb der (100)-hex Oberfläche nicht ändert. Mit anderen Worten: man mittelt nicht über Oberflächenbeiträge, die sich aus verschiedenen Zustandsdichten ergeben, sondern die gemeinsame Zustandsdichte aller Oberflächenatome ergibt sich aus einer Mittelung über unterschiedliche Koordinationszahlen der Oberflächenatome. Für die weitere Auswertung mit Hilfe von Gleichung (3.37) bzw. (3.38) ist es unerheblich, welche der beiden möglichen Erklärungen richtig ist. Wir halten jedoch die zweite Möglichkeit für wahrscheinlicher.

Eine qualitativ neue Situation ergibt sich für die in dieser Arbeit untersuchten (110)-1×2 Flächen von Ir, Pt und Au. Obwohl bei diesen Flächen klar zwischen Oberflächenatomen mit Koordinationszahlen von 11, 9 und 7 unterschieden werden kann (vgl. Abb. 6.1), finden wir auch hier einen einzelnen Oberflächenbeitrag. Die Atome im Tal mit der Koordinationszahl 11 unterscheiden sich allerdings kaum von den Volumenatomen, die ja die Koordinationszahl 12 haben. Diese Atome tragen also zum Volumenpeak in den $4f_{7/2}$ Spektren bei. Ohne Berücksichtigung der Relaxation würde man erwarten, daß die Facettenatome einen ähnlichen Beitrag zum $4f_{7/2}$ Spektrum liefern wie die Oberflächenatome der (111) Flächen, während die Reihenatome einen separaten Beitrag mit einem deutlich verschiedenen Wert für $\Delta_{s,b}$ zeigen sollten. Für die Pt(110)-1×2 Fläche sollten sich nach Gleichung (3.37) z.B. zwei getrennte Werte für $\Delta_{s,b}$ von -0.37 eV für die Facetten- und -0.65 eV für die Reihenatome ergeben, wenn man von $\Delta_{s,b}$ = -0.37 eV für die saubere Pt(111) Fläche ausgeht. Aus der Messung mit adsorbiertem Wasserstoff wissen wir, daß wir in der Lage waren, Beiträge aufzulösen, die um 0.28 eV separiert waren. Demnach hätten wir auch die erwartete Separation auflösen können, falls sie tatsächlich vorhanden gewesen wäre. Wir finden aber nur einen gemeinsamen Beitrag. Das bedeutet, daß wir nicht zwischen einer Reihen- und einer Facettenzustandsdichte unterscheiden können, was auch für die (110)-1×2 Flächen von Ir, Pt und Au die Vermutung nahelegt, daß alle Oberflächenatome eine gemeinsame lokale Zustandsdichte besitzen.

Bei allen bisherigen Betrachtungen haben wir den möglichen Einfluß einer geometrischen Relaxation der Oberflächenatome außer acht gelassen und uns nur mit der Anzahl der gefundenen Oberflächenbeiträge befaßt. Es ist aber durchaus denkbar, daß die Relaxation der Oberfläche eine energetische Entartung der Rumpfniveaubindungsenergien von Oberflächenatomen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen bewirkt. Mathematisch würde das bedeuten, daß der Zähler unter der Wurzel in Gleichung (3.38) für verschiedene Oberflächenatome einer Fläche

gleich wird. Das wird für den speziellen Fall der nach dem Missing-Row Modell rekonstruierten (110) Flächen z.B. möglich, wenn die erste Lage (Reihenatome) eine starke Kontraktion gegenüber der zweiten Lage erfährt. Tatsächlich wird für diese Flächen eine solche Relaxation beobachtet (siehe Kapitel 2.). Diese Erklärung für das Auftreten eines einzelnen Oberflächenbeitrags ist nicht im Widerspruch zu der weiter oben gegebenen, daß alle Oberflächenatome eine gemeinsame Zustandsdichte besitzen. Vielmehr kann die Kontraktion der niedrig koordinierten Oberflächenatome gerade als Grund für die Ausbildung einer gemeinsamen Zustandsdichte der Oberflächenatome angesehen werden.

Dem experimentellen Befund, daß für alle niedrig indizierten Flächen von Ir, Pt und Au nur ein Oberflächenbeitrag in den $4f_{7/2}$ Spektren gefunden wurde, wollen wir durch Einführung einer effektiven Koordinationszahl $K_{s,eff}$ aller Oberflächenatome einer betrachteten Fläche Rechnung tragen. $K_{s,eff}$ ergibt sich aus dem Zähler unter der Wurzel in Gleichung (3.38) nach Mittelung über alle $i = 1...m$ Oberflächenatome einer Elementarzelle der Oberfläche :

$$K_{s,eff} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{K_{s,i}} \exp\left\{ -2\,q \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_b} - 1 \right) \right\} \tag{7.2}$$

Dabei ist $K_{s,i}$ die Koordinationszahl des i-ten Oberflächenatomes in der Elementarzelle. In Gleichung (7.2) kann man die geometrische Relaxation der Oberfläche durch Einsetzen experimenteller oder theoretischer Werte für r_{ij} berücksichtigen. Für die Missing-Row Struktur ist z.B. $m = 3$ (2 Facetten- und 1 Reihenatom) und die Werte für r_{ij} können veröffentlichten LEED Strukturanalysen entnommen werden. Setzt man in Gleichung (3.37) an Stelle der Koordinationszahl K_s nun die effektive Koordinationszahl $K_{s,eff}$ ein, so kann man alle experimentell bestimmten Verschiebungen mit einem zu erwartenden Wert vergleichen. Die dazu erforderliche materialabhängige Konstante c(Z) entnehmen wir den Messungen von $\Delta_{s,b}$ für die (111) Flächen, wobei wir davon ausgehen, daß diese Flächen wahrscheinlich keine merkliche geometrische Relaxation zeigen (Vee 79).

Bevor wir diesen Vergleich im Detail anstellen, wollen wir die in Tab. 7.2 angegebenen Werte im Zusammenhang diskutieren. Für alle Flächen aller drei Metalle ergeben sich negative Werte von $\Delta_{s,b}$. Die $4f_{7/2}$ Elektronen der Oberflächenatome sind also in all diesen Fällen schwächer gebunden als die der Volumenatome. Dieses Verhalten hatten wir erwartet, da Ir, Pt und Au ein mehr als halb besetztes Valenzband besitzen (vgl. Kapitel 3.2). Der unterschiedliche Betrag der Verschiebungen für die (111) Flächen der drei Metalle wurde ebenfalls bereits in Kapitel 3.2 diskutiert. Die Beträge der Verschiebungen werden größer, wenn man von der (111) Fläche zu der nicht rekonstruierten (100)-1×1 Fläche übergeht, da die Koordinationszahl der Oberflächenatome bei dieser Fläche kleiner ist. Mit Ausnahme von Pt(110)-1×2 sind die Beträge von $\Delta_{s,b}$ der rekonstruierten Flächen wieder vergleichbar zu den Werten der (111) Flächen. Die Rekonstruktion bewirkt also eine Erhöhung der effektiven Koordinationszahl $K_{s,eff}$ der Oberflächenatome.

Tab 7.3 Vergleich zwischen experimentellen Werten von $\Delta_{s,b}$ und den zwei zu erwartenden Werten nach Gleichung (3.37). Dabei unterscheiden sich die beiden Werte der vorhergesagten Verschiebung dadurch, daß die Relaxation einmal vernachlässigt und einmal durch eine effektive Koordinationszahl nach Gleichung (7.2) berücksichtigt wurde. Die für die Vorhersage benutzten materialabhängigen Konstanten c(Ir)=-3.73 eV, c(Pt)=-2.76 eV und c(Au)=-2.61 eV wurden aus den Messungen der sauberen (111) Flächen bestimmt.

Fläche		(100)-1×1		(100)-hex		(110)-1×2	
		$K_{s,eff}$	$\Delta_{s,b}$(eV)	$K_{s,eff}$	$\Delta_{s,b}$(eV)	$K_{s,eff}$	$\Delta_{s,b}$(eV)
Ir	Experiment		-0.68		-0.49		-0.50
	Vorhersage ohne Relaxation	8	-0.69	8.3	-0.63	8.3	-0.63
	Vorhersage mit Relaxation			9	-0.50	9.3	-0.45
Pt	Experiment						-0.46
	Vorhersage ohne Relaxation	8	-0.51	8.3	-0.46	8.3	-0.46
	Vorhersage mit Relaxation			10	-0.24	9.5	-0.30
Au	Experiment		-0.38		-0.28		-0.35
	Vorhersage ohne Relaxation	8	-0.48	8.3	-0.44	8.3	-0.44
	Vorhersage mit Relaxation			10.2	-0.21	9	-0.35

Tab. 7.3 zeigt die mit Gleichung (7.2) berechneten effektiven Koordinationszahlen ohne und mit Berücksichtigung der geometrischen Relaxation. Die aus diesen effektiven Koordinationszahlen mit Gleichung (3.37) gewonnenen Vorhersagen über den Betrag von $\Delta_{s,b}$ sind den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Wir diskutieren diesen Vergleich in Abhängigkeit von der Struktur der Fläche.

A. (100)-1×1

Für die nicht rekonstruierte (100) Fläche von Ir und Au finden sich in der Literatur keine Angaben über eine mögliche geometrische Relaxation. Demnach können wir keine Aussage über $K_{s,eff}$ einer eventuell relaxierten Fläche treffen. Wir nehmen aber an, daß analog zu Pt(100) (Nor 79) keine wesentliche Kontraktion oder Expansion der (100)-1×1 Flächen vorliegt. Wie Tab. 7.3 zeigt, ist diese Annahme in Übereinstimmung mit dem Zusammenfallen der erwarteten und gefundenen Werte für $\Delta_{s,b}$ der Ir(100)-1×1 Fläche. Für die Au(100)-1×1 Fläche ergibt sich ohne Berücksichtigung einer möglichen Relaxation jedoch eine Differenz zwischen experimentellem und berechnetem $\Delta_{s,b}$ von 0.1 eV. Der Betrag der gemessenen Verschiebung ist aber auch hier größer als für die (111) Fläche. Damit ist $K_{s,eff} < 9$. Unter Annahme einer

Kontraktion von 4-5% zwischen erster und zweiter Lage, entsprechend einer effektiven Koordinationszahl von 8.7, würde der nach Gleichung (3.37) berechnete Wert mit dem experimentellen zusammenfallen. Da Au im Verhältnis zu Pt und Ir sehr weich ist, scheint eine solche Kontraktion möglich zu sein.

B. (100)-hex

Die Berechnung der effektiven Koordinationszahlen für die rekonstruierte (100) Fläche von Ir und Au basiert auf dem weiter oben angegebenen Wert von durchschnittlich 2.3 Bindungen pro Oberflächenatom zu Atomen der zweiten Lage. Ohne Relaxation kommen dazu noch 6 nächste Nachbarn innerhalb der Oberfläche. Zusammen ergibt sich also ein Wert von $K_{s,eff}=8.3$. Unter Berücksichtigung der für Ir uniaxialen (Okw 87) und für Pt und Au isotropen (Bin 84, Okw 87) Kontraktion innerhalb der Oberfläche gelangt man zu den in Tab. 7.3 angegebenen Werten von 9, 10 und 10.2 für $K_{s,eff}$. Sowohl für Au, als auch für Ir(100)-hex liegen die für $\Delta_{s,b}$ vorhergesagten Werte, bei denen die Relaxation berücksichtigt wurde, deutlich näher an den experimentell bestimmten als die ohne Berücksichtigung der Relaxation. Der Wert $K_{s,eff}=9$ der kontrahierten Ir(100)-hex Fläche bedeutet, daß diese Fläche effektiv genauso dicht ist wie die Ir(111) Fläche und deshalb dieselbe Rumpfniveauverschiebung zeigt. Für die Au(100)-hex Fläche ergibt sich dagegen mit $K_{s,eff}=10.2$ ein Wert, der noch über der Koordination von 9 für die Oberflächenatome der (111) Fläche liegt. Damit ist die Au(100)-hex Fläche effektiv dichter als die Au(111) Fläche und zeigt entsprechend eine betragsmäßig geringere Verschiebung $\Delta_{s,b}$.

C. (110)-1×2

Die Berechnung der effektiven Koordinationszahlen für die rekonstruierten und relaxierten (110) Flächen von Ir, Pt und Au basiert auf den Angaben der Bindungslängen der Oberflächenatome untereinander und zu den nächsten Volumenatomen. Diese Bindungslängen wurden veröffentlichten LEED Strukturanalysen entnommen (Cha 86, Fer 88, Mor 85, vgl. Kapitel 2.). Ohne Berücksichtigung der Relaxation ergibt sich eine mittlere Koordinationszahl von 8.3, da die Missing-Row Fläche doppelt soviele neunfach koordinierte Facetten- wie siebenfach koordinierte Reihenatome aufweist. Für Au und Ir finden wir auch hier, daß die Berücksichtigung der Relaxation bei der Abschätzung zu guten Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten führt. Dagegen findet man für die Pt(110)-1×2 Fläche ohne Berücksichtigung der Relaxation eine sehr gute Übereinstimmung zwischen erwartetem und gefundenem Wert von $\Delta_{s,b}$. Die Berücksichtigung der Relaxation macht diese Übereinstimmung hier aber zunichte. Auf der Grundlage der sonst sehr erfolgreichen Abschätzung von $\Delta_{s,b}$ nach Gleichung (3.37) unter Berücksichtigung der Relaxation ist dieses Ergebnis überraschend. Ohne zu einem eindeutigen Schluß zu kommen, möchten wir dafür zwei mögliche Erklärungen angeben. Erstens könnte der in Kapitel 3.2 hergeleitete Zusammenhang zwischen $\Delta_{s,b}$ und der Koordinationszahl der Oberflächenatome sich für Pt als nicht haltbar erweisen. Leider liegen keine Messungen der Rumpfniveauverschiebung für die Pt(100) Fläche vor, um dies zu überprüfen. Als Ursache dafür ist z.B. denkbar, daß das Valenzband an der Oberfläche sich zwischen (111) und (110)-1×2 nicht nur in der Breite sondern auch strukturell ändert. Hier könnte ein lokalisierter Oberflächenzustand eine Rolle spielen. Zweitens ist es möglich, daß die der Literatur (Fer 88) entnommenen Werte für die Relaxation der Pt(110)-1×2 Fläche nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Nach den für unsere Abschätzung

benutzten interatomaren Abständen r_{ij}, die sich aus LEED Analysen ergaben, ist die totale Kontraktion innerhalb der (110)-1×2 Fläche bei Pt größer als bei Ir und Au, was sich in einer sehr hohen effektiven Koordinationszahl äußert. Besonders der Abstand r_{14} zwischen den Atomen 1 und 4 (vgl. Abb. 6.1) ist bei Pt mit 7.5% laut LEED Analyse stärker kontrahiert als bei Au und Ir mit nur 5%. Dies scheint uns nicht unmittelbar einsichtig. In Kapitel 2. wurde gezeigt, daß die LEED Analysen für Ir und Au(110)-1×2 in guter Übereinstimmung mit anderen veröffentlichten Angaben über die Struktur dieser Flächen sind. Dagegen zeigt sich für die Pt(110)-1×2 Fläche eine weniger gute Übereinstimmung zwischen den angegebenen Werten für die geometrische Relaxation.

Die Diskussion von Tab. 7.2 und Tab. 7.3 ergibt zusammengefaßt folgendes Bild. Für alle untersuchten Flächen von Ir, Pt und Au findet man einen einzelnen Oberflächenbeitrag im $4f_{7/2}$ Spektrum. Demnach haben die Oberflächenatome jeweils eine gemeinsame Zustandsdichte, und man kann nicht zwischen unterschiedlich koordinierten Oberflächenatomen unterscheiden. Fast alle experimentell gefundenen Werte für $\Delta_{s,b}$ sind in Übereinstimmung mit einer einfachen Abschätzung (Gleichung 3.37), wenn man die geometrische Relaxation der Oberfläche berücksichtigt. Die einzige Ausnahme stellt dabei die Pt(110)-1×2 Fläche dar, die ohne Berücksichtigung der Relaxation in Gleichung (3.37) besser beschrieben wird.

7.3 Temperaturabhängigkeit der Rumpfniveauverschiebung an (110) Flächen von Au und Pt

In den Kapiteln 6.2 und 6.3 wurden unter B. temperaturabhängige Messungen der $4f_{7/2}$ Niveaus von Au(110) und Pt(110) vorgestellt. Neben den erhofften Änderungen in $\Delta_{s,b}$ und I_s/I_b fanden wir dabei für beide Metalle auch einen fast linearen Abfall der Bindungsenergie $E_{B,b}$ des Volumenbeitrags mit steigender Temperatur. Über einem gleich großen Temperaturintervall von 750 K war dieser Abfall bei Au mit -0.12±0.04 eV deutlich stärker als -0.04±0.02 eV bei Pt. Da der Abstand nächster Nachbarn im Volumen mit der Temperatur linear wächst, ist es naheliegend, einen Zusammenhang zwischen dem linearen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ und der gefundenen Änderung von $E_{B,b}$ mit der Temperatur zu vermuten. Nach Gleichung (7.2) ist eine Vergrößerung des interatomaren Abstands gleichbedeutend mit einer Verringerung der effektiven Koordinationszahl. In Analogie zu Gleichung (7.2) kann man für die Volumenatome eine temperaturabhängige, effektive Koordinationszahl der Volumenatome definieren:

$$K_{b,eff}(T) = K_b(T = 0\,K) \cdot \exp\{-2q \cdot \bar{\alpha} \cdot T\} \tag{7.3}$$

Die thermischen Expansionskoeffizienten sind bei Solliard und Flueli (Sol 85) mit $\bar{\alpha}_{Au} = 14.6 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$ und $\bar{\alpha}_{Pt} = 8 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$ angegeben. Durch Einsetzen von (7.3) in (3.37) findet man damit zu erwartende Verschiebungen in $E_{B,b}$ von -0.11 eV für Au und -0.06 eV für Pt, wenn die Temperatur um 750 K erhöht wird. Die nicht nur größenordnungsmäßig sondern auch betragsmäßig sehr gute Übereinstimmung dieser Werte mit den experimentell gefundenen Absenkungen von $E_{B,b}$ bei einer Tempera-

turerhöhung um 750 K ist überraschend, wenn man bedenkt, daß Gleichung (3.37) für Verschiebungen zwischen Oberflächen- und Volumenbeiträgen hergeleitet wurde. Das Modell der Bandverengung infolge einer verringerten Koordinationszahl läßt sich also anscheinend auch auf temperaturabhängige Änderungen der Gitterkonstanten anwenden.

Das wesentliche Ziel unserer Messung der temperaturabhängigen $4f_{7/2}$ Bindungsenergieverschiebung der (110) Flächen von Au und Pt war die Untersuchung des Ordnungs-Unordnungsübergangs dieser Flächen bei hohen Temperaturen. Für Au wurde dieser Übergang bereits mehrfach beobachtet und die Übergangstemperatur zu $T_c = 650$ K bestimmt (Mor 79, Cam 85/1,2,3, Der 87). Daw und Foiles (Daw 87) haben mit Hilfe der Methode der eingebetteten Atome berechnet, daß auch die Pt(110) Fläche einen solchen Übergang bei 750 K zeigen sollte. Die theoretisch bestimmte Übergangstemperatur dieser Autoren für die Au(110) Fläche liegt mit 570 K aber unterhalb des experimentell gefundenen T_c. Für die Pt(110) Fläche könnte sich also auch ein T_c ergeben, das deutlich über dem berechneten Wert von 750 K liegt. Ein Versuch von Salmerón und Somorjai (Sal 80), den Übergang der Pt(110) Fläche mit Hilfe einer LEED Analyse zu messen, war nicht erfolgreich. Wie bei anderen Streuexperimenten erschweren Vibrationen der Atome die Strukturbestimmungen mittels LEED bei hohen Temperaturen erheblich.

Die Abhängigkeit der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen von der Struktur der Oberfläche kann dagegen auch bei hohen Temperaturen als Sonde für strukturelle Änderungen benutzt werden. Dies möchten wir zunächst für den Ordnungs-Unordnungsübergang der Au(110) Fläche zeigen. In Kapitel 6.3 wurden exemplarisch Photoemissionsspektren bei 343 K und 750 K gezeigt (Abb. 6.15). Wir haben viele $4f_{7/2}$ Spektren im Temperaturbereich von 100 bis 850 K gemessen und jeweils $\Delta_{s,b}$ und I_s/I_b bestimmt. In Abb. 7.1 ist der Verlauf von $\Delta_{s,b}$ und I_s/I_b mit der Temperatur dargestellt. Man sieht, daß sowohl $\Delta_{s,b}$, als auch I_s/I_b unterhalb 500 K und oberhalb 750 K näherungsweise konstant sind. Im Bereich 500 K $< T <$ 750 K zeigen beide Kurven dagegen einen deutlichen Abfall. Ohne auf den Betrag des Abfalls in beiden Kurven einzugehen, zeigt Abb. 7.1 eindeutig, daß sich die Au(110) Fläche zwischen 500 K und 750 K in irgendeiner Weise qualitativ geändert haben muß. Da die Fläche bei allen Temperaturen frei von Verunreinigungen war, muß die Änderung der Fläche struktureller Art sein und es ist unmittelbar einsichtig, sie mit dem Odnungs-Unordnungsübergang zu identifizieren. Daraus können wir eine Übergangstemperatur von $T_c = 620 \pm 50$ K angeben, in Übereinstimmung mit dem Wert von 650 K aus einer LEED Analyse (Cam 85/1,2,3). Der Ordnungs-Unordnungsübergang der Au(110) Fläche ist also durch die Messung der Temperaturabhängigkeit des $4f_{7/2}$ Niveaus meßbar.

Neben der Übergangstemperatur T_c kann man aus Abb. 7.1 zwei weitere quantitative Informationen gewinnen. Die Änderung in $\Delta_{s,b}$ von -0.35 eV bei $T < 500$ K auf -0.40 eV bei $T > 750$ K bedeutet eine Verringerung der effektiven Koordinationszahl $K_{s,eff}$ der Oberflächenatome. Die Änderung in I_s/I_b von 0.8 auf 0.63 über demselben Temperaturbereich kann man mit einer Verringerung der Anzahl von Oberflächenatomen erklären. Bei der weiteren Auswertung wollen wir von Ergebnissen von Derks und Mitarb. (Der 87) und Campuzano und Mitarb. (Cam 85/1,2,3) ausgehen, die für die Phase bei hoher Temperatur im einzelnen besagen, daß

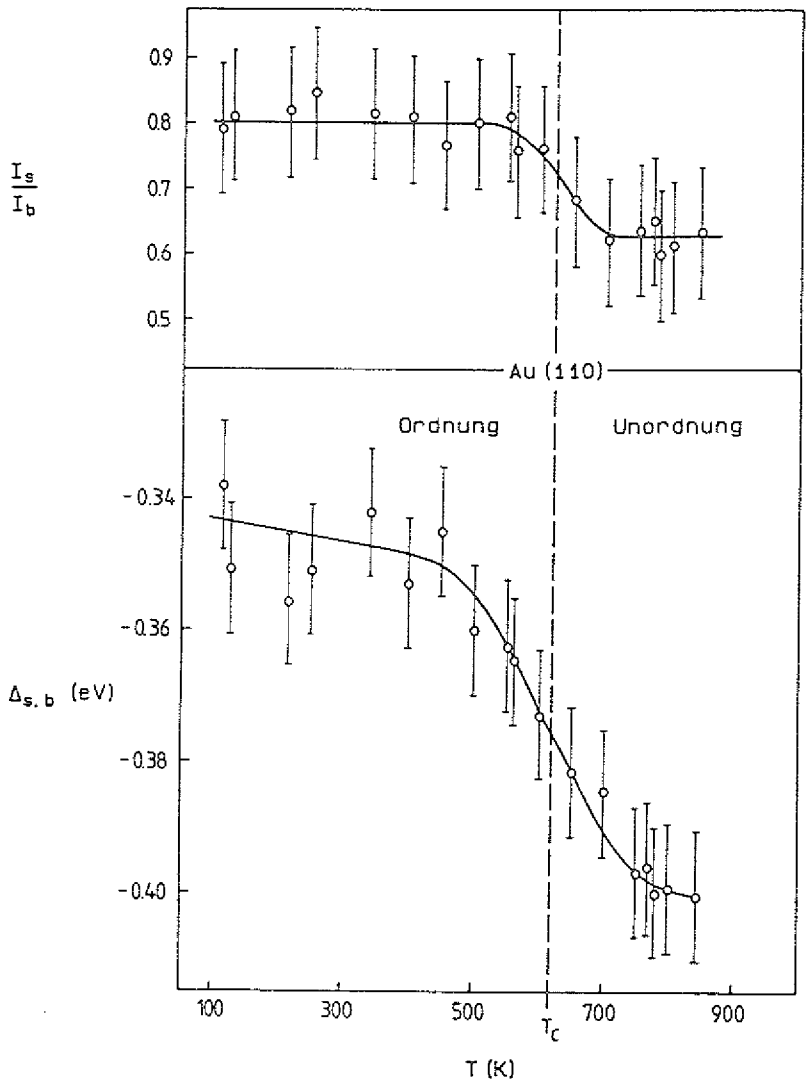


Abb. 7.1 Verlauf von $\Delta_{s,b}$ und I_s/I_b der Au(110) Fläche mit der Temperatur.

(i) alle Atome auf Gitterplätzen sitzen, (ii) während des Übergangs nur die Reihenatome der Missing-Row Struktur ihre Position ändern, (iii) die ungeordnete Oberfläche also aus einer halben Adlage von statistisch verteilten Au Atomen auf einer geordneten (110)-1×1 Unterlage besteht und (iv) die Verweilzeit der Au Atome auf Gitterplätzen groß ist gegen die Zeit für einen Sprung zum benachbarten Gitterplatz. Um Gleichung (3.37) auch auf den Ordnungs-Unordnungsübergang anwenden zu können, gehen wir von der Annahme aus, daß sich die Relaxation der Oberfläche während des Übergangs nicht ändert. Die interatomaren Abstände an der Oberfläche sollen sich mit der Temperatur also genau so ändern wie die im Volumen. Da wir uns bei der Bestimmung von $\Delta_{s,b}$ auf die $4f_{7/2}$ Bindungsenergie $E_{B,b}$ der Volumenatome bei der jeweiligen Temperatur bezogen haben, spielt die thermische Expansion bei Anwendung von Gleichung (3.37) keine Rolle.

In einer Computersimulation haben wir Au Atome entsprechend einer halben Monolage statistisch einzeln auf Gitterplätze einer (110)-1×1 Fläche verteilt und abgezählt, wieviele Oberflächenatome dann welche Koordinationszahlen haben. Für diesen Fall finden wir Koordinationszahlen von 5-11, wobei sich die Anzahl von Atomen mit $K_s = 11$ gegenüber der Missing-Row Struktur leicht erhöht hat (von 25%

auf 28%). Berücksichtigt man, daß Atome mit einer Koordinationszahl von 11 im $4f_{7/2}$ Spektrum zum Volumenpeak beitragen, dann kann man aus einer Mittelung über die niedriger koordinierten Oberflächenatome mit Gleichung (3.37) eine zu erwartende Verschiebung $\Delta_{s,b}$=-0.40 eV angeben. Während dieser Wert mit dem für die ungeordnete Phase experimentell gefundenen übereinstimmt, kann der Abfall des Intensitätsverhältnisses durch Annahme einer statistisch einzeln verteilten halben Adlage nicht erklärt werden. Die unter dieser Annahme gefundene Zunahme von Oberflächenatomen der Koordinationszahl 11 bewirkt zwar eine Abnahme von I_s/I_b, durch Anwendung der Dämpfungsgleichung (4.1) kann man sich aber davon überzeugen, daß das zu erwartende Intensitätsverhältnis mit 0.74 über dem experimentellen Wert von 0.64 liegt.

Tsong und Gao (Tso 87) und Kellogg (Kel 85) finden mit der Feldionenmikroskopie an Pt(110) eine stark attraktive Adatom-Adatom Wechselwirkung in [$\bar{1}$10] Richtung, also entlang der Reihen, so daß Adatomdimere und -trimere gegenüber Monomeren überwiegen. In einer zweiten Computersimulation haben wir dieses Verhalten berücksichtigt, indem wir jedem statistisch adsorbierten Adatom mindestens einen nächsten Nachbarn in [$\bar{1}$10] Richtung mitgegeben haben, wobei auch hier die gesamte Adlage einer halben Monolage entsprach. Erneut fanden wir für $\Delta_{s,b}$ einen zu erwartenden Wert von -0.40 eV. Für I_s/I_b ergab sich in dieser Simulation mit 0.67 aber ein Verhältnis, das deutlich näher am experimentellen Wert lag. Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen $\Delta_{s,b}$ bzw. I_s/I_b und den entsprechenden Werten aus einer Abschätzung erfolgte aus einer dritten Simulation, bei der wir jedem statistisch adsorbierten Adatom mindestens 2 nächste Nachbarn in [$\bar{1}$10] Richtung mitgegeben haben. Mit dieser Simulation, bei der die Adatome also in statistisch verteilten Ketten aus mindestens drei Atomen auf der 1×1 Unterlage sitzen, konnten die experimentellen Ergebnisse exakt beschrieben werden. Abb. 7.2 zeigt einen Ausschnitt aus der so simulierten Fläche, die 200×200 Substratatome enthielt. Man erkennt kleine 1×1- und 1×2-Domänen und Bereiche, in denen völlige Unordnung herrscht. Erhöht man in den Simulationen die Länge der Ketten aus Adatomen über

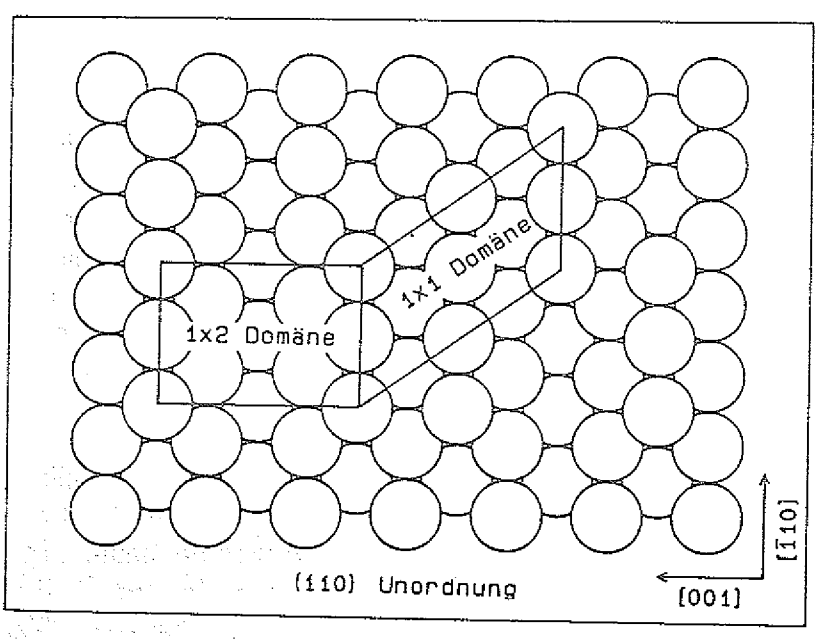


Abb. 7.2 Computersimulation der ungeordneten Au(110) Fläche. Entlang der [$\bar{1}$10] Richtung bilden sich Ketten von mindestens drei Atomen in der obersten Lage.

drei hinaus, so wird die Übereinstimmung zwischen Experiment und Abschätzung wieder schlechter. Im Grenzfall unendlich langer Ketten (weder 1×1 noch 1×2) ergibt sich ein zu erwartendes Intensitätsverhältnis von 0.45 und $\Delta_{s,b} = -0.42$. Wir wollen aus unseren Simulationen nicht notwendigerweise schließen, daß die minimale Kettenlänge drei ist, können aber sagen, daß die Wahrscheinlichkeit für isolierte Adatome sehr gering ist.

Wie in Kapitel 4.2 erwähnt wurde, hatten wir zu Beginn unserer Messungen K Verunreinigungen an der Au(110) Oberfläche. Versuche, auch an der verunreinigten Fläche den Ordnungs-Unordungsübergang zu messen, waren nicht erfolgreich. Dies deutet darauf hin, daß K, wie in Kapitel 5.2 ausgeführt, die Missing-Row Rekonstruktion stabilisiert.

Nachdem wir gezeigt haben, daß man durch Messung der $4f_{7/2}$ Niveaus in der Lage ist, den Ordnungs-Unordnungsübergang der Au(110) Fläche zu beobachten, wollen wir nun die entsprechenden Messungen an Pt(110) diskutieren. Abb. 7.3 zeigt den Verlauf von $\Delta_{s,b}$ und I_s/I_b mit der Temperatur. Man sieht, daß $\Delta_{s,b}$ unterhalb 850 K und oberhalb 1050 K näherungsweise konstant ist. Im Bereich 850 K < T < 1050 K zeigt $\Delta_{s,b}$ einen deutlichen Abfall. Abgesehen von einer Ver-

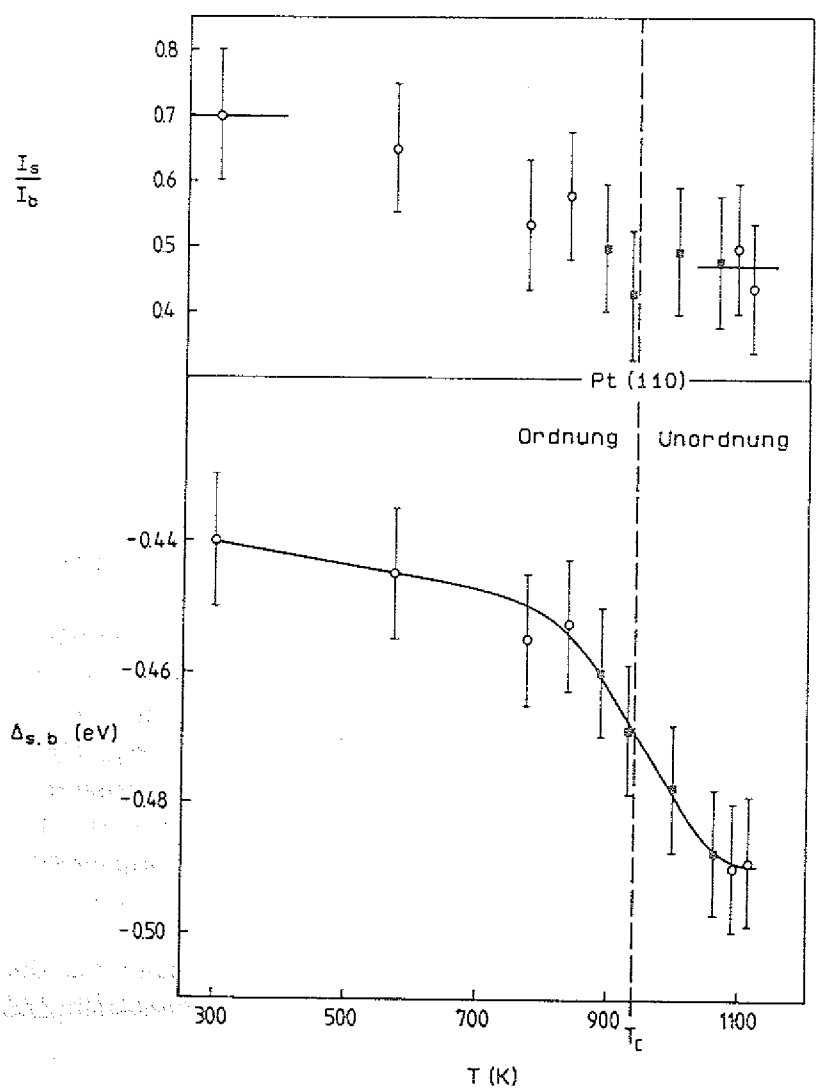


Abb. 7.3 Verlauf von $\Delta_{s,b}$ und I_s/I_b der Pt(110) Fläche mit der Temperatur.

schiebung zu höheren Temperaturen entspricht der Verlauf von $\Delta_{s,b}$ bei Pt(110) also dem entsprechenden Verlauf für die Au(110) Fläche. Nicht für alle Temperaturen konnte die Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung der sauberen Pt(110) Fläche gemessen werden, da im Temperaturbereich zwischen 850 und 1050 K die Fläche immer mit Kalium entsprechend einem Bedeckungsgrad $\theta_K \approx 0.02$ verunreinigt war (vgl. Kapitel 4.2). Der durch diese Verunreinigung verursachte Fehler in der Bestimmung von $\Delta_{s,b}$ konnte aber durch die Bestimmung von $\Delta_{s,ad}$ in Abhängigkeit von θ_K abgeschätzt werden. Mit dieser Abschätzung war eine Korrektur der Werte $\Delta_{s,b}$ möglich. Der Abfall von $\Delta_{s,b}$ in dem Bereich 850 K < T < 1050 K ist aber auch ohne Berücksichtigung der korrigierten Werte für $\Delta_{s,b}$ in diesem Temperaturbereich experimentell gesichert, da unterhalb und oberhalb dieses Bereichs Daten für die saubere Fläche vorliegen. Das Verhalten von I_s/I_b mit der Temperatur ist nicht so eindeutig wie bei Au, obwohl man auch hier einen Abfall zu höheren Temperaturen findet. Der Abfall in $\Delta_{s,b}$ erlaubt es allerdings auch hier, die experimentellen Ergebnisse durch einen Ordnungs-Unordnungsübergang mit einer Übergangstemperatur $T_c = 940 \pm 50$ K zu erklären. Es ist Bemerkenswert, daß die Übergangstemperaturen der Au und Pt(110) Flächen (620 K : 940 K) mit den Schmelzpunkten (1336 K : 2042 K) dieser Metalle skalieren.

Zusammenfassend kann man hier sagen, daß die Abhängigkeit der Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung von der Struktur der Oberfläche es möglich macht, Ordnungs-Unordnungsübergänge zu messen. So finden wir für die Au(110) Fläche einen Übergang bei $T_c = 620 \pm 50$ K und bei Pt(110) einen bei $T_c = 940 \pm 50$ K. Aus dem Intensitätsverhältnis von Oberflächen- zu Volumenbeiträgen kann man ersehen, daß die Unordnung nicht vollständig ist, weil in [$\bar{1}$10] Richtung noch eine erhebliche attraktive Wechselwirkung zwischen den Atomen der oberen Lage existiert.

7.4 Adsorbatinduzierte Rumpfniveauverschiebungen

In Kapitel 6. wurde gezeigt, daß die $4f_{7/2}$ Spektren von Ir, Pt und Au(110) sich durch die Adsorption von Fremdatomen oder Molekülen ändern. Zur Anpassung von Modellfunktionen an die gemessenen Spektren waren für die adsorbatbedeckten Flächen häufig drei Beiträge erforderlich. Die Ununterscheidbarkeit der Beiträge von verschieden koordinierten Oberflächenatomen kann durch Adsorbate also aufgehoben werden. Genaugenommen gilt dies aber nur für die Adsorption von CO auf Pt(110)-1×2 bei T = 100 K, da nur in diesem Fall beide Oberflächenbeiträge von Reihen- bzw. Facettenatomen herrühren. In allen anderen Fällen wurde der meist wenig intensive, zweite Oberflächenbeitrag den Atomen im Tal zugeordnet, die für die saubere Fläche eher volumenartig sind. Diese Atome werden von der Adsorption direkt oder indirekt beeinflußt und liefern deshalb einen separaten Beitrag zum $4f_{7/2}$ Spektrum. Unser Interesse lag aber hauptsächlich in der Bestimmung der adsorbatinduzierten Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung der Oberflächenatome. Wir beschränken uns bei der Diskussion deshalb auf die intensiven Oberflächenbeiträge, mit Ausnahme der Pt(110)-1×2 + CO Fläche, für die wir s1 und s2 betrachten.

Wir beginnen unsere Diskussion der adsorbatinduzierten Verschiebungen mit der Pt(110)-1×2 Fläche. Auf dieser Fläche wurden die meisten Adsorbate untersucht. Die

Tab 7.4 Vergleich zwischen gemessenen und den nach Gleichung (7.4) vorhergesagten Werten der adsorbatinduzierten Verschiebungen $\Delta_{s,ad}$ für diverse Adsorbate auf Pt(110)-1×2. Alle Angaben in eV.

Adsorbate	$\Delta_{s,ad}$(Pt)	$\sigma[E_{ad}(Au)-E_{ad}(Pt)]$	σ	E_{ad}(Au)	E_{ad}(Pt)
K ($\theta_K<0.15$)	-0.02	0	0.17	ε [a]	ε [a]
O_2	-0.15	-0.17	0.45 [b]	0 [c]	0.38 [d]
H	-0.18	-0.17	0.8 [e]	0.52 [f]	0.73 [g]
CO auf den Facetten	-0.8	-0.69	0.5	0 [h]	1.38 [i]
CO auf den Reihen	-1.26	-1.19	1	0.35 [j]	1.54 [k]

[a]: Bestimmungen der Adsorptionswärmen von K auf Pt(110) oder Au(110) sind uns nicht bekannt. In Kapitel 5.2 wurde aber gezeigt, daß beide Werte näherungsweise gleich sind.
[b]: (Fre 86/2).
[c]: über eine Adsorption von molekularem Sauerstoff auf Au(110) wurde bisher nicht berichtet, weshalb wir annehmen, daß die Adsorptionswärme wahrscheinlich sehr niedrig ist (Sau 86).
[d]: Wert von Gland und Mitarb. (Gla 80) für Pt(111).
[e]: (Mel 76).
[f]: Wert von Sault und Mitarb. (Sau 86) für Au(110)-1×2.
[g]: Mittelwert aus verschiedenen Messungen (Nor 82, Net 75, Cab 77, Lu 74, Poe 81) für H auf Pt(100) und Pt(111). Die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen sind gering, d.h. alle liegen zwischen 0.67 und 0.82 eV.
[h]: wegen des geringen Bedeckungsgrades von CO auf Au(110) liegt vermutlich nur reihengebundenes CO vor.
[i]: Wert von Poelsoma und Mitarb. (Poe 84) für Pt(111), der für die Adsorption auf den Facetten sinnvoller ist als der Wert für die Pt(110) Fläche, der repräsentativ für die Reihenatome ist.
[j]: siehe Kapitel 5.1.
[k]: (Gdo 83).

Ergebnisse sind in den ersten beiden Spalten von Tab. 7.4 zusammengestellt. Durch Vergleich der Werte von $\Delta_{s,ad}$ sieht man unmittelbar, daß sie nicht mit einem einfachen Ladungsübertrag zwischen Substrat und Adsorbat erklärt werden können. Molekularer Sauerstoff hat eine wesentlich höhere Elektronegativität als CO oder H. Trotzdem ist $\Delta_{s,ad}$ für CO wesentlich stärker negativ als für O_2. Obwohl Kalium extrem elektropositiv ist, finden wir fast keinen Einfluß auf die $4f_{7/2}$ Bindungsenergie der Oberflächenatome. Eine Korrelation zwischen Ladungsübertrag und gemessenen Verschiebungen $\Delta_{s,ad}$ besteht also nicht.

In Kapitel 3.4 wurde ein Zusammenhang zwischen $\Delta_{s,ad}(Z)$ eines Adsorbats auf einem Substrat Z und den Adsorptionswärmen E_{ad} dieses Adsorbats auf den Substraten Z und (Z + 1) beschrieben (Gleichung (3.40)). Für den hier betrachteten Fall ist Z = Pt und (Z + 1) = Au:

$$\Delta_{s,ad}(Pt) = \sigma[E_{ad}(Au) - E_{ad}(Pt)] \tag{7.4}$$

Mit Ausnahme von K haben alle hier betrachteten Adsorbate auf Pt eine höhere Adsorptionswärme als auf Au. Nach Gleichung (7.4) ist $\Delta_{s,ad}$(Pt) deshalb immer negativ, d.h. der Oberflächenbeitrag der adsorbatbedeckten Pt Fläche ist gegenüber der

sauberen Fläche zu höheren Bindungsenergien verschoben, und man erwartet nach Gleichung (7.4) keine K-induzierte Verschiebung $\Delta_{s,ad}$. Tabelle 7.4 zeigt eine Gegenüberstellung zwischen gemessenen Werten von $\Delta_{s,ad}$ und der rechten Seite von Gleichung (7.4). Leider sind die Adsorptionswärmen auf Au(110) und Pt(110) nicht von allen hier betrachteten Adsorbaten bekannt. Stattdessen haben wir an manchen Stellen E_{ad} für andere Flächen desselben Metalls eingesetzt. Der Unterschied in E_{ad} für ein Adsorbat auf verschiedenen Flächen desselben Metalls ist wahrscheinlich kleiner als 20%. Eine weitere Unsicherheit ergibt sich aus den für σ angenommenen Werten, insbesondere falls sich σ für ein Adsorbat zwischen Pt und Au ändert. Für die K Adsorption haben wir $\sigma = 1/6$ angenommen, da jedes K Atom an 6 Oberflächenatome (plus 1 Atom im Tal) bindet (vgl. Kapitel 5.2). In diesem speziellen Fall ist der Wert für σ aber unerheblich, da sich die Adsorptionswärmen gegenseitig aufheben. Für H und O_2 haben wir Literaturwerte für die Sättigungsbedeckung mit 2/3 multipliziert, da diese Bedeckungen mit Bezug zur 1×1 Fläche angegeben wurden. Bei O_2 haben wir diesen Wert noch durch zwei dividiert, da die Bedeckung für O Atome und nicht für O_2 Moleküle angegeben wurde, das Molekül aber flach in den Gräben liegt (Pri 88/2). Für CO auf den Facetten ist $\sigma = 0.5$ und auf den Reihen ist $\sigma = 1$ (vgl. Kapitel 5.1). Berücksichtigt man nun, daß neben σ mit den Adsorptionswärmen noch zwei weitere Meßgrößen, deren Bestimmung nicht einfach ist, in Gleichung (7.4) einfließen, dann muß man das Maß an Übereinstimmung zwischen gemessenen und vorhergesagten Größen als erstaunlich hoch bezeichnen. Damit wird die Gültigkeit des Born-Haber-Zyklus, auf dem Gleichung (7.4) basiert, unterstrichen.

Als möglichen Grund für die fehlende Korrelation zwischen Ladungsübertrag und $\Delta_{s,ad}$ haben Apai und Mitarb. (Apa 83, vgl. Kapitel 3.4) vorgeschlagen, daß man den Charakter der umverteilten Ladung mit in die Überlegung einbeziehen muß. Nach den Vorstellungen dieser Autoren müßten alle hier betrachteten Adsorbate eine teilweise Entleerung des Pt Bandes bewirken, wobei Rehybridisierungseffekte eine erhebliche Rolle spielen. Legt man diese Spekulation zugrunde und vergleicht beispielsweise die geringe H- mit der erheblichen CO-induzierten Verschiebung $\Delta_{s,ad}$ bei der Adsorption auf Pt, dann kann man diesen Unterschied damit begründen, daß eine d-Bindung bei CO bedeutend (Bag 84) und bei H unbedeutend (Mel 76) ist, zumindest auf Ni. Es fällt aber schwer, eine Entleerung des Pt d-Bandes durch die Adsorption von K und der damit verbundenen erhöhten s-Ladung im Pt zu verstehen.

Um endgültig zu klären, ob die fehlende Korrelation zwischen Ladungsübertrag und $\Delta_{s,ad}$ auf die von Apai und Mitarb. vorgeschlagene Rehybridisierung oder auf Endzustandseffekte zurückzuführen ist, haben wir die Adsorption von CO auf den Pt benachbarten Metallen Ir und Au untersucht. Da die Adsorption von CO auf Ir(110) und Pt(110) ähnlich ist (vgl. Kapitel 5.1), auf Au(110) aber nur eine sehr schwache Chemisorption von CO zu finden war, liegt hier ein konkretes Beispiel für das Gedankenexperiment aus Kaptiel 3.4 vor. Dabei ist nun Ir = (Z-1), Pt = Z und Au = (Z + 1). Dieses Gedankenexperiment sagte aufgrund der zu erwartenden Endzustandseffekte einen gegenüber Ir + CO deutlich abgesenkten Wert von $\Delta_{s,ad}$ für Pt + CO voraus. Das von Apai und Mitarb. vorgeschlagene Modell zur Erklärung des stark negativen Wertes $\Delta_{s,ad}$ für Pt + CO verlangt dagegen, daß sich für Ir + CO ein etwa gleich großer Wert ergibt. Wir finden nach Adsorption von CO auf Ir(110)-1×2 einen Wert $\Delta_{s,ad} = -0.15$ eV im Gegensatz zu $\Delta_{s,ad} = -1.26$ eV für CO auf Pt(110)-1×2. Damit ist

eindeutig gezeigt, daß der erhebliche Betrag der CO-induzierten Verschiebung auf Pt(110)-1×2 nicht nur zum großen Teil, sondern fast ausschließlich durch Endzustandseffekte der Photoemission bewirkt wird. Mit der Adsorptionswärme $E_{ad}(Ir) = 1.6$ eV für CO auf Ir(110) (Tay 78) und dem entsprechenden Wert $E_{ad}(Pt) = 1.54$ eV für die Adsorption auf Pt(110) sagt Gleichung (3.40) die CO-induzierte Verschiebung $\Delta_{s,ad}(Ir) = -0.06$ eV voraus. Die auch hier recht gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $\Delta_{s,ad}(Ir) = -0.15 \pm 0.05$ eV ist darauf zurückzuführen, daß Gleichung (3.40) sowohl Anfangs- als auch Endzustandseffekte implizit enthält.

Eine Auswertung der CO-induzierten Verschiebung der $4f_{7/2}$ Bindungsenergie von Atomen der Au(110) Fläche ist nicht möglich, da wir für diesen Fall kein $\Delta_{s,ad}$ angeben können. Die einzige Aussage, die man aus den Au $4f_{7/2}$ Spektren nach Adsorption von CO gewinnen kann ist demnach, daß CO auf Au tatsächlich chemisorbiert (vgl. Kapitel 6.3).

Da Gleichung (3.40) sich als sehr nützlich bei der Vorhersage von $\Delta_{s,ad}$ erwiesen hat, kann man sie auch umgekehrt benutzen, um bei bekanntem $\Delta_{s,ad}$ Aussagen über die Adsorptionswärmen zu machen. Die CO Adsorption auf Pt(111) verursacht eine Verschiebung von $\Delta_{s,ad} = -1.01$ eV (Düc 86). Damit ist die Differenz in E_{ad} für CO auf Pt(110) und Pt(111) mit 0.18 eV um 0.07 eV höher als die Differenz zwischen $\Delta_{s,ad}$ dieser beiden Flächen. Aus Gleichung (3.40) folgt dann, daß die Adsorptionswärme von CO auf Au(110)-1×2 um etwa 0.07 eV höher ist als für CO auf Au(111). Dieser Wert liegt allerdings im Rahmen der Meßungenauigkeit der Größen, die zu seiner Bestimmung herangezogen wurden.

Leider konnten wir die Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung der sauberen Pt(110)-1×1 Fläche nicht bestimmen. Gleichung (3.37) erlaubt aber eine Abschätzung von $\Delta_{s,b} = -0.65$ eV für diese Fläche. Mit diesem Wert und der in Kapitel 6.1 angegebenen Verschiebung von -0.84 eV zwischen Oberflächen- und Volumenbeitrag der *p1g1* Struktur erhalten wir einen halb experimentellen Wert $\Delta_{s,ad} = -1.49$ eV der CO-induzierten Verschiebung für die Pt(110)-1×1 Fläche. Der Betrag dieser Verschiebung ist also größer als für die Pt(110)-1×2 Fläche, selbst wenn der abgeschätzte Wert von $\Delta_{s,b} = -0.65$ eV für die saubere 1×1 Fläche zu groß ist. Bildet man nun die Differenz von Gleichung (3.40) für beide Modifikationen der (110) Flächen, dann ergibt sich für die CO Adsorption:

$$E_{ad}(Pt-1\times 2) - E_{ad}(Pt-1\times 1) < E_{ad}(Au-1\times 2) - E_{ad}(Au-1\times 1) \qquad (7.5)$$

Falls die rechte Seite der Ungleichung (7.5) nicht verschwindet (für das Verschwinden spricht die sehr ähnlichen Adsorptionswärme von CO auf den Au(111) und Au(110)-1×2 Flächen), muß sie dasselbe Vorzeichen haben wie die linke Seite. Damit wird die linke Seite negativ und die Adsorptionswärme von CO auf der Pt(110)-1×1 Fläche ist größer als auf der 1×2 Modifikation. Dies ist der Grund dafür, daß die Rekonstruktion der Pt(110) Fläche durch die Adsorption von CO aufgehoben werden kann.

Während wir für alle anderen Adsorbate stets die gesättigten Flächen untersucht haben, wurden für K auf Au(110) und Pt(110) bedeckungsgradabhängige Messungen durchgeführt. Neben der Bestimmung von $\Delta_{s,ad}$ war dabei von Interesse, ob der K-induzierte Beitrag im $4f_{7/2}$ Spektrum des Substrats mit steigender Bedeckung langsam an Intensität gewinnt und der Beitrag von Oberflächenatomen, die noch keinen Einfluß des Adsorbats spüren (Bindungsenergie wie für die saubere Fläche), gleichzeitig immer weniger intensiv wird, oder, ob der Oberflächenbeitrag bei gleichbleibender Intensität kontinuierlich verschoben wird. Im ersten Fall wäre die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung lokal, während sich der zweite Fall für eine langreichweitige Wechselwirkung einstellen würde. Zwischen diesen beiden Grenzfällen ist eine dritte Möglichkeit denkbar, bei der die Wechselwirkung sich im wesentlichen auf unmittelbare Nachbarn jedes adsorbierten K Atoms an der Oberfläche beschränkt, diejenigen Substratatome der Oberfläche, die kein K Atom zum nächsten Nachbarn haben, aber dennoch leicht beeinflußt werden. In diesem Fall sollte im $4f_{7/2}$ Spektrum mit steigender K Bedeckung ein neuer Beitrag bei einer festen Bindungsenergie heranwachsen und gleichzeitig der für die saubere Fläche repräsentative Oberflächenbeitrag immer weniger intensiv werden *und* in Richtung auf den neuen verschoben werden.

In Kapitel 6.3 haben wir exemplarisch Messungen an Au(110) mit zwei verschiedenen K Bedeckungen θ_K vorgestellt. Aus dem Intensitätsverhältnis der in den Anpassungen gefundenen beiden Beiträge hatten wir dort geschlossen, daß ein Beitrag s2 bei gleicher 4f Bindungsenergie wie der der Volumenatome existiert. Dieser Beitrag s2 wurde der Emission aus solchen Oberflächenatomen zugeordnet, an die ein K Atom direkt bindet, während s1 von Oberflächenatomen herrührt, die kein K Atom zum nächsten Nachbarn haben. Unter der Annahme, daß die gesamte $4f_{7/2}$ Intensität sich immer aus demselben Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenintensität zusammensetzt, kann man I_{s2} aus I_{gesamt} und I_{s1} bestimmen. Abb. 7.4 zeigt das so bestimmte Intensitätsverhältnis I_{s2}/I_b zusammen mit I_{s1}/I_b und $\Delta_{s1,b}$ in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad θ_K. Da mit steigender K Bedeckung immer mehr Oberflächenatome ein K Atom zum nächsten Nachbarn bekommen, fällt I_{s1}/I_b fast linear und im gleichen Maß wächst I_{s2}/I_b bis bei einer Bedeckung von 0.25 bis 0.3 der Beitrag s1 schließlich vollständig verschwindet. Wegen der geringen Intensität von s1 bei diesen Bedeckungen ist die Anpassung einer Modellfunktion mit einer erheblichen Unsicherheit verbunden. Insbesondere der Betrag der Bindungsenergie ist deshalb mit einem großen Fehler behaftet. Die Verschiebung $\Delta_{s1,b}$ ist über den gesamten betrachteten Bereich von θ_K konstant gleich dem Wert $\Delta_{s,b}$ der sauberen Fläche. Falls man aus Abb. 7.4 überhaupt eine Abweichung von diesem Wert erkennen möchte, dann allenfalls zu größeren Beträgen von $\Delta_{s1,b}$. Der Beitrag s1 verschiebt also keinesfalls in Richtung auf den Beitrag s2, der ja dieselbe $4f_{7/2}$ Bindungsenergie aufweist wie die Volumenatome. Damit finden wir für die K Adsorption auf Au(110)-1×2 eindeutig den ersten der drei oben beschriebenen Fälle, der eine stark lokale Adsorbat-Substrat Wechselwirkung bedeutet.

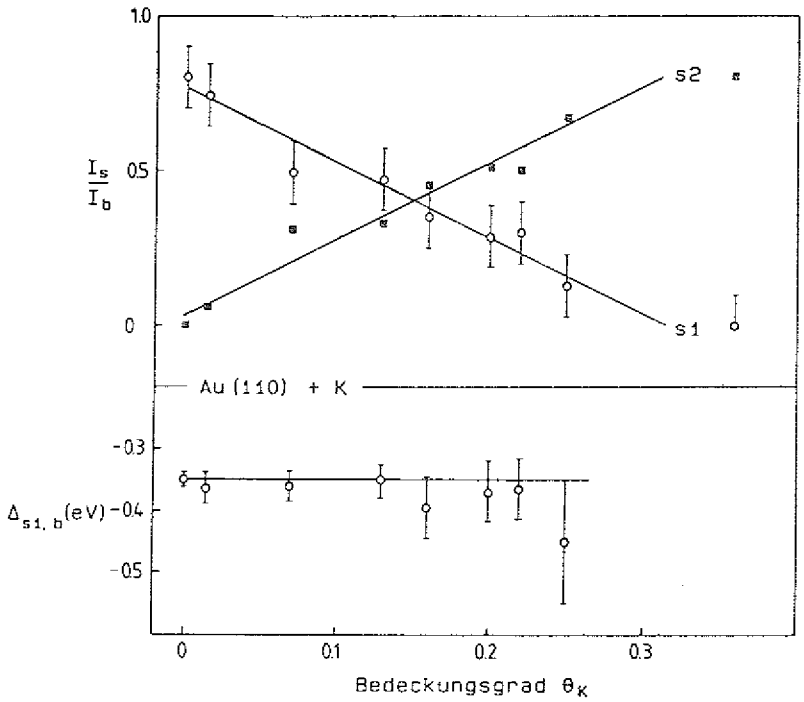


Abb. 7.4 Mit steigender K Bedeckung spüren immer weniger Au Atome bei gleichbleibender Verschiebung $\Delta_{s1,b}$ keinen Einfluß der K Adsorption (s1) und immer mehr Au Atome werden von der Adsorption beeinflußt (s2).

Man kann sich an dieser Stelle die Frage stellen, welche Bedeutung das Zusammenfallen der $4f_{7/2}$ Bindungsenergien von Oberflächen- und Volumenatomen nach der Adsorption von K hat. Für die gemessene $4f_{7/2}$ Bindungsenergie eines Au Atoms spielt es offensichtlich keine Rolle, ob es von 12 anderen Au Atomen umgeben ist, oder, ob ein Teil dieser Au Atome durch Kalium ersetzt wird. Da die äußere Valenzladung bei Au wie bei K s-artig ist, könnte man vermuten, daß die Au-K Bindung ähnlich zur Au-Au Bindung ist. Wir halten diese Interpretation aber für sehr-spekulativ. Ohne dieser möglichen Interpretation zu widersprechen, kann man vermuten, daß, analog zu den Adsorbaten auf Pt, Endzustandseffekte auch hier eine bedeutende Rolle spielen. Das Zusammenfallen von $E_{B,b}$ und $E_{B,K}$ ist demnach möglicherweise zufällig. Eine Überprüfung, ob die K-induzierte Verschiebung $\Delta_{s,ad} = -0.35$ eV auf Au(110) sich über Gleichung (3.40) mit einer Differenz von Adsorptionswärmen beschreiben läßt, konnte hier nicht vorgenommen werden, da Werte für E_{ad} von K auf Hg nicht vorliegen.

Anders als bei Au(110)+K finden wir für die K Adsorption auf Pt(110) für Bedeckungsgrade $\theta_K < 0.3$ stets nur einen Oberflächenbeitrag mit dem gleichen Intensitätsverhältnis wie bei der sauberen Fläche (Abb. 7.5). Die $4f_{7/2}$ Bindungsenergie der Oberflächenatome unterscheidet sich erst für eine Bedeckung $\theta_K > 0.25$ einigermaßen deutlich von $E_{B,s}$ der sauberen Oberfläche. Bei dieser Bedeckung findet evtl. eine Aufhebung der Rekonstruktion statt (vgl. Kapitel 5.2), liegt aber sicher schon K in der zweiten Lage vor. Die Adsorption von K in der zweiten Lage setzt schon für

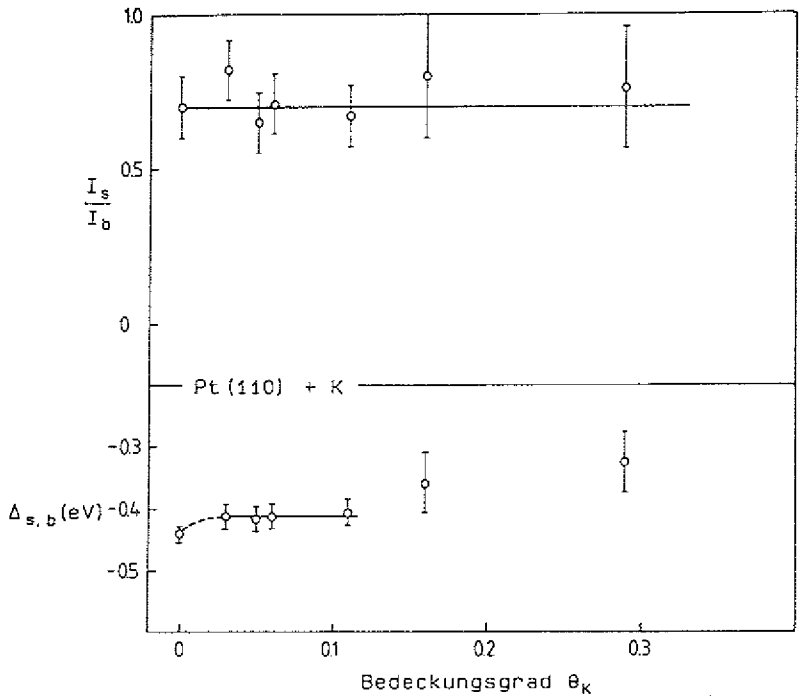


Abb. 7.5 *Mit steigender K Bedeckung bleibt das Intensitätsverhältnis I_s/I_b der Pt(110) Fläche konstant, während sich $\Delta_{s,b}$ nur wenig ändert.*

$\theta_K < 0.25$ ein, weshalb auch der Wert von $\Delta_{s,b}$ bei $\theta_K = 0.16$ in Abb. 7.5 nicht notwendigerweise repräsentativ für ausschließlich in den Gräben der Missing-Row Struktur adsorbiertes Kalium ist. Im Rahmen des angegebenen Fehlerbalkens liegt dieser Wert aber bei den, durch eine horizontale Linie verbundenen Punkten bei niedrigeren Bedeckungen. Unterhalb von $\theta_K = 0.15$ und evtl. sogar unterhalb von $\theta_K = 0.25$ finden wir also eine konstante $4f_{7/2}$ Bindungsenergie der Pt Oberflächenatome. Da diese Bindungsenergie sich von der der sauberen Fläche jedoch nur um $\Delta_{s,ad} = -0.02$ eV unterscheidet, ist die Frage nach lang- oder kurzreichweitiger Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat für K auf Pt(110)-1×2 aus unseren Messungen nicht zu beantworten.

Neben den $4f_{7/2}$ Spektren haben wir K 3p Spektren für verschiedene Bedeckungen von K auf Au(110) und Pt(110) aufgenommen, um außer dem Einfluß des Adsorbats auf das Substrat auch den Einfluß des Substrats auf das Adsorbat zu untersuchen. Das K 3p Niveau ist ein Rumpfniveau und jede Verschiebung seiner Bindungsenergie ist vergleichbar mit entsprechenden Verschiebungen eines anderen Rumpfniveaus, etwa des K 2p Niveaus (vgl. Kapitel 3.). So unterscheiden sich die K 2p und K 3p Bindungsenergien für eine Monolage von K auf Pt(110) von den entsprechenden Bindungsenergien für massives Kalium um jeweils etwa 1 eV (Pir 82, 85, Pet 77). Während des Wachsens der ersten Monolage von K auf einem Übergangsmetall hat man für verschiedene Substrate bisher eine kontinuierliche Verschiebung der K 2p Niveaus zu niedrigeren Bindungsenergien beobachtet (Bro 79, Wei 84, Pir 85, 88). Weimer und Umbach (Wei 84) erklären diese Verschiebung mit einem verringerten Ladungstransfer von K zum Substrat infolge der anwachsenden Abstoßung der negativen Ladung in der Oberfläche. Brodén und Bonzel (Bro 79) haben vermutet, daß darüber hinaus zwei weitere Anfangszustandseffekte wesentlich sind, die der Absenkung der K 2p Bindungsenergie entgegenwirken. Demnach wirkt sich erstens die mit zunehmendem θ_K wachsende Zahl positiv geladener K Atome attraktiv auf die

Rumpfelektronen aus. Zweitens bewirkt der abnehmende Ladungsübertrag eine schwächere Repulsion zwischen den adsorbierten K Atomen und damit eine weitere Erhöhung der elektronischen Bindungsenergie. Diese Punkte kann man zusammenfassend auch so verstehen, daß bei sehr niedrigen Bedeckungen einzelne K Atome als Ionen vorliegen, während die K Schicht für eine Monolage schon deutlich metallischen Charakter hat. Keiner der oben aufgeführten Punkte berücksichtigt Endzustandseffekte.

In Abb. 7.6 sind die K 3p Bindungsenergien und die Asymmetrieparameter α_L, die sich aus Anpassungen von Modellfunktionen ergaben, für K auf Au(110) und Pt(110) als Funktion der Bedeckung aufgetragen. Bei der Adsorption von K auf Au(110) finden wir das oben beschriebene Verhalten des mit steigendem θ_K stetigen Abfalls der K 3p Bindungsenergie. Demgegenüber ist die K 3p Bindungsenergie für K auf Pt(110) nahezu konstant und zeigt nur für Bedeckungen $\theta_K < 0.1$ einen schwachen Abfall. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich und läßt sich ohne Berücksichtigung von Endzustandseffekten nicht mit einem verringerten Ladungstransfer bei höheren Bedeckungen in Einklang bringen. Betrachtet man die K 3p Bindungsenergien bei $\theta_K = 0.1$, so ist ohne Berücksichtigung von Endzustandseffekten nicht zu verstehen, warum der Wert bei Au + K etwa 0.8 eV höher ist als bei Pt + K. Diese Differenz würde nach der Erklärung von Weimer und Umbach bedeuten, daß Au bei gleicher Geometrie wesentlich mehr Ladung aufnehmen kann als Pt, was nur schwer vorstellbar ist. Interessanterweise unterscheiden sich die Asymmetrieparameter α_L des K 3p Peaks für K auf Au und K auf Pt bei $\theta_K = 0.1$ ebenfalls erheblich. Die Asymmetriefunktion $E^{\alpha_L - 1}$ beschreibt den metallischen Abschirmprozeß (vgl. Kapitel 4.3) und α_L wird somit unmittelbar von Endzustandseffekten bestimmt. Bei höheren Bedeckungen nähern sich sowohl die Asymmetrieparameter als auch die K 3p Bindungsenergien für K auf Au(110) und Pt(110) einander. Wir vermuten deshalb, daß ein Zusammenhang zwischen α_L, Endzustandseffekten und K 3p Bindungsenergie besteht, den wir im folgenden erläutern möchten.

Im Grenzfall verschwindender K Bedeckung liegt ein einzelnes K Atom ionisch an der Oberfläche vor. Am Ort dieses Ions existiert keine metallische Zustandsdichte und ein aus diesem Ion emittiertes Photoelektron hat nur eine geringe Wahrscheinlichkeit, an metallischen Valenzelektronen zu streuen. Entsprechend ist $\alpha_L = 0$. Wegen der hohen Zustandsdichte am Fermi-Niveau bei Pt kann das Rumpfloch im Kaliumion besser abgeschirmt werden als bei K auf Au und die K 3p Bindungsenergie ist kleiner. Bei höheren Bedeckungen ($\theta_K = 0.1$) ist die Ionizität des adsorbierten Kaliums geringer. Der mittlere Abstand zweier K Atome beträgt dann etwa 7Å und es liegt noch keine metallische K-K Wechselwirkung vor. Die Kalium-Substrat Wechselwirkung hat aber schon teilweise metallischen Charakter und das K 3p Photoelektron kann an den Valenzbandelektronen des Substrats streuen. Für diesen Fall entspricht der Asymmetrieparameter des K 3p Peaks den Werten für α_L des jeweiligen Substrats. Da α_L(Pt) mit 0.19 wesentlich größer als α_L(Au) = 0.5 ist, steigt der Asymmetrieparameter des K 3p Peaks zwischen $\theta_K = 0$ und $\theta_K = 0.1$ für K auf Pt steil und für K auf Au nur schwach. Das Rumpfloch wird wieder durch ein Valenzelektron des Substrats abgeschirmt, da das nächste K Atom zu weit entfernt ist. Deshalb ist auch für $\theta_K = 0.1$ die Abschirmung auf Pt besser als auf Au und die K 3p Bindungsenergie kleiner. Bei $\theta_K = 0.3$ stoßen die K Atome aneinander und es ergibt sich eine

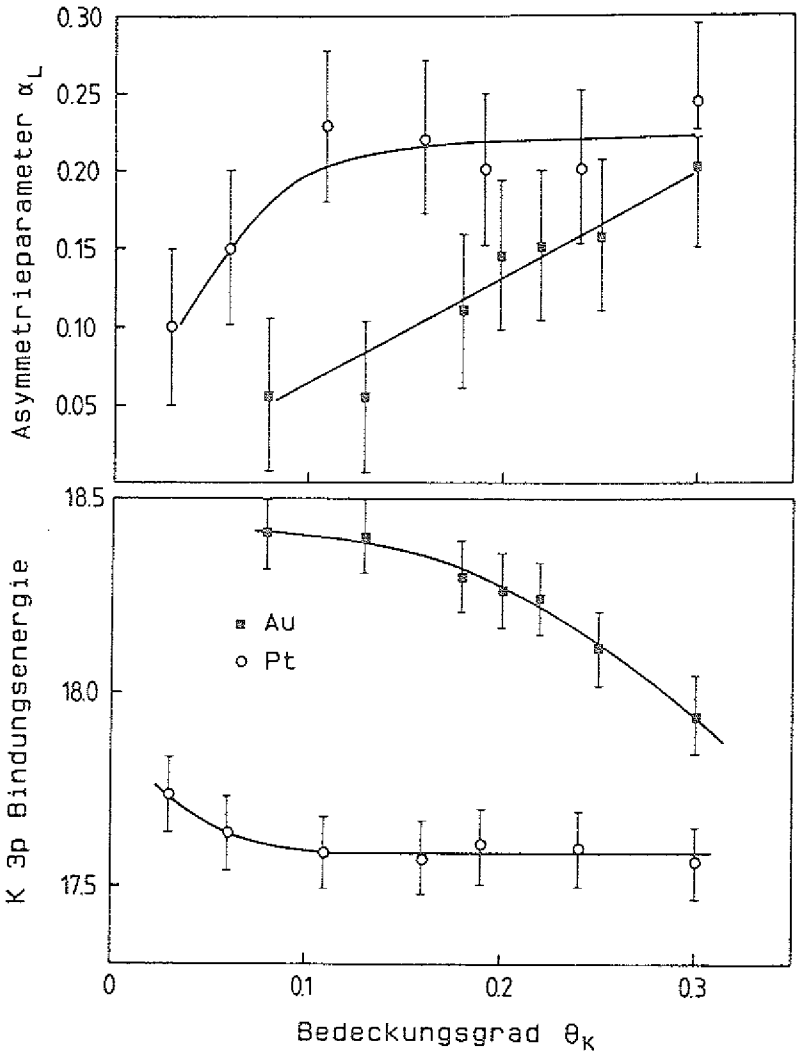


Abb. 7.6 Verlauf der K 3p Bindungsenergie und des Asymmetrieparameters α_L aus der Anpassung von Modellfunktionen mit θ_K für K Adsorption auf Au(110) und Pt(110).

metallische K-K Bindung. Die Asymmetrieparameter haben jetzt den Betrag wie bei massivem Kalium (Cit 77). Das K 3p Rumpfloch kann jetzt auch durch Valenzelektronen des Kaliums abgeschirmt werden und die K 3p Bindungsenergien auf Au und Pt werden ähnlich.

Wir haben bei unserem Vorschlag zur Erklärung der Unterschiede in α_L und den K 3p Bindungsenergien zwischen einer Adsorption von K auf Au(110) und Pt(110) Anfangszustandseffekte außer acht gelassen. Diese müssen aber insbesondere zum Verständnis der absoluten Werte der K 3p Bindungsenergien berücksichtigt werden. Den prinzipiellen Zusammenhang der Kurven aus Abb. 7.6 konnten wir aber unter Berücksichtigung des von Brodén und Bonzel vorgeschlagenen Übergangs von ionischem zu metallischem Kalium mit Endzustandseffekten beschreiben.

Als letzter Punkt verbleibt hier noch zu klären, ob auch für die gemessene K 3p Bindungsenergie über einen Born-Haber Zyklus ein Zusammenhang zu Adsorptionswärmen besteht. Zur Unterscheidung von den $4f_{7/2}$ Bindungsenergien wollen wir die K 3p Bindungsenergien hier E_{K3p}(Au), E_{K3p}(Pt) und E_{K3p}(gas) nennen, je nachdem, ob es sich um Adsorption auf Au(110), Pt(110) oder um K in der Gasphase handelt. Bei den Adsorptionswärmen E_{ad} geben wir in Klammern an, um welches Substrat

und Adsorbat es sich handelt. Analog zu den Substratniveaus kann man auch für die Adsorbatniveaus einen Born-Haber Zyklus aufstellen. Für Bedeckungen, bei denen das Rumpfloch zwar abgeschirmt wird, aber noch keine wesentliche Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung vorliegt ($\theta_K = 0.1$), kann man dann schreiben:

$$E_{K3p}(gas) - E_{K3p}(Pt) = E_{ad}(Pt + Ca) - E_{ad}(Pt + K) \tag{7.6}$$

und entsprechend

$$E_{K3p}(gas) - E_{K3p}(Au) = E_{ad}(Au + Ca) - E_{ad}(Au + K) \tag{7.7}$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen und Einsetzen nach Gleichung (7.4) findet man:

$$E_{K3p}(Au) - E_{K3p}(Pt) = \frac{1}{\sigma} \cdot \Delta_{s,ad}(Pt) + E_{ad}(Pt + Ca) - E_{ad}(Au + Ca) \tag{7.8}$$

Mit $\sigma = 0.17$, $\Delta_{s,ad}(Pt) = -0.02$ eV und $E_{K3p}(Au) - E_{K3p}(Pt) = 0.8$ eV für $\theta_K = 0.1$ ergibt sich eine um 0.92 eV höhere Adsorptionswärme von Ca auf Pt(110) gegenüber Ca auf Au(110), in Übereinstimmung mit Miedema und Dorleijn (Mie 80), die einen nicht flächenspezifischen, semiempirischen Wert von 0.98 eV für diese Differenz angeben.

Die beiden wesentlichen Punkte dieses Kapitels über adsorbatinduzierte Verschiebungen waren, daß es keine Korrelation zwischen Ladungsübertrag und $\Delta_{s,ad}$ gibt, mit Hilfe eines Born-Haber Zyklus vorhergesagte Werte für $\Delta_{s,ad}$ aber immer sehr treffend waren. Am Beispiel der CO Adsorption auf Ir, Pt und Au haben wir gezeigt, daß die fehlende Korrelation zum Ladungsübertrag auf Endzustandseffekte zurückzuführen ist. Wie aus Kapitel 3.4 zu ersehen ist, sind Endzustandseffekte immer dann bedeutend, wenn der Endzustand sich chemisch vom Anfangszustand unterscheidet. Der Born-Haber Zyklus ist so erfolgreich, weil er diese chemische Änderung berücksichtigt, ja sogar darauf basiert. Anhand der CO Adsorption auf Pt möchten wir dies nochmals verdeutlichen.

In einem Gedankenexperiment unterteilen wir den Photoemissionsprozeß in verschiedene Schritte, die in einem echten Experiment natürlich parallel ablaufen. Wir beginnen mit einem auf einer Pt Fläche adsorbierten CO Molekül und entfernen ein $4f_{7/2}$ Elektron aus dem Pt Atom, an das das Molekül bindet. Alle Orbitale mögen eingefroren sein. Als nächstes erlauben wir den d-Elektronen des Platins zu relaxieren, um das Rumpfloch abzuschirmen. Dabei wird das Pt Atom mit dem Rumpfloch durch ein zusätzliches Valenzelektron Au-ähnlich. Bis hierhin ist die Energiebilanz dieselbe, wie bei der sauberen Fläche. Jetzt berücksichtigen wir die Anwesenheit des Adsorbats und erlauben auch die Relaxation der CO-Metall Orbitale, um zum vollständig relaxierten Endzustand zu gelangen. Das Molekül "sieht" ein Au Atom und die vorher starke Bindung wird sehr schwach. Dies führt zu einer beträchtlichen Ladungsumverteilung und Änderung der Gesamtenergie des Systems Substrat + Adsorbat und somit zu einer Änderung der kinetischen Energie des Photoelektrons.

Es gibt eine interessante Parallele zwischen Born-Haber Zyklus und Photoemission. Bei beiden ist eine *Differenz* von Energien wesentlich und die absoluten Werte sind ohne Bedeutung. Bei der Photoemission ist das die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand. Für den Born-Haber Zyklus wird die Differenz zweier Adsorptionswärmen betrachtet. Die Änderung im Valenzband bei einem Wechsel von Pt+CO zu Au+CO (Born-Haber Zyklus) oder äquivalent von Pt+CO zu rumpfionisiertem Pt+CO (Photoemission) ist sowohl entscheidend für die Änderung der Adsorptionswärme zwischen Pt und Au als auch für die CO-induzierte Verschiebung $\Delta_{s,ad}$. Für beide Differenzen ist derselbe physikalische Grund verantwortlich, was die sehr erfolgreiche Anwendung von Gleichung (3.40) erklärt.

8. Zusammenfassung

In einer systematischen Untersuchung haben wir Photoemissionsspektren der $4f_{7/2}$ Niveaus von Ir, Pt und Au(110) Flächen unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Die Benutzung von Synchrotron- oder Y Mζ-Strahlung gewährleistete dabei eine hohe Oberflächenempfindlichkeit, so daß die gemessenen $4f_{7/2}$ Spektren durch Anpassung von geeigneten Modellfunktionen in Oberflächen- und Volumenbeiträge zerlegt werden konnten. Damit war es möglich, Rumpfniveaubindungsenergieverschiebungen zwischen Atomen der Oberfläche und des Volumens zu bestimmen.

Für die sauberen (110)-1×2 Flächen aller drei hier untersuchten Metalle wurde ein einzelner Oberflächenbeitrag in den $4f_{7/2}$ Spektren gefunden. Demnach haben die Reihen- und Facettenatome der Missing-Row Struktur eine einheitliche Zustandsdichte und man kann nicht zwischen unterschiedlich koordinierten Oberflächenatomen unterscheiden. Richtung und Betrag der $4f_{7/2}$ Verschiebung zwischen Oberflächen- und Volumenatomen der reinen (110)-1×2 Flächen wurden mit einer einfachen Abschätzung, die sich aus der Näherung vom stark gebundenen Elektron ergibt, verglichen. Für Ir und Au stellte sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Abschätzung heraus, wenn die geometrische Relaxation der Oberfläche in der Abschätzung berücksichtigt wurde. Für Pt war die Abschätzung ohne Berücksichtigung der Relaxation erfolgreicher.

Bei temperaturabhängigen Messungen an den sauberen Au(110) und Pt(110) Flächen ergaben sich deutliche Änderungen in den $4f_{7/2}$ Spektren. Die Rumpfniveaubindungsenergie der Volumenatome fiel mit steigender Temperatur linear, was unter Zuhilfenahme der oben erwähnten Abschätzung, mit der temperaturabhängigen Änderung des Gitterabstandes erklärt werden konnte. Die Verschiebung zwischen Oberflächen- und Volumenbeiträgen in den $4f_{7/2}$ Spektren änderte sich ebenfalls mit der Temperatur. Diese Änderung vollzog sich aber nicht über den gesamten gemessenen Temperaturbereich, sondern war jeweils auf ein engeres Intervall der Breite 200-250 Grad begrenzt. Daraus konnten wir auf eine strukturelle Änderung der Oberflächen, nämlich einen Ordnungs-Unordnungsübergang, schließen. Die Übergangstemperaturen können wir zu $T_c = 620 \pm 50$ K für Au(110) und $T_c = 940 \pm 50$ K für Pt(110) angeben. Das gemessene Intensitätsverhältnis von Oberflächen- zu Volumenbeiträgen, das sich im Bereich der Übergangstemperaturen ändert, läßt sich durch eine erhebliche attraktive Wechselwirkung entlang der $[\bar{1}10]$ Richtung für die ungeordnete Phase erklären.

Auf strukturelle Änderungen der Ir und Pt(110) Flächen konnte aus den $4f_{7/2}$ Spektren auch nach Kühlen dieser Kristalle in einer CO Atmosphäre geschlossen werden. Die beobachtete Abnahme des Intensitätsverhältnisses von Oberflächen- zu Volumenan-

teilen in diesen Spektren im Vergleich zu den sauberen (110)-1×2 Flächen läßt sich mit einer Aufhebung der 1×2 Rekonstruktion und der damit verbundenen Verringerung der Anzahl von Oberflächenatomen erklären. Für den speziellen Fall von CO auf der Pt(110)-1×1 Fläche konnte aus der Existenz eines zweiten Oberflächenbeitrags darauf geschlossen werden, daß auch Pt Atome, die nicht direkt an ein CO Molekül binden, von der CO Adsorption beeinflußt werden. Bei der Adsorption von H und O_2 auf Pt(110)-1×2 trat neben den Oberflächen- und Volumenbeiträgen noch ein dritter Beitrag in den $4f_{7/2}$ Spektren auf, der von den volumenartigen Atomen im Tal der Missing-Row Struktur herrührt, da auch diese Substratatome unmittelbar an der Bindung zu diesen Adsorbaten beteiligt sind. Lediglich für die CO Adsorption auf der Pt(110)-1×2 Fläche wurde die Uniformität des Oberflächenbeitrags aufgehoben. In diesem Fall fanden wir für Reihen- und Facettenatome getrennte Beiträge im $4f_{7/2}$ Spektrum, da die lokale CO-Pt Stöchiometrie für die Facettenatome nur halb so groß ist wie für die Reihenatome. Aus dem, mit steigender K Bedeckung auf Au(110) langsamen Anwachsen eines neuen Beitrags auf Kosten der Intensität des alten Beitrags der sauberen Oberfläche konnte auf eine lokale K-Au Wechselwirkung geschlossen werden.

Alle betrachteten Adsorbate (CO, O_2, H und K auf Pt, K und CO auf Au sowie CO auf Ir) haben eine Erhöhung der $4f_{7/2}$ Bindungsenergie der Oberflächenatome im Vergleich zur sauberen Oberfläche bewirkt. Diese adsorbatinduzierten Verschiebungen ließen sich aber weder betrags- noch richtungsmäßig mit dem Ladungsübertrag zwischen Adsorbat und Substrat korrelieren. Es wurde gezeigt, daß diese fehlende Korrelation auf Endzustandseffekte der Photoemission zurückgeführt werden kann. Der Grund für diese Endzustandseffekte liegt darin, daß die chemische Bindung des Adsorbats an das Substrat im Endzustand der Photoemission anders ist als im Anfangszustand. Hingegen korrelieren alle adsorbatinduzierten Verschiebungen über einen Born-Haber-Zyklus mit Differenzen gemessener Adsorptionswärmen.

Die Y Mζ-Strahlung erwies sich auch bei der Spektroskopie von Adsorbatorbitalen mit Bindungsenergien von weniger als 20 eV als sehr nützlich und stellt somit eine Alternative zur He I-Strahlung dar. So konnte ein Zusammenhang zwischen Rumpfniveaubindungsenergieverschiebung und Ladungsübertrag auch für die Photoemission aus dem K 3p Niveau nach Adsorption von K auf Pt und Au(110) ausgeschlossen werden. Die Bindungsenergie dieses Adsorbatniveaus wird ebenfalls in erheblichem Maße durch Endzustandseffekte bestimmt. Die 4σ, 5σ und 1π Orbitale von CO konnten nach CO Adsorption auf Ir und Pt(110) separiert und identifiziert werden. Sowohl aus der Spektroskopie dieser Orbitale als auch aus der Messung der Au $4f_{7/2}$ Niveaus konnte geschlossen werden, daß CO auf Au(110)-1×2 bei T = 120 K chemisorbiert.

9. Literaturverzeichnis

All 78 G. Allan, in *Handbook of Surfaces and Interfaces*, Dobrzynski, Herausgeber (Garland STPM, N.Y. 1978).

And 81 W Andreoni and C.M. Varma, Phys. Rev. B 23 (1981) 437.

Apa 82 G. Apai, R.C. Baetzold, E. Shustorovich and R. Jaeger, Surface Sci. 116 (1982) L191.

Apa 83 G. Apai, R.C. Baetzold, P.J. Jupiter, A.J. Viescas and I. Lindau, Surface Sci. 134 (1983) 122.

Bae 82 R.C. Baetzold, G. Apai, E. Shustorovich and R. Jaeger, Phys. Rev. B 26 (1982) 4022.

Bag 84 P.S. Bagus, C.J. Nelin and C.W. Bauschlicher, Jr., J. Vac. Sci. Technol. A 2 (1984) 905.

Bar 82 S.R. Bare, K.Griffiths, P. Hofmann, D.A. King, G.L. Nyberg and N.V. Richardson, Surface Sci. 120 (1982) 367.

Bar 84 S.R. Bare, P. Hofman and D.A. King, Surface Sci. 144 (1984) 347.

Beh 87 R.J. Behm, D.K. Flynn, K.D. Jamison, G. Ertl and P.A. Thiel, Phys. Rev. B 36 (1987) 9267.

Bin 83 G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Surface Sci. 131 (1983) L379.

Bin 84 G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Stoll, Surface Sci. 144 (1984) 321.

Bon 72 H.P. Bonzel and R. Ku, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 663.

Bon 87 H.P. Bonzel and K. Dückers, Surface Sci. 184 (1987) 425.

Bon 88/1 H.P. Bonzel, Surface Sci. Rep. 8 (1988) 43.

Bon 88/2 H.P. Bonzel and K. Dückers, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces, Vol. VII* (Springer Verlag, im Druck).

Bro 79 G. Brodén and H.P. Bonzel, Surface Sci. 84 (1979) 106.

Bro 85 H.-J. Brocksch and K.H. Bennemann, Surface Sci. 161 (1985) 321.

Cab 77 R.W. McCabe and L.D. Schmidt, Surface Sci. 65 (1977) 189.

Cam 85/1 J.C. Campuzano, A.M. Lahee and G. Jennings, Surface Sci. 152/153 (1985) 68.

Cam 85/2 J.C. Campuzano, M.S. Foster, G. Jennings, R.F. Willis and W. Unertl, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2684.

Cam 85/3 J.C. Campuzano, G. Jennings and R.F. Willis, Surface Sci. 162 (1985) 484.

Car 75 J.J. McCarroll, Surface Sci. 53 (1975) 297.

Cas 85 A. Cassuto und Mitarb. in (Spa 85) als nicht veröffentlicht zitiert.

Cha 86 C.-M. Chan and M.A. van Hove, Surface Sci. 171 (1986) 226.

Chr 73 K. Christmann and G. Ertl, Z. Naturforsch. 28 a (1973) 1144.

Cit 77 P.H. Citrin, G.K. Wertheim und Y. Baer, Phys. Rev B 16 (1977) 4256.

Cit 78 P.H. Citrin, G.K. Wertheim und Y. Baer, Phys. Rev Lett. 41 (1978) 1425.

Cit 83/1 P.H. Citrin, G.K. Wertheim and Y. Baer, Phys. Rev. B 27 (1983) 3160.

Cit 83/2 P.H. Citrin and G.K. Wertheim, Phys. Rev. B 27 (1983) 3176.

Cop 86 M. Copel and T. Gustafsson, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 723.

Cop 88 M. Copel, P. Fenter and T. Gustafsson, *The Reconstruction and Relaxation of Ir(110) and Au(110) Surfaces*, im Druck.

Dav 76 J.W. Davenport, Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 945.

Dav 78 J.W. Davenport, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 433.

Daw 87 M.S. Daw and S.M. Foiles, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2756.

Der 87 H. Derks, J. Möller and W. Heiland, Surface Sci. 188 (1987) L685.

Des 75 M.C. Desjonquères and F. Cyrot-Lackmann, Le Journal de Physique 36, (1975) L-45.

Des 80 M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, Y. Lassailly, C. Guillot, Solid State Commun. 34 (1980) 807.

Don 70 S. Doniach and M. Sunjic, J. Phys. C 3 (1970) 285.

Duc 79 Tran Minh Duc, C. Guillot, Y. Lassaily, J. Lecante, Y. Jugnet and J.C. Vedrine, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 789.

Düc 86 K. Dückers, H.P. Bonzel and D.A. Wesner, Surface Sci. 166 (1986) 141.

Fad 68 C.S. Fadley, S.B.M. Hagström, M.P. Klein and D.A. Shirley, J. Chem. Phys. 48 (1968) 3779.

Fed 67 D.G. Fedak and N.A. Gjostein, Acta Met. 15 (1967) 827.

Fei 79 P.J. Feibelman, J.A. Appelbaum and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 20 (1979) 1433.

Fer 82 S. Ferrer and H.P. Bonzel, Surface Sci. 119 (1982) 234.

Fer 88 P. Fery, W. Moritz and D. Wolf, *A LEED Structure Determination of the (1×2) and (1×3) Reconstruction of Pt(110)*, im Druck.

Foi 87 S.M. Foiles, Surface Sci. 191 (1987) L779.

Fre 86/1 N. Freyer, M. Kiskinova, G. Pirug and H.P. Bonzel, Appl Phys. A 39 (1986) 209.

Fre 86/2 N. Freyer, M. Kiskinova, G. Pirug and H.P. Bonzel, Surface Sci. 166 (1986) 206.

Fri 69 J Friedel, in *The Physics of Metals*, J.M. Ziman, Herausgeber (Cambridge University Press, London 1969) 340.

Gar 82 E.L. Garfunkel and G.A. Somorjai, Surface Sci. 115 (1982) 441.

Gdo 83 G.E. Gdowski, J.A. Fair and R.J. Madix, Surface Sci. 127 (1983) 541.

Gla 80 J.L. Gland, B.A. Sexton and G.B. Fisher, Surface Sci. 95 (1980) 587.

Goi 86 A. Goldmann, Surface Sci. 178 (1986) 210.

Gui 85 C. Guillot, D. Chauveau, P. Roubin, L. Lecante and M.C. Desjonquères, Surface Sci. 162 (1985) 46.

Hay 72 R. Haydock, V. Heine and M.J. Kelly, J. Phys. C 5 (1972) 2845.

Hei 81 P. Heimann, J.F. van der Veen and D.E. Eastman, Solid State Commun. 38 (1981) 595.

Him 84 F.J. Himpsel, J.F. Morar, F.R. McFeely, R.A. Pollak and G. Hollinger, Phys. Rev. B 30 (1984) 7236.

Ho 87 K.-M. Ho and K.P. Bohnen, Europhys. Lett. 4 (1987) 345.

Hof 82 P. Hofman, S.R. Bare, N.V. Richardson and D.A. King, Solid State Commun. 42 (1982) 645.

Hol 67 J.E. Holliday, in *Handbook of X-Rays*, E.F. Kaelbe, Herausgeber (McGraw Hill, N.Y., 1967) 38-1.

Hov 81 M.A. van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartos and G.A. Somorjai, Surface Sci. 103 (1981) 218.

Hüf 74 S. Hüfner and G.K. Wertheim, Phys. Rev. B 11 (1974) 678.

Iba 81 H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y., 1981) 118.

Iba 85 H. Ibach, in *Dynamical Phenomena at Surfaces, Interfaces and Superlattices*, F. Nizzoli, K.H. Rieder and R.F. Willis, Herausgeber (Springer Verlag, Berlin, 1985) 109, und Ref. darin.

Jac 82 T.E. Jackman, J.A. Davies, D.P. Jackson, W.N. Unertl and P.R. Norton, Surface Sci. 120 (1982) 389.

Jac 88 K.W. Jacobsen and J.K. Nørskov, *Theory of alkali-induced reconstruction of fcc(110) surfaces*, im Druck.

Jug 87 Y. Jugnet, N.S. Prakash, Tran Minh Duc, H.C. Poon, G. Grenet and J.B. Pendry, Surface Sci. 189/190 (1987) 782.

Joh 80 B. Johansson and N. Mårtensson, Phys. Rev. B 21 (1980) 4427.

Kel 85 G.L. Kellogg, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2168.

Kir 87 J. Kirschner, Appl. Phys. A 44 (1987) 3.

Kra 84 S. Krause, C. Mariani, K.C. Prince and K. Horn, Surface Sci. 138 (1984) 305.

Lan 82 E. Lang, Dissertation, Erlangen (1982).

Lan 83 E. Lang, K. Müller, K. Heinz, M.A. van Hove, R.J. Koestner and G.A. Somorjai, Surface Sci. 127 (1983) 347.

Lu 74 K.E. Lu and R.R. Rye, Surface Sci. 45 (1974) 677.

Mar 63 D.W. Marquardt, J. Soc. Indust. Appl. Math. 11 (1963) 431.

Mar 82 C. Mariani, H.-U. Middelmann, M. Iwan and K. Horn, Chem. Phys. Lett. 93 (1982) 308.

Mel 76 C.F. Melius, J.W. Moskowitz, A.P. Mortola, M.B. Baillie and M.A. Ratner, Surface Sci. 59 (1976) 279.

Mes 82 R.P. Messmer, S.H. Lamson and D.R. Salahub, Phys Rev. B 25 (1982) 3576.

Mie 80 A.R. Miedema and J.W.F. Dorleijn, Surface Sci. 95 (1980) 447.

Möl 86 J. Möller, K.J. Snowdon, W. Heiland and H. Niehus, Surface Sci. 178 (1986) 475.

Mön 86 W. Mönch, Solid State Commun. 58 (1986) 215.

Mor 79 W. Moritz and D. Wolf, Surface Sci. 88 (1979) L29.

Mor 85 W. Moritz and D. Wolf, Surface Sci. 163 (1985) L655.

Net 75 F.P. Netzer and G. Kneringer, Surface Sci. 51 (1975) 526.

Nie 78 B.E. Nieuwenhuys and G.A. Somorjai, Surface Sci. 72 (1978) 8.

Nil 76 R. Nilsson, R. Nyholm, A. Berndtsson, J. Hedman and C. Nordling, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 9 (1976) 337.

Nil 85 A. Nilsson, N. Mårtensson, J. Hedman, B. Eriksson, R. Bergman and U. Gelius, Surface Sci. 162 (1985) 51.

Nor 78 P.R. Norton, R.L. Tapping and J.W. Goodale, Surface Sci. 72 (1978) 33.

Nor 79 P.R. Norton, J.A. Davies, D.P. Jackson and N. Matsunami, Surface Sci. 85 (1979) 269.

Nor 82 P.R. Norton, J.A. Davies and T.E. Jackman, Surface Sci. 121 (1982) 103.

Nyh 84 R. Nyholm and J. Schmidt-May, J. Phys. C 17 (1984) L113.

Okw 87 Y. Okwamoto and K.H. Bennemann, Surface Sci. 179 (1987) 231.

Out 87 D.A. Outka and R.J. Madix, Surface Sci. 179 (1987) 351.

Pet 77 L.-G. Petersson and S.-E. Karlsson, Physica Scripta. 16 (1977) 425.

Pir 82 G. Pirug, H.P. Bonzel and G. Brodén, Surface Sci. 122 (1982) 1.

Pir 85 G. Pirug, A. Winkler and H.P. Bonzel, Surface Sci. 163 (1985) 153.

Pir 88 G. Pirug and H.P. Bonzel, Surface Sci. 194 (1988) 159.

Plu 78 E.W. Plummer, W.R. Salaneck and J.S. Miller, Phys. Rev. B 18 (1978) 1673.

Poe 81 B. Poelsema, G. Mechtersheimer and G. Comsa, Surface Sci. 111 (1981) 519.

Poe 84 B. Poelsema, R.L. Palmer and G. Comsa, Surface Sci. 136 (1984) 1.

Pri 88/1 K.C. Prince, in *Proceedings of the IVth International Symposium on Surface Physics, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Herausgeber (1988), im Druck.

Pri 88/2 K.C. Prince, K. Dückers, K. Horn and V. Cháb, Surface Sci. Lett. im Druck.

Rie 84 D. Rieger, R.D. Schnell and W. Steinmann, Surface Sci. 143 (1984) 157.

Rob 83 I.K. Robinson, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1145.

Rob 84 I.K. Robinson, Y. Kuk and L.C. Feldman, Phys. Rev. B 29 (1984) 4762.

Ros 80 A. Rosengren and B. Johansson, Phys. Rev. B 22 (1980) 3706.

Saa 87 H.B. Saalfeld, private Mitteilung.

Sal 80 M. Salmerón and G. Somorjai, Surface Sci. 91 (1980) 373.

Sau 86 A.G. Sault, R.J. Madix and C.T. Campbell, Surface Sci. 169 (1986) 347.

Sea 79 M.P. Seah and W.A. Dench, Surface and Interface Analysis 1 (1979) 2.

Sea 83 M.P. Seah, M.T. Anthony and W.A. Dench, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 848.

Sie 67 K. Siegbahn und Mitarbeiter, *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy* (Almqvist and Wiksells, Stockhom, 1967).

Sie 69 K. Siegbahn und Mitarbeiter, *ESCA Applied to Free Molecules* (North-Holland, Amsterdam, 1969).

Sla 74 J.C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, N.Y., 1974) Vol 4.

Smi 74 N.V. Smith and L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B 9 (1974) 1341.

Smi 82 J.R. Smith, F.J. Arlinghaus and J.G. Gay, Phys. Rev. B 26 (1982) 1071.

Sol 85 C. Solliard and M. Flueli, Surface. Sci. 156 (1985) 487.

Sou 85 P. Souskiassian, R. Riwan, J. Cousty, J. Lecante and C. Guillot, Surface Sci. 152/153 (1985) 290.

Sow 88 E.C. Sowa, M.A. van Hove and D.L. Adams, *The Missing-Row Model for the Reconstructed Pt(110)-(1×2) Surface: a LEED Intensity Analysis Showing Multilayer Distortions*, im Druck.

Spa 84 D. Spanjaard and M.C. Desjonquères, Phys. Rev. B 30 (1984) 4822.

Spa 85 D. Spanjaard, C. Guillot, M.C. Desjonquères, G. Tréglia and J. Lecante, Surface Sci. Rep. 5 (1985) 1.

Tay 78 J.L. Taylor, D.E. Ibbotson and W.H. Weinberg, J. Chem. Phys. 69 (1978) 4298.

Tom 86 D. Tománek, Phys. Lett. 113A (1986) 445.

Tou 84 S. Tougaard and B. Jørgensen, Surface Sci. 143 (1984) 482.

Tre 81 G. Tréglia, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, Y. Lassailly, C. Guillot, Y. Jugnet, Tran Minh Duc and J. Lecante, J. Phys. C 14 (1981) 3463.

Tso 87 T.T. Tsong and Q. Gao, Surface Sci. 182 (1987) L257.

Vee 79 J.F. van der Veen, R.G. Smeenk, R.M. Tromp and F.W. Saris, Surface Sci. 79 (1979) 219.

Vee 80 J.F. van der Veen, F.H. Himpsel and D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 189.

Wei 84 J.J. Weimer and E. Umbach, Phys. Rev. B 30 (1984) 4863.

Wer 85 G.K. Wertheim and S.B. Dicenzo, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 37 (1985) 57.

Wes 87 D.A. Wesner, F.P. Coenen and H.P. Bonzel, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 927.

Wes 88 D.A. Wesner, F.P. Coenen and H.P. Bonzel, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1045.

Wil 78 A.R. Williams and N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 954.

Wol 78 D. Wolf, H. Jagodzinski and W. Moritz, Surface Sci. 77 (1978) 265.

Zha 78 P.A. Zhaden, G.K. Boreskov, A.I. Boronin, A.P. Scheplin, W.F. Egelhoff, Jr. and W.H. Weinberg, Surface Sci. 71 (1978) 267.

Herrn Prof. Dr. H. Ibach danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchführen zu können.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.P. Bonzel für die interessante Themenstellung und die Betreuung dieser Arbeit, zu deren Gelingen seine ständige Diskussionsbereitschaft wesentlich beitrug. Sein, meiner Arbeit entgegengebrachtes Vertrauen und Interesse an den Ergebnissen wirkte sich außerordentlich motivierend aus.

Sowohl für die experimentelle Zusammenarbeit, als auch für viele fruchtbare Diskussionen bedanke ich mich bei Herrn Dr. K.C. Prince, dessen optimistische Art einige Rückschläge bei BESSY zu überwinden half.

Herrn Dr. G. Pirug möchte ich für so manchen experimentellen Tip und die kritische Durchsicht des Manuskripts danken.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. J. Müller für Diskussionen zum Theorie-Kapitel.

Den Herren F.P Coenen, Dr. V Cháb und Dr. K. Horn danke ich für umfangreiche experimentelle Unterstützung.

Bedanken möchte ich mich bei den Herren beider Institutswerkstätten, der Zentralwerkstatt der KFA und der BESSY Mannschaft.

Den Diplomanden und Doktoranden des IGV verdanke ich nützliche Tips und Hinweise.

Frau A. Franken danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der Abbildungen.

Besonders danke ich meiner Frau Katja für die sorgfältige Anfertigung der Reinschrift und das Verständnis für meine häufige Abwesenheit.