



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

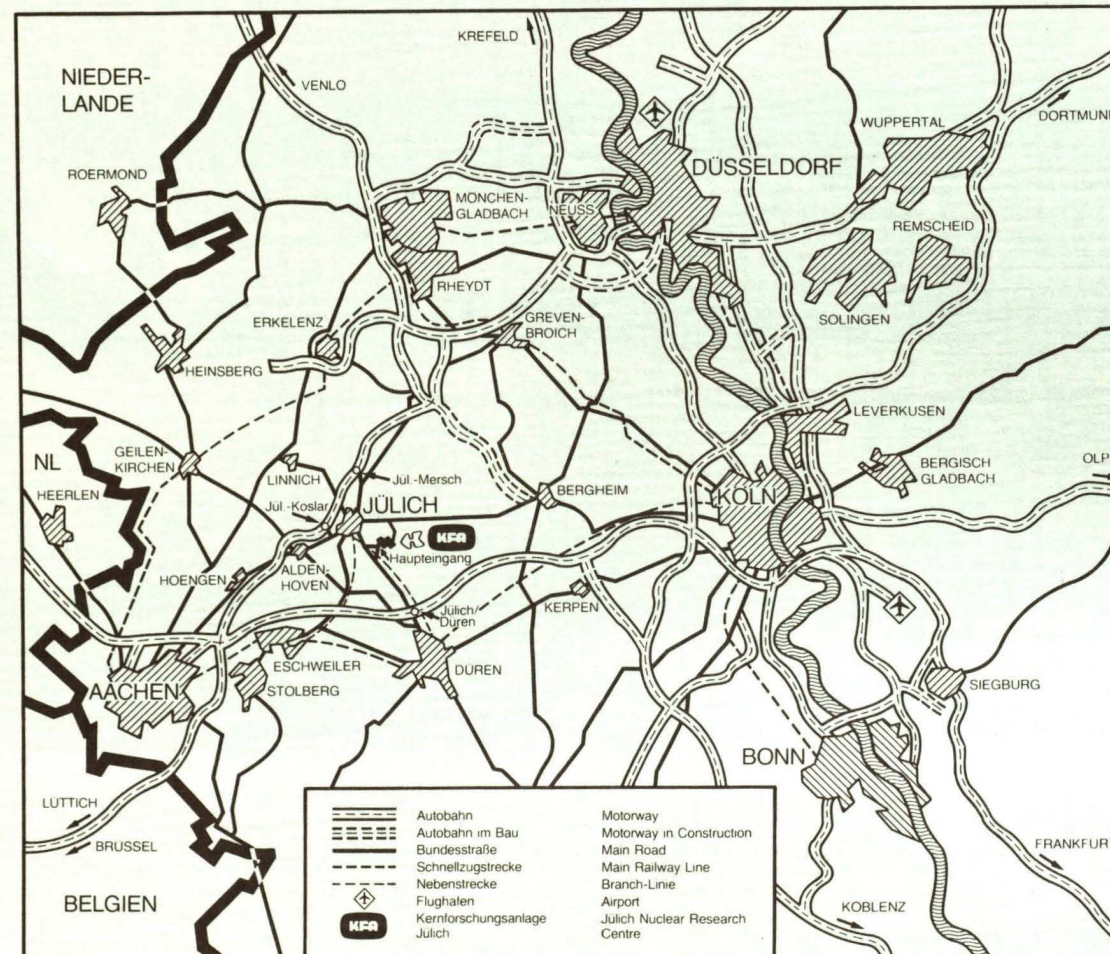
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

**Elektronenstimulierte Desorption
an Stickoxiden auf Pt(100) Flächen**

von

U. Schwalke

Jül - 1963
Dezember 1984
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1963

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül - 1963

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556-0 kf d

Elektronenstimulierte Desorption an Stickoxiden auf Pt(100) Flächen

von

U. Schwalke

D 5 (Diss. Uni. Bonn)

Abstract

Electron stimulated desorption (ESD) of NO and NO₂ adsorbed on Pt(100) surfaces has been investigated. The ESD process as well as chemical reactions of nitrogen oxides on Pt(100) have been studied in combination with AES (Auger-electron spectroscopy), LEED (low energy electron diffraction) and TPD (temperature programmed desorption).

Different ESD mechanisms are found to be responsible for generating positive ions from molecular and dissociated NO on Pt(100). In case of completely dissociated NO O⁺ desorption occurs at low primary electron energies (< 50 eV) due to valence-band excitations. In contrast, ions from molecularly adsorbed NO on Pt(100) are desorbed by the core-level assisted ESD process exclusively: O⁺ and O²⁺ desorption occurs only upon bombardment with electron energies above 565 eV and 590 eV, respectively, i.e. with energies larger than the binding energy of the O_{1s} adsorbate core-level. The fact that the threshold energies are 34 eV and 60 eV above the corresponding core-level binding energy is attributed to multielectron excitations. The O⁺ ESD signal of this core-level assisted ESD process is found to be proportional to NO coverage up to $\Theta_{\text{NO}} \sim 0.8$. Accordingly this ESD signal can be used quantitatively to a good approximation to detect NO on Pt(100). It is shown that due to the large differences between the threshold energies for O⁺ desorption from molecular and dissociated NO ESD can be applied to discriminate between these two species. For molecularly adsorbed NO₂ on Pt(100) again only the core-level assisted ESD process is operative for ion desorption. It should be noted that only N⁺ but neither O⁺ nor NO₂⁺ desorption occurs. The threshold energy of 460 eV lies 55 eV above the N_{1s} adsorbate binding energy. Considering the proposed bonding geometry of NO₂ on Pt(100), the lack of O⁺ emission is explained by the re-capture of O⁺ ions due to the attractive image force. This suggestion is confirmed by the experimental findings of the electron induced dissociation of NO₂.

On the basis of the detailed knowledge of the characteristic ESD signals from NO₂(ad), NO(ad) and O(ad), the ESD technique was used to investigate the adsorption and decomposition of NO₂ on Pt(100). The two modifications

of the Pt(100) surface (nonreconstructed 1×1 and reconstructed 5×20 phase) were found to play an important role in the adsorption and decomposition behavior of NO_2 on Pt(100). By means of ESD as well as LEED and TPD measurements it is shown that the decomposition of molecularly adsorbed NO_2 on the reconstructed surface does not follow simple dissociation kinetics and that it is accompanied by a $5\times 20 \rightarrow 1\times 1$ surface phase transition. Isothermal measurements give evidence for an autocatalytic reaction which occurs only above a critical coverage; the autocatalytic reaction is strongly related to the structure transformation of the Pt(100) surface.

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretischer und experimenteller Hintergrund	4
2.1 Elektronenstimulierte Desorption (ESD)	4
2.1.1 Desorption ausgelöst durch primäre Anregungen im Valenzelektronenbereich	5
2.1.2 Desorption ausgelöst durch Rumpfionisation	10
2.1.3 Winkelverteilungen der ESD-Ionen	16
2.1.4 ESD-Kinetik	17
2.2 Begleitende Meßmethoden	19
2.2.1 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	19
2.2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	20
2.2.3 Thermische Desorption	22
2.3 Oberflächenrekonstruktion	24
2.3.1 Rekonstruktion und Phasenumwandlung	24
2.3.2 Die Pt(100) Oberfläche	26
3. Versuchsaufbau und Probenpräparation	30
3.1 Versuchsaufbau	30
3.2 Präparation und Charakterisierung der Pt(100) Flächen	36
4. Das Adsorptionssystem NO/Pt(100)	39
4.1 Charakterisierung der mit molekularem bzw. vollständig dissoziiertem NO bedeckten Pt(100) Fläche	39
4.1.1 LEED- und AES-Messungen	39
4.1.2 ESD-Massenspektren	42
4.1.3 Winkelverteilungen der O^+ Ionen	44
4.2 Untersuchung der ESD-Mechanismen	45
4.2.1 Desorptionsschwellen	45
4.2.2 Energieverteilung der O^+ Ionen	48
4.2.3 Bedeckungsabhängigkeit des O^+ Signals aus $NO_{(ad)}$	49

4.3	Anwendung der elektronenstimulierten Desorption:	
	Thermische Dissoziation von NO auf Pt(100)	51
4.4	Diskussion	53
4.4.1	Molekular adsorbiertes NO auf Pt(100)	53
4.4.2	Vergleich: molekulares und dissoziiertes NO auf Pt(100)	58
5.	Das Adsorptionssystem NO ₂ /Pt(100)	60
5.1	Charakterisierung von dissoziativ adsorbiertem NO ₂ auf Pt(100)	61
5.1.1	NO ₂ Adsorption auf Pt(100) 5x20 bei 300 K	61
5.1.2	NO ₂ Adsorption auf Pt(100) 1x1 bei 300 K bzw. 200 K	64
5.2	Charakterisierung von molekular adsorbiertem NO ₂ auf Pt(100) 5x20 bei 200 K	67
5.2.1	ESD-Messungen und LEED-Strukturen	67
5.2.2	Elektroneninduzierte Dissoziation	71
5.3	Interpretation der Ergebnisse	73
6.	Zerfallsreaktion von NO ₂ auf Pt(100)	78
6.1	Temperaturabhängigkeit des NO ₂ Zerfalls	78
6.2	5x20 → 1x1 Phasenumwandlung und autokatalytische Reaktion	81
6.3	Modell der autokatalytischen Zerfallsreaktion von NO ₂	85
7.	Zusammenfassung	89
	Anhang: Vergleich der Ionisationsquerschnitte für Elektronen und Photonen	92
	Literaturverzeichnis	94

1. Einleitung

Erste Beobachtungen, daß Elektronenbeschuß an einer adsorbatbedeckten Festkörperoberfläche die Desorption von Adsorbatteilchen auslöst, gehen auf Messungen von Plumlee und Smith /1/ aus dem Jahr 1950 zurück. Prozesse dieser Art werden als elektronenstimulierte Desorption (ESD) bezeichnet. Systematische ESD-Untersuchungen /2,3/ wurden aber erst 14 Jahre später durch die Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnik und den Analysemethoden der Oberflächenphysik möglich, als es gelang, Festkörperoberflächen in definierter Weise zu präparieren und zu charakterisieren. Inzwischen hat sich die elektronenstimulierte Desorption zu einem eigenständigen Gebiet der Oberflächenphysik entwickelt, das in vielfacher Hinsicht von Bedeutung ist, z.B.:

a) ESD als störender Faktor bei der Oberflächenanalyse

In der Oberflächenphysik haben Analysemethoden, die als Primärteilchen Elektronen benutzen, um die Struktur oder die chemische Zusammensetzung von reinen und adsorbatbedeckten Festkörperoberflächen zu untersuchen, große Verbreitung erlangt. Die Analyse adsorbatbedeckter Oberflächen mit diesen Methoden ist aber wegen der elektronenstimulierten Desorption nicht zerstörungsfrei. Zusätzlich zur Desorption können auch chemische Reaktionen in der Adsorbatschicht durch den Elektronenbeschuß hervorgerufen werden, z.B. die elektroneninduzierte Dissoziation von Molekülen oder die Polymerisation /4/. Alle diese Prozesse stellen für die elektronenspektroskopischen Analysemethoden eine unerwünschte Störung dar. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, ist eine genaue Kenntnis der Beeinflussung der Adsorbatschicht durch Elektronenbeschuß notwendig.

b) ESD als eigenständige Analysemethode

Die elektronenstimulierte Desorption kann aber auch eine Reihe wichtiger Informationen über das Adsorptionssystem liefern. So läßt sich z.B. durch Messung der Winkelverteilung der desorbierenden Ionen (ESDIAD) auf die Orientierung und Bindungsgeometrie adsorbierter Moleküle schließen, wie dies von Madey /5/ erstmals demonstriert wurde. Weiterhin sind auch Untersuchungen der Adsorptionskinetik /6/ und Dissoziationskinetik /7/ möglich.

c) ESD als physikalischer Prozeß

Außerdem ist die elektronenstimulierte Desorption ein grundlegender physikalischer Prozeß, dessen Erforschung auch um seiner selbst willen von Interesse ist, da er erste Einblicke gewährt, warum und wie Atome (oder Moleküle) ihre Position auf oder in der Nähe der Festkörperoberfläche allein aufgrund elektronischer Wechselwirkungen verändern.

Einen aktuellen Überblick der elektronenstimulierten Desorption sowie das weite Feld der Anwendung vermittelt der in Referenz /8/ angegebene Tagungsband.

In dieser Arbeit ist die elektronenstimulierte Desorption an Stickoxiden auf Pt(100) Flächen untersucht worden. Die frühe Entdeckung eines neuartigen ESD-Prozesses, der weniger stark ausgeprägt an CO/W(100) kurz zuvor von Franchy und Menzel /27/ beobachtet wurde, lenkte die Aufmerksamkeit auf folgenden Sachverhalt: Mit Hilfe der durch diesen neuartigen ESD-Prozeß an Stickoxiden ausgelösten ESD-Signale ist eine Untersuchung der NO bzw. NO₂ Dissoziation auf Pt(100) Flächen möglich.

Platin ist aufgrund seiner Eigenschaften, Stickoxide und andere schädliche Produkte in harmlosere Stoffe umzuwandeln, ein häufig gewähltes Katalysatorsubstrat. Aus Ergebnissen der Oberflächenforschung ist bekannt, daß sowohl die geometrische als auch die elektronische Struktur der Festkörperoberfläche die katalytischen Eigenschaften beeinflusst. Die Pt(100) Fläche gehört nun zu einer Gruppe von Metalloberflächen, deren Struktur in zwei verschiedenen Modifikationen (rekonstruierte bzw. nichtrekonstruierte Fläche) existieren kann, die sich bezüglich ihrer chemischen Aktivität deutlich unterscheiden /9/. Damit ist es möglich, Struktureffekte z.B. bei der Adsorption von Gasen /10/ auf ein und demselben Kristall zu untersuchen. Andererseits kann die Struktur der Pt(100) Fläche aber auch durch die Adsorption bestimmter Gase, wie CO oder NO verändert werden /11,12/; dies wird als adsorbat-induzierte Phasenumwandlung bezeichnet. Nun ist es denkbar, daß bei einer chemischen Reaktion auf der Pt(100) Oberfläche ein Reaktionsprodukt entsteht, das eine Strukturänderung auslöst. Existiert eine Rückwirkung der Oberflächenstruktur auf die Reaktion, so könnte dadurch die Reaktionskinetik beeinflusst werden. Diese Möglichkeit wurde in der vorliegenden Arbeit in Zusammenhang mit der NO₂ Zerfallsreaktion auf Pt(100) untersucht.

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen, soweit sie für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, werden in Kapitel 2 dargestellt. Dies schließt die Behandlung der elektronenstimulierten Desorption, der begleitenden Meßmethoden, wie Auger-Elektronenspektroskopie (AES), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und temperaturprogrammierte Desorption (TPD), sowie der Oberflächenrekonstruktion der Pt(100) Fläche ein. Im Anschluß daran wird in Kapitel 3 der experimentelle Aufbau der Versuchsanordnung beschrieben. In diesem Kapitel wird ebenfalls die Präparation und Charakterisierung der reinen Pt(100) Fläche behandelt.

Um die Interpretation der ESD-Mechanismen auf eine sichere Basis zu stellen, wurden diese zunächst an dem gut bekannten Adsorptionssystem NO/Pt(100) untersucht. Als Anwendungsbeispiel der elektronenstimulierten Desorption zur Untersuchung einer Oberflächenreaktion wurde mittels ESD die thermische NO Dissoziation auf Pt(100) verfolgt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Kapitel 4 wiedergegeben. Darauf aufbauend wurde, wie in Kapitel 5 beschrieben, das Adsorptionssystem NO₂/Pt(100) mittels ESD und LEED untersucht. Der Einfluß der unterschiedlichen Oberflächenstrukturen auf das Verhältnis dissoziativer zu molekularer Adsorption, sowie die an molekular adsorbiertem NO₂ gefundenen ESD-Prozesse werden ebenfalls diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 6 die Ergebnisse der mittels ESD, LEED und TPD durchgeführten Untersuchungen der NO₂ Zerfallsreaktion auf der Pt(100) Fläche wiedergegeben. Dies betrifft insbesondere den Zusammenhang zwischen Phasenumwandlung und Reaktionskinetik bei der NO₂ Dissoziation.

2. Theoretischer und experimenteller Hintergrund

2.1 Elektronenstimulierte Desorption (ESD)

Aufgrund der geringen Masse des einfallenden Elektrons ist der Impulsübertrag auf ein chemisorbiertes Atom oder Molekül zu gering um die Desorption auszulösen, selbst für Elektronenenergien von einigen hundert eV. Berechnet man aus Energie- und Impulserhaltungssatz die Differenz der kinetischen Energie ΔE , die ein 1000 eV Elektron durch Elektronenstoß z.B. auf ein freies Sauerstoff-Atom direkt übertragen kann, so ergibt sich der sehr geringe Wert von $\sim 0,07$ eV. Bindungsenergien chemisorbierter Atome oder Moleküle liegen in der Regel zwischen 0,5 eV und 8 eV. Die elektronenstimulierte Desorption ist also kein direkter Stoßprozeß wie z.B. die Zerstäubung durch Ionenbeschuß. Die elektronenstimulierte Desorption muß also über einen anderen Prozeß ablaufen. Dieser Prozeß ist aber, wie sich gezeigt hat /8/, recht komplexer Natur. Um einen allgemeinen Überblick zu geben, ist deshalb im folgenden der ESD-Prozeß grob in drei Bereiche unterteilt:

a) Primäre Anregung

Die Primärelektronen haben die Möglichkeit durch inelastische Wechselwirkung mit den gebundenen Elektronen des Adsorbat-Substrat-Komplexes je nach kinetischer Energie den Valenz- oder Rumpfelektronenbereich anzuregen bzw. zu ionisieren. Für den nachfolgenden weiteren Verlauf des Desorptionsprozesses ist es unerheblich wodurch diese primären Anregungen verursacht werden, wie dies vergleichende Untersuchungen der Desorptionsprozesse mittels Elektronen und Photonen als Primärteilchen zeigen /8/.

b) Umwandlung der elektronischen Anregungsenergie in kinetische Energie zur Auslösung der Desorption

Als Folge der primären Anregung nimmt das elektronische System bestimmte Endzustände ein. Diese Endzustände sind jedoch vom Charakter der Adsorbatbindung (z.B. ionisch oder kovalent) des speziellen Adsorptionssystems, wie auch von der benutzten Anregungsenergie abhängig. Detailliertere Angaben kann man also nur im konkreten Einzelfall machen. Allgemein kann gesagt werden, daß die Desorption nur dann einsetzt, wenn ein repulsiver Zustand mit einer Lebensdauer von $\geq 10^{-14}$ sec vorliegt. Ist die Le-

bensdauer kleiner als 10^{-14} sec, so wird die Position der Kerne des Adsorbat-Substrat-Komplexes nicht merklich verändert (z.B. ein O^+ Ion mit 5 eV kinetischer Energie vergrößert innerhalb von 10^{-14} sec seinen Bindungsabstand um 0,3 Å).

c) Wechselwirkungen des desorbierenden Teilchens mit der Festkörperoberfläche.

Schließlich wird der Desorptionswirkungsquerschnitt noch durch Wechselwirkungen des desorbierenden Teilchens mit der Oberfläche beeinflusst. Bei Ionen können dies Neutralisierungsprozesse /13/ oder Einflüsse der Bildkraft /41/ sein. Die Stärke dieser Wechselwirkung wird ebenfalls durch den Charakter des Adsorptionssystems (z.B. Bindungsgeometrie) beeinflusst.

Anhand dieser Übersicht wird deutlich, daß der ESD-Prozeß vom jeweiligen Einzelfall abhängig ist. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß es bisher nicht gelungen ist, ein allgemeingültiges Modell zur Beschreibung des ESD-Prozesses zu geben.

Zur qualitativen Beschreibung der verschiedenen Mechanismen der elektronenstimulierten Desorption wurden daher mehrere Modelle entwickelt. Diese lassen sich nach ihrem Anregungsprozeß geordnet grob in zwei Bereiche einteilen:

- a) Desorption ausgelöst durch primäre Anregungen im Valenzelektronenbereich
- b) Desorption ausgelöst durch Rumpffionisation

Unter Berücksichtigung dieser Unterteilung werden im Folgenden die Grundzüge dieser Modelle dargestellt, soweit sie für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit benötigt werden.

2.1.1 Desorption ausgelöst durch primäre Anregungen im Valenzelektronenbereich

Menzel, Gomer /2/ und Redhead /3/ haben 1964 das nach ihnen benannte Modell (MGR-Modell) zur qualitativen Beschreibung der elektronenstimulierten De-

sorption von Adsorbaten auf Metalloberflächen entwickelt. Das MGR-Modell hat den Vorteil, daß es die wesentlichen Vorgänge der elektronenstimulierten Desorption sehr anschaulich beschreibt, indem es eine Trennung des ESD-Prozesses in einen "schnellen", die elektronischen Wechselwirkungen beschreibenden Teil (primäre Anregung, Neutralisation) und einen "langsamen", die Veränderung der Atompositionen beschreibenden Teil (Desorption, Wiedereinfang) zerlegt (Born-Oppenheimer Näherung). In diesem Modell wird der Valenzelektronenbereich des Adsorbat-Metall-Komplexes durch Potentialkurven (Abb. 2.1) eindimensional beschrieben. Als Folge der elektronischen Anregung durch den Primärelektronenbeschuß erfolgt ein Franck-Condon Übergang vom Grundzustand $M+A$ in einen neutralen angeregten $(M+A)^*$ oder ionischen Endzustand $M^+ + A^-$. Ist dieser Endzustand antibindend, so kann sich das Teilchen von der Metalloberfläche entfernen und gewinnt kinetische Energie aus dem repulsiven Teil der Potentialkurve. Während dieses Loslösungsprozesses des Adsorbatteilchens

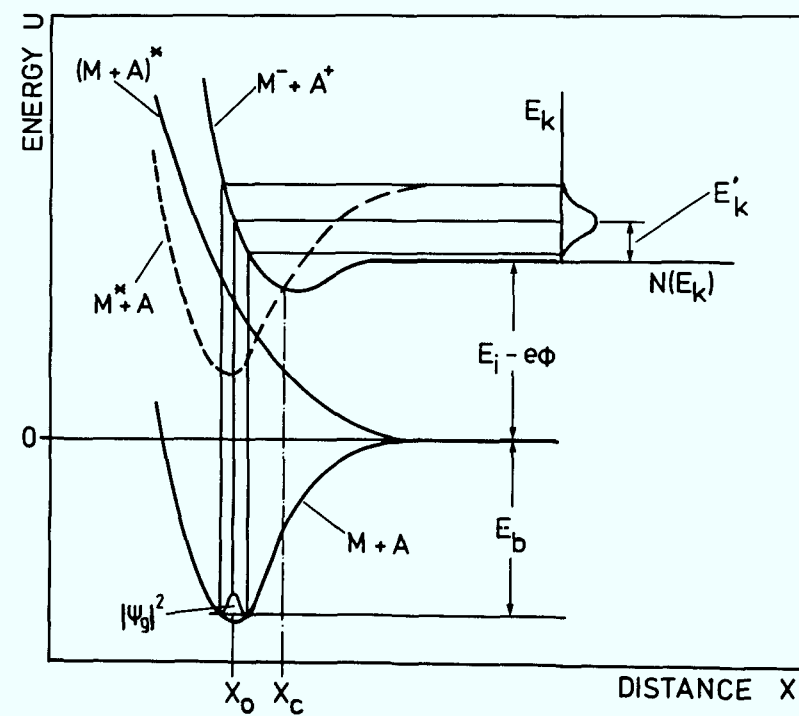


Abb. 2.1

Stark vereinfachte Darstellung der Potentialkurven eines Adsorptionssystems (nach /2/), Bezeichnungen siehe Text.

von der Oberfläche kann es mit dieser jedoch noch wechselwirken. So kann ein Wiedereinfangprozeß an der Stelle x_c (kritischer Abstand) stattfinden, bei dem die Anregungsenergie an den Festkörper wieder abgegeben wird. Das Teilchen befindet sich dann wieder in einem gebundenen Zustand M^*+A . Existieren mehrere mögliche Bindungszustände, so muß dies nicht notwendigerweise der Grundzustand sein. Bei der Desorption aus einem ionischen Endzustand können weiterhin Neutralisierungsprozesse erfolgen. Je nach relativer Lage der Energieniveaus des Ions und des Substrats sind dies resonante Tunnel- oder Auger-Neutralisationsprozesse /13/.

Der Wirkungsquerschnitt für Ionendesorption q^+ läßt sich schreiben als

$$q^+ = q_{exc} \cdot P_I(x) \quad (2.1)$$

wobei q_{exc} der primäre Anregungsquerschnitt in einen antibindenden ionischen Zustand und $P_I(x)$ die Desorptionswahrscheinlichkeit des Ions ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein bei x_0 erzeugtes Ion von der Oberfläche ins Unendliche gelangen kann ist durch

$$P_I(x) = \exp \left[- \int_{x_0}^{x_\infty} R(x) dx/v(x) \right] \quad (2.2)$$

gegeben. $R(x)$ ist die Neutralisationswahrscheinlichkeit und $v(x)$ die Teilchengeschwindigkeit und x der Abstand zur Oberfläche. x_0 ist die Stelle an der der Franck-Condon-Übergang stattgefunden hat. Die Teilchengeschwindigkeit $v(x)$ ist massenabhängig und ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen x_0 und x_c der Endzustandspotentialkurve zu

$$v(x) = \left[\frac{1}{m} \cdot (2 U(x_0) - 2 U(x_c)) \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

Aufgrund der somit ebenfalls massenabhängigen Desorptionswahrscheinlichkeit $P_I(x)$ wurde ein Isotopeneffekt vorausgesagt, der experimentell auch bestätigt wurde /13/.

Im Rahmen des MGR-Modells lassen sich die folgenden experimentellen Beobachtungen erklären:

- a) Die Wechselwirkung mit der Metalloberfläche reduziert den ESD-Wirkungsquerschnitt gegenüber vergleichbaren Prozessen in der Gasphase. Dissoziationsquerschnitte von $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ sind bei Gasphasenprozessen typisch, bei ESD aber nur 10^{-18} cm^2 bis 10^{-24} cm^2 /15/.
- b) Die Desorption von Neutralteilchen (ca. 95 % der Teilchen) ist wegen der Möglichkeit der Reneutralisation der Ionen stark bevorzugt.
- c) Die Neutralisierungsrate $R(x)$, ein Maß für den Elektronentransfer vom Substrat zum desorbierenden Ion, ist außer von der Elektronenzustandsdichte des Substrats auch noch von der Zahl der Bindungen abhängig. Die Ionenausbeute nimmt deshalb mit steigender Koordinationszahl des Adsorbats (d.h. Zahl der Bindungen zum Substrat) stark ab bzw. geht sogar auf Null zurück /16/.
- d) In grober Näherung kann die beobachtete Form der Energieverteilung $N(E_K)$ der desorbierenden Teilchen als Reflektion der Vibrationsdichteverteilung $|\psi_g|^2$ des Grundzustandes an den repulsiven Teil der Potentialkurve interpretiert werden (Abb. 2.1) /17/. In der Regel besitzt ein Adsorbat wesentlich mehr Potentialkurven als in Abb. 2.1 eingezeichnet, so daß Mehrfachübergänge sehr wahrscheinlich sind. Dadurch wird die Form der Energieverteilung verändert /18/. Zusätzlich kann die Form der Verteilung noch durch Wiedereinfangprozesse und bei der Ionendesorption zusätzlich durch Neutralisierungsprozesse und durch das Bildkraftpotential beeinflusst werden.

Die gemessenen kinetischen Energien von Neutralteilchen /19/ und Ionen /15/ liegen zwischen 0 und 10 eV und sind mit dem MGR-Modell verträglich.

- e) Die Anregungsenergie (Schwellenenergie) die zur Auslösung der Ionendesorption führt, ist nach dem MGR-Modell gegeben durch

$$E_{\text{Schwelle}}^i = E_b + E_i - e\Phi + E_k' \quad (2.4)$$

wobei E_b die Bindungsenergie des Adsorbats im Grundzustand, E_i die Ionisationsenergie des Adsorbats in der Gasphase, Φ die Austrittsarbeit des

Substrats und E_k' die mittlere kinetische Energie des desorbierenden Ions ist.

Im Fall der direkten Neutralteilchendesorption aus einen antibindenden Zustand ist die Schwellenenergie

$$E_{\text{Schwelle}}^n = E_b + E_k^0 \quad (2.5)$$

E_k^0 ist die kinetische Energie des Neutralteilchens.

Viele der experimentell beobachteten Schwellenenergien von 3 bis 25 eV stimmen mit den vom MGR-Modell gemachten Abschätzungen überein /15/.

In seiner ursprünglichen Fassung berücksichtigt das MGR-Modell nur einfach angeregte (1Loch-1Elektron) bzw. einfach ionisierte (1Loch) Zustände, da mehrfach angeregte bzw. ionisierte Zustände nicht direkt als Folge einer Einteilchenanregung erzeugt werden können /20/. Wie Brenig /8/ und Ramaker /21/ zeigten, kann bei einem adsorbierten Atom bzw. Molekül die Ionisation eines tiefliegenden Valenzniveaus aufgrund der Konfigurationswechselwirkung /22/ zu 2Loch-1Elektron-Zuständen führen, die unter Umständen die Ionendesorption auslösen. Dieser Mechanismus ist nicht mit dem Auger-Prozeß zu verwechseln, der als Folge einer Rumpfionisation ebenfalls zu 2Loch Endzuständen führt im Valenzelektronenbereich führen kann.

Eine andere interessante Erweiterung des MGR-Modells wurde von Antoniewicz /23/ gegeben. Er weist darauf hin, daß der Radius positiver Ionen kleiner ist als der von Neutralteilchen. Folglich sollte auch der Gleichgewichtsabstand und somit auch der repulsive Teil der ionischen Potentialkurve näher an der Oberfläche liegen als der des Grundzustands, d.h. das Ion bewegt sich auf die Oberfläche zu. Zur Erklärung der Desorption schlägt Antoniewicz eine Art Zwei-Schritt Mechanismus vor: Die primäre Anregung erfolgt im attraktiven Teil der Potentialkurve eines angeregten $(M^- + A^+)^*$ oder mehrfach ionisierten $M^{2-} + A^{2+}$ Zustands. Da der neue Gleichgewichtsabstand kleiner ist, bewegt sich das Teilchen in Richtung Oberfläche, bis am Kreuzungspunkt mit der Potentialkurve $M^- + A^+$ ein Übergang erfolgt aus dem das Teilchen als Ion desorbieren kann. Die Desorptionsschwellen liegen im Vergleich zum MGR-Mo-

dell als Folge der Mehrfachanregung bzw. -ionisation bei höheren Werten. Die Neutralteilchendesorption läßt sich in diesem Modell durch den Übergang vom mehrfachionisierten Zustand zurück in den repulsiven Teil der Grundzustandspotentialkurve beschreiben. Hinweise für die Gültigkeit dieses Modells zeigen Messungen an chemisorbiertem Sauerstoff auf Nickel bzw. Eisen /24/ und physisorbierten Edelgasen /25/.

2.1.2. Desorption ausgelöst durch Rumpfionisation

Knotek und Feibelman /26/ haben 1978 an Übergangsmetalloxiden mit maximaler ionischer Bindung Anregungsschwellen für die H^+ bzw. O^+ Desorption gefunden, die sich den Bindungsenergien höherliegender Metall- bzw. Sauerstoff-Rumpfniveaus zuordnen ließen. Somit ist eine Erklärung der Ionendesorption im Rahmen des MGR-Modells als Folge primärer Valenzanregung nicht möglich. Nach Knotek und Feibelman wird die Ionendesorption hauptsächlich durch einen interatomaren Auger-Prozeß hervorgerufen.

Franchy und Menzel /27/ fanden 1979 am kovalenten Adsorptionssystem CO/W(100) zusätzlich zu den Valenzanregungen CO^+ bzw. O^+ Desorptionsschwellen die mit tiefliegenden Adsorbatrumpfniveaubindungsenergien korreliert sind. Außerdem wurden auch mehrfach geladene Fragmentationen beobachtet. Weitere Untersuchungen der Ionendesorption mittels ESD /28/ und insbesondere der photonstimulierten Desorption (PSD) von Jaeger et al. /29/ an molekularen und atomaren Adsorbaten zeigen, daß sowohl Auger-Prozesse als auch Mehrelektronenanregungen als Folge der Rumpfionisation für das Auftreten der Ionendesorption verantwortlich sind. Diese Messungen haben gezeigt, daß keine einfachen, allgemeingültigen Aussagen möglich sind, sondern jedes System muß in allen Aspekten (primäre Rumpfionisation → Auger-Prozeß → Evolution der dadurch entstandenen repulsiven valenzionisierten Zustände im Wettbewerb mit Delokalisation der Anregung) diskutiert werden /30/.

Da zur Beschreibung dieser neuen ESD-Mechanismen zur Zeit noch kein allgemein gültiges Modell existiert, sollen deshalb im folgenden zuerst der Auger-Prozeß a) und die Mehrelektronenanregungen b) beschrieben werden, um anschließend ihren Einfluß auf die Ionendesorption c) zu untersuchen.

a) Der Auger-Prozeß

Ein z.B. durch Elektronenstoß erzeugtes Rumpfloch zerfällt nach einer endlichen Lebensdauer über einen mehrstufigen Prozeß unter Emission von Photonen oder Elektronen; die mit der kinetischen Energie E^A emittierten Elektronen sind die sogenannten Auger-Elektronen /31/. Die Lebensdauer des Rumpflochs ist durch die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten dieser beiden konkurrierenden Prozesse gegeben. Für Rumpfniveaubindungsenergien kleiner als 2 keV sind strahlende Zerfälle äußerst unwahrscheinlich ($< 1 \%$), so daß die Auger-Prozesse dominieren.

Im Rahmen des Zweistufenmodells /32/ läßt sich der Auger-Prozeß folgendermaßen beschreiben: ein Elektron aus einem höheren Niveau (β) füllt die Leerstelle im Rumpfniveau α unter direkter Emission eines Elektrons aus einem ebenfalls höher liegendem Niveau (γ) auf. Die Leerstellen im Endzustand (β, γ), des Auger-Prozesses können höher liegende Rumpfniveaus oder Valenzniveaus sein; letzteres sei im folgenden vorausgesetzt. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons $E_{\alpha\beta\gamma}^A$ ist gegeben durch

$$E_{\alpha\beta\gamma}^A = E_{\alpha} - (E_{\beta} + E_{\gamma} + E^{\text{eff}}) \quad (2.6)$$

wobei E_{α} , E_{β} , E_{γ} die Bindungsenergien der beteiligten Energieniveaus sind; E^{eff} ist ein Korrekturterm, der die Wechselwirkung der beiden Löcher im Endzustand beschreibt und sich aus folgenden Beiträgen zusammensetzt

$$E^{\text{eff}} = E^{\text{Coul}} - (E^{\text{Rin}} + E^{\text{Rex}}) \quad (2.7)$$

E^{Coul} ist die Abstoßungsenergie der beiden Löcher im Endzustand als Folge der Coulomb-Wechselwirkung. Der Term E^{Rin} beschreibt die innere Relaxation der Elektronenhülle, wodurch eine Erhöhung der Bindungsenergien dieser Elektronen hervorgerufen wird. Eine grobe Abschätzung für E^{Rin} erhält man, indem man die äquivalenten Bindungsenergien des rumpfionisierten Atoms des Elements Z durch die des nächst höheren Elements $Z + 1$ ersetzt.

Durch den Term E^{Rex} wird die extra-atomare bzw. - molekulare Relaxation beschrieben. Die kollektive Abschirmung des Rumpflochs beeinflusst auch unbe-

setzte Zustände. Im Fall adsorbierter Atome (Moleküle) können diese dann unter die Fermi-Kante gezogen werden, so daß dann Ladung aus dem Metall in diese unbesetzten Niveaus übertragen werden kann /33/, wodurch das Rumpfloch sehr effektiv abgeschirmt wird. Ebenso ist es möglich, daß die durch den Auger-Prozeß im Valenzelektronenbereich erzeugten Löcher durch den Ladungsübertrag aus dem Metall delokalisieren, so daß der Wert für E^{eff} reduziert wird. /34/.

b) Mehrelektronenanregungen (shake-up, shake-off)

Durch die Rumpfionisation können in einem Atom oder Molekül zusätzliche Anregungen (shake-up und shake-off Prozesse) ausgelöst werden /35/. Diese Vielteilchenprozesse lassen sich im Einelektronenbild anschaulich wie folgt beschreiben: die abrupte kollektive Abschirmbewegung der Elektronen als Folge der Rumpfionisation bewirkt, daß aus einem besetzten Niveau ein (oder mehrere) Elektron(-en) in ein unbesetztes Niveau (shake-up) oder in das Kontinuum (shake-off) angeregt werden. Aufgrund der Energieerhaltung wird das Photoelektron (bzw. das durch Elektronenstoß herausgeschlagene Rumpfelektron) mit geringerer kinetischer Energie emittiert. Die minimale Anregungsenergie für Rumpfionisation plus Mehrelektronenanregung setzt sich aus der Bindungsenergie des Rumpfelektrons plus der Energiedifferenz der im "shake-up" bzw. "shake-off" Prozeß beteiligten Niveaus sowie einer Korrektur aufgrund der Loch-Loch Wechselwirkung zusammen. Aufgrund der Monopolauswahlregeln /22/ müssen bei der "shake-up" bzw. "shake-off" Anregung eines Elektrons vom Grund- in einen höheren Zustand beide Zustände die gleiche Symmetrie besitzen. Die Mehrelektronenanregungen, wie der einfache "shake-up" bzw. "shake-off" Prozeß, führen zusammen mit dem Auger-Prozeß zu 3Loch-1Elektron- bzw. 3Loch-Endzuständen. Mehrfache Mehrelektronenanregungen (multiple shake-off) sind ebenfalls möglich und führen zu entsprechend höher ionisierten Endzuständen. In guter Näherung läßt sich nach Ramaker /21/ die Wahrscheinlichkeit $S_x(m)$ für den "shake-off" Prozeß bei chemisorbierten Molekülen durch

$$S_x(m) \approx \frac{N}{n} \cdot a_{m x}^2 \cdot S_x \quad (2.8)$$

abschätzen. S_x ist die atomare "shake-off" Wahrscheinlichkeit für die mit n Elektronen gefüllte Schale (z.B. $n = 6$ für 2p Schale) als Folge der Rumpfionisation in der K-Schale des Atoms x . a_{mx}^2 ist die lokale atomare Besetzung am Atom x im m -ten molekularen Orbital mit N Elektronen. Diese Näherung geht davon aus, daß der "shake-off" Prozeß atomarer Natur ist. Typische Werte für $S_x(m)$ lassen sich, bezogen auf den Ionisationsquerschnitt der entsprechenden K-Schale für NO/Pt(100) abschätzen, z.B. $S_0(3\sigma) \sim 6\%$; $S_N(3\sigma) \sim 2\%$; $S_0(4\sigma + 5\sigma + 1\pi) \sim 25\%$.

c) Einfluß von Auger-Prozessen und Mehrelektronenanregungen auf die Ionendesorption

Betrachten wir nun ein Atom (oder Molekül) das über ein bindendes Orbital v kovalent an ein Substratom gebunden ist. Aufgrund der Rumpfionisation im Substrat oder Adsorbat erfolge ein Auger-Prozeß der als Endzustand ein 2-fach valenzionisiertes Orbital v^{-2} zurücklassen soll. Das Entfernen der Elektronen aus einem bindenden Orbital schwächt die Bindung (bei einem antibindenden Orbital würde dadurch die Bindung gefestigt), so daß das Adsorption aufgrund der Coulomb-Abstoßung maximal mit der kinetischen Energie e^2/x_0 desorbieren kann (e ist die Elementarladung und x_0 der Gleichgewichtsabstand zwischen Adsorbat- und Substratom im Grundzustand). Voraussetzung für die Desorption ist allerdings, daß der Term E^{Rex} in Gleichung (2.7) E^{eff} nicht zu stark reduziert, so daß $E^{\text{eff}} \approx 0$ wird. Delokalisieren die beiden Löcher bevor die Kerne des Adsorbat- bzw. des Substratoms einen kritischen Abstand x_c überschritten haben, so erfolgt Wiedereinfang und die Anregungsenergie wird an das Substrat abgegeben.

Der Wirkungsquerschnitt für die durch den Auger-Prozeß induzierte Ionendesorption läßt sich formal schreiben als

$$q_{(E)}^+ = q_{(E)}^c \cdot A(1 - f) \cdot P \quad (2.9)$$

wobei A die Wahrscheinlichkeit für einen Auger-Prozeß mit einem valenzionisierten Endzustand ist; f beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Delokalisation der Löcher bevor x_c erreicht wird. Wechselwirkungen des Ions mit dem

Substrat während der Desorption, z.B. Neutralisation die zur Neutralteilchendesorption führt oder der Einfluß der Bildkraft werden durch den Faktor P beschrieben. $q_{(E)}^C$ ist schließlich der von der Anregungsenergie E abhängige Ionisationsquerschnitt des entsprechenden Rumpfniveaus; die anderen Größen in Gl. (2.9) sind in guter Näherung von der Anregungsenergie unabhängig, d.h. die Ionenausbeute ist proportional zum primären Rumpfionisationsquerschnitt. Dieser Zusammenhang konnte an einigen Adsorbatsystemen bestätigt werden. So folgt z.B. die O^+ Ausbeute von $N_2O/Ru(001)$ der primären Rumpfionisation des O_{1s} -Niveaus einschließlich zweier Resonanzen und zeigt EXAFS-Strukturen /30/ (EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

In anderen Fällen /29/ wird diese Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Anregungsenergie jedoch nicht beobachtet. Da der Ionisationsquerschnitt für Photonen mit E^{-3} , der für Elektronen dagegen nur mit $\ln E/E$ abfällt, sind bei Desorptionsschwellenmessungen mit Hilfe der photonstimulierten Desorption (PSD) einzelne Mehrelektronenanregungen und Resonanzstrukturen auflösbar (siehe Anhang). Deshalb soll am Beispiel der PSD-Messung an $CO/Ni(100)$ /21/ die wesentlichen Merkmale dieses neuartigen Desorptionsprozesses dargestellt werden. In Abb. (2.2) sind sowohl der 1σ Anregungsquerschnitt, als

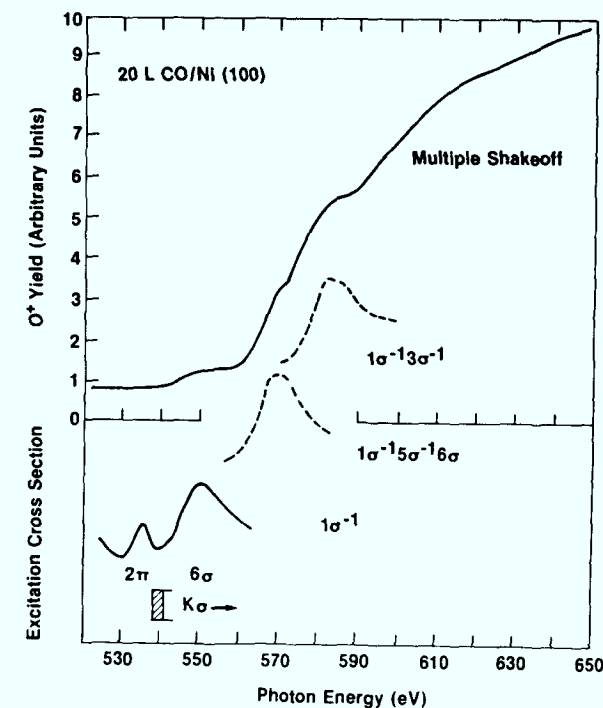


Abb. 2.2
Abhängigkeit der O^+ Fragmentionenausbeute (obere Kurve) und Verlauf des Anregungsquerschnitts (untere Kurve) als Funktion der Photonenenergie am System $CO/Ni(100)$; die berechneten Mehrelektronenanregungsquerschnitte sind ebenfalls eingezeichnet (unterbrochene Linien) /21/.

auch der Verlauf der O^+ Ausbeute Funktion der Photonenenergie dargestellt. Der 1σ -Anregungsquerschnitt weist zwei deutliche Resonanzen auf: die $1\sigma^{-1} 2\pi$ "bound state resonance" und die $1\sigma^{-1} 6\sigma$ "shape resonance" /36/ (Übergang des Photoelektrons in das antibindende 2π bzw. 6σ Orbital). Das O^+ Signal zeigt im Bereich der 2π Resonanz keinen und im Bereich der 6σ Resonanz nur einen sehr geringen Anstieg. Der 2-fach valenzionisierte Endzustand ($v^{-1}v'^{-1}$) des Auger-Prozesses als Folge der 1σ Rumpfanregung beeinflusst offenbar nicht die O^+ Fragmentationendesorption. Entweder weil dieser Endzustand nicht in einem bindenden Orbital liegt und/oder weil $E^{eff} \sim 0$ eV ist. Auger-Untersuchungen an chemisorbiertem CO /34/ zeigen in der Tat, daß $E^{eff} \sim 0$ eV für die $v^{-1}v'^{-1}$ Valenzlöcher beträgt als Folge der Abschirmung und Delokalisation der beiden Löcher, so daß keine O^+ Desorption aufgrund der Coulomb-Abstoßung erfolgen kann (zum Vergleich: in der Gasphase beträgt $E^{eff} \sim 15$ eV /37/). Erst ~ 30 eV oberhalb der 1σ Bindungsenergie (538 eV) setzt die O^+ Desorption als Folge der Mehrelektronenanregungen ($1\sigma^{-1} 5\sigma^{-1} 6\sigma$ "shake-up" und $1\sigma^{-1} 3\sigma^{-1}$ "shake-off") deutlich ein. Der Verlauf der berechneten Anregungsquerschnitte für die beiden Mehrelektronenprozesse ist in Abb. (2.2) ebenfalls eingezeichnet. Der weitere Anstieg der O^+ Ausbeute oberhalb von 600 eV wird mehrfachen Mehrelektronenanregungen (multiple shake-off) zugeordnet.

Vergleicht man im Falle der elektronenstimulierten Desorption die Wirkungsquerschnitte für die 1σ Rumpfionisation durch Elektronen mit denen der Valenzionisation, so ist es auf den ersten Blick erstaunlich, daß ESD ausgelöst durch Rumpfionisation signifikante Beiträge zur Ionenausbeute liefert: Der Wirkungsquerschnitt der 1σ Rumpfionisation liegt ~ 3 Größenordnungen unterhalb des Wertes der Valenzionisation (siehe Anhang); tragen nur die Mehrelektronenanregungsprozesse zur Ionendesorption bei, so wird der primäre Gesamtanregungsquerschnitt (Rumpfionisation + Mehrelektronenanregung) zusätzlich um etwa eine Größenordnung reduziert. Die Tatsache, daß die Ionenausbeute als Folge der Rumpfionisation plus Mehrelektronenanregung vergleichbar mit Valenz-ESD-Prozessen bzw. zum Teil größer ist, läßt sich nur durch eine starke Verringerung der Reneutralisierungswahrscheinlichkeit der repulsiven mehrfach valenzionisierten Endzustände der Auger- und Mehrelektronenanregungsprozesse verstehen. Die mehrfach valenzionisierten repulsiven Endzustände haben eine geringere Wahrscheinlichkeit zu zerfallen (delokalisieren)

/8/, so daß die Lebensdauer dieser Zustände und somit die Ionenausbeute erhöht wird. Diese Annahme wird sowohl durch Neutralteilchenmessungen /28/ als auch durch theoretische Überlegungen /21/ gestützt.

Eine Gegenüberstellung der verschiedenen ESD-Modelle ist in Tabelle 2.1 auf Seite 17 gegeben.

2.1.3 Winkelverteilungen der ESD-Ionen

In den vorausgegangenen Beschreibungen der ESD-Mechanismen wurde die Winkelabhängigkeit der Teilchendesorption nicht berücksichtigt. Winkelaufgelöste ESD-Messungen der Ionendesorption (ESDIAD = Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution) an adsorbierten Atomen /38/ und Molekülen /5/ zeigen zum Teil starke Anisotropien, die die Symmetrie der Festkörperoberfläche bzw. die Orientierung adsorbierter Moleküle widerspiegeln. Clinton /39/ hat zur weiteren Erklärung eine quantenmechanische Streutheorie auf der Basis des MGR-Modells entwickelt. Mit der auf drei Dimensionen erweiterten Reflexionsnäherung des Franck-Condon-Übergangs berechnete er die ionischen Desorptionsquerschnitte. Sein Modell zeigt, daß die Desorptionswahrscheinlichkeit in Richtung des Maximums der Vibrationsamplitude des Grundzustands am größten ist. Da die Desorptionszeit ($\sim 10^{-14}$ sec) klein gegen eine Vibrationsperiode ($10^{-12} - 10^{-13}$ sec) ist, wird die Winkelverteilung der Ionen primär durch den Anfangszustand des Adsorbats (Orientierung der chemischen Bindung) bestimmt /8,39/. Der Einfluß von Endzustandseffekten auf die Winkelverteilung, wie Reneutralisierung und Bildkraft wurden in diesem Modell noch nicht behandelt. Woodruff /40/ zeigte im Fall adsorbierter Atome, daß lokale Neutralisierungseffekte zu stark verringerten Öffnungswinkel führen können. Im Fall der Fragmentationendesorption bei chemisorbierten Molekülen (z.B. H^+ von H_2O , wobei der Sauerstoff am Metall gebunden ist) ist der Einfluß der Reneutralisierung stark verringert /41/. Der Einfluß der Bildkraft bleibt aber weiterhin erhalten; sie bewirkt in allen Fällen eine Vergrößerung des polaren Desorptionswinkels /42/. Ein unter dem Bindungswinkel α_i (auf die Metalloberfläche bezogen) anfänglich desorbierendes Ion erreicht den Detektor unter dem Winkel α_o der gegeben ist durch /42/

Tabelle 2.1

Gegenüberstellung der verschiedenen ESD-Modelle (h = Leerstelle, h-e = Elektron-Loch-Anregung)

ESD-Modelle	Primäre Anregungen		Endzustände (Valenz- elektronen- bereich)	Desorptions- schwellen	Mechanismen
	Rumpf- elektronen- bereich	Valenz- elektronen- bereich			
Menzel-Gomer /2/ Redhead /3/	-	1h bzw. 1h-1e	1h bzw. 1h-1e	3 eV - 25 eV	Franck-Condon- Übergang
Brenig /8/ Ramaker /21/ Antoniewicz /23/	-	1h	2h-1e	20 eV - 50 eV	Konfigurations- wechselwirkung
Knotek-Feibelman /26/ Franchy-Menzel /27	1h	-	2h	20 eV - keV	Auger-Zerfall
Jaeger et al. /29/ Ramaker /21/	1h 1h	1h bzw. 1h-1e	3h bzw. 3h-1e	Bindungs- energie des Rumpfniveaus plus ΔE $\Delta E \sim 20\text{eV}-60\text{eV}$	Auger-Zerfall plus Mehrelektronen- anregung (shake-up, shake-off)

$$\cos \alpha_0 = \cos \alpha_i \left[\frac{1 + V_I / [E_k' - V_I] \cos^2 \alpha_i}{1 + V_I / (E_k' - V_I)} \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

wobei V_I das abgeschirmte Bildkraftpotential und E_k' die gemessene kinetische Energie des Ions ist. Das abgeschirmte Bildkraftpotential V_I läßt sich durch

$$V_I = - e^2 / 4 (z + k^{-1}) \quad (2.11)$$

beschreiben, wobei z der Abstand des Ions senkrecht zur Oberfläche, e die Elementarladung und k^{-1} die Thomas-Fermi-Abschirmlänge ist. Typische Werte für k^{-1} liegen zwischen 0,4 Å bis 0,6 Å. Gleichung (2.10) impliziert die Existenz eines kritischen Wertes für den Winkel α_i (cut-off angle), oberhalb dessen keine Ionendesorption beobachtbar ist. Falls der Betrag

$$\left| \frac{V_I}{(E_k' - V_I) \cos^2 \alpha_i} \right| > 1 \quad (2.12)$$

ist, verläuft die Trajektorie des Ions so flach, daß aufgrund des attraktiven Bildkraftpotentials ein Wiedereinfang möglich ist. Dies sollte zu chemischen Veränderungen in der Adsorptionsschicht von chemisorbierten Molekülen führen.

2.1.4 ESD-Kinetik

Die totale Desorptionsrate $-\frac{dN}{dt}$ der unter Elektronenbeschuß ausgelösten Teilchen ist bei fester Elektronenenergie eine lineare Funktion der Primärelektronenflusses $\dot{n}_e$ (Elektronen/cm² sec) und der Zahl der auf ESD-aktiven Plätzen adsorbierten Teilchen N , so daß sich der Desorptionsprozeß in Form einer Ratengleichung 1. Ordnung schreiben läßt /48/

$$-\frac{dN}{dt} = q^{\text{tot}} \cdot \dot{n}_e \cdot N \quad (2.13)$$

Wobei q^{tot} der totale ESD-Wirkungsquerschnitt ist. Die totale Desorptionsrate und der totale ESD-Wirkungsquerschnitt setzen sich aus Beiträgen der verschiedenen desorbierenden Spezies (Ionen, Neutralteilchen etc.) sowie verschiedener

Bindungszustände zusammen. Integration von Gleichung (2.13) führt zu

$$N(t) = N(t=0) \cdot \exp(-q^{\text{tot}} \cdot \dot{n}_e \cdot t) \quad (2.14)$$

und beschreibt die zeitliche Änderung der Teilchenkonzentration $N(t)$ auf der Oberfläche, hervorgerufen durch ESD. Aus Gleichung (2.14) lassen sich zwei Grenzfälle ableiten:

- a) Im dynamischen Grenzfall ist die Elektronenstromdichte groß, so daß die Desorptionszeitkonstante und somit der totale Wirkungsquerschnitt bestimmt werden kann.
- b) Im quasi-stationären Fall benutzt man sehr kleine Elektronenstromdichten, so daß eine Änderung der Adsorbatzusammensetzung während der Meßzeit t weitgehend vermieden wird: $N(t) \approx N(t=0)$. In diesem Fall kann ESD als Sonde zur Analyse von Adsorbatschichten benutzt werden.

Betrachtet man ausschließlich den Anteil einer desorbierenden Spezies z.B. einer positiven Ionensorte, so ergibt sich für den gemessenen Ionenstrom i^+ die Beziehung

$$i^+ = q^+ \cdot I_e \cdot N \quad (2.15)$$

wobei I_e der Primärelektronenstrom ist. Für den Fall der Ionendesorption aus mehreren Bindungszuständen k , setzt sich der Wirkungsquerschnitt für Ionendesorption q^+ additiv zusammen:

$$q^+ = \sum_k q_k^+ \quad (2.16)$$

Das ESD-Ionensignal ist somit zur Unterscheidung verschiedener Bindungszustände geeignet, wie aus der Literatur bekannt ist /43/. Andererseits würde man im Falle der ausschließlichen Existenz eines Bindungszustandes erwarten, daß i^+ linear mit der Bedeckung ansteigt. Diese Annahme kann näherungsweise gut erfüllt sein, wie Untersuchungen z.B. an CO/W(110) /44/ zeigen. In anderen Fällen z.B. CO/Ni(111) /16/ ist sie keine gute Näherung. Ob q^+ von der Bedeckung unabhängig ist oder nicht, hängt zum Teil vom jeweiligen ESD-Prozeß ab und muß für den Einzelfall untersucht werden.

2.2 Begleitende Meßmethoden

2.2.1 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 gezeigt wurde, kann die Rumpffionisation zur Aussendung von Auger-Elektronen mit der kinetischen Energie $E_{\alpha\beta\gamma}^A$ (Gleichung 2.6) führen. Die Energie der Auger-Elektronen ist von der Primärelektronenenergie unabhängig und daher für jedes Element charakteristisch. Diese Tatsache wird bei der Auger-Elektronenspektroskopie zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen ausgenutzt. Zur Bezeichnung des Auger-Übergangs wird die aus der Röntgen-Spektroskopie bekannte Nomenklatur benutzt. Danach bezeichnen die Indizes α, β, γ die entsprechenden Schalen (K, L, M...) der beteiligten Elektronen. Diese atomare Beschreibung bleibt auch für den Festkörper noch gültig, solange die beteiligten Niveaus nicht an der Bindung teilnehmen. Falls eins oder beide Elektronen (β, γ) aus dem Valenzband stammen, spricht man von einem XYV oder XVV Übergang, wobei X bzw. Y innere Schalen bezeichnen. Bei diesen Übergängen ist die Energieverteilung der Auger-Elektronen wegen der Valenzbandbreite verbreitert und ist aufgrund der Variationen der Zustandsdichte mehr oder weniger strukturiert. Da ein Element, vor allem bei höheren Ordnungszahlen, eine Vielzahl von Auger-Übergängen besitzt, wird für den praktischen Gebrauch eine Elementanalyse durch Vergleich mit bekannten Spektren /45/ durchgeführt.

Die Oberflächenempfindlichkeit der Auger-Elektronenspektroskopie wird durch die mittlere freie Weglänge $\lambda_e(E)$ der Auger-Elektronen im Festkörper bestimmt. $\lambda_e(E)$ ist nahezu Materialunabhängig und besitzt für Elektronenenergien von ~ 100 eV ein Minimum von $\sim 5 \text{ \AA}$ /46/. Typische Auger-Elektronenenergien liegen zwischen 50 eV und 1000 eV, so daß sich Informationstiefen von $5 \text{ \AA}$ - $15 \text{ \AA}$ ergeben.

Unter der Voraussetzung, daß die Form der Energieverteilung der Auger-Elektronen von der Bedeckung nicht beeinflußt wird, ist der Spitze-Spitze Wert (peak-to-peak Höhe) der differenzierten Auger-Elektronenenergieverteilung $dN(E)/dE$ proportional zur entsprechenden Elementkonzentration. Damit läßt sich die Auger-Elektronenspektroskopie auch zur Bestimmung der relativen Ad-

sorbatkonzentrationen verwenden. Um keine Fehlinterpretation der Meßergebnisse zu erhalten, müssen in diesem Fall ESD-Effekte (Abschnitt 2.1) aufgrund der verwendeten relativ hohen Elektronenstromdichten berücksichtigt werden. Der Einfluß der elektronenstimulierten Desorption bei der Auger-Messung läßt sich experimentell bestimmen und mit Hilfe von Gl. (2.14) auswerten. Dadurch ist eine gezieltere Wahl der optimalen Meßbedingungen möglich.

2.2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Zur Strukturanalyse von geordneten Festkörperoberflächen durch Beugung niederenergetischer Elektronen /47/ nutzt man die Welleneigenschaften, sowie die durch die Coulomb-Wechselwirkung bedingte geringe Eindringtiefe der Elektronen aus. Letzteres hat zur Folge, daß die Beugung im wesentlichen durch die Struktur der obersten Atomlage bestimmt wird und die Beugungsreflexe nur in Rückwärtsstreuung beobachtet werden können. Die Wellenlänge λ eines Elektrons ist durch die de Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$ gegeben, wobei h das Plank'sche Wirkungsquantum und p der Impuls des Elektrons ist. Für den praktischen Gebrauch läßt sich die Näherung $\lambda[\text{\AA}] \approx (150/E[\text{eV}])^{1/2}$ verwenden, wobei E die kinetische Energie der Elektronen ist. Für Elektronenenergien von 10 eV - 100 eV ergeben sich Werte für λ , die in der Größenordnung der Gitterkonstanten der meisten Kristallstrukturen liegen.

Aufgrund fehlender Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche wird die Richtung der Beugungsmaxima durch zwei der drei Laue-Gleichungen festgelegt.

$$\begin{aligned}\underline{a}_1 \cdot (\underline{s} - \underline{s}_0) &= n_1 \lambda \\ \underline{a}_2 \cdot (\underline{s} - \underline{s}_0) &= n_2 \lambda\end{aligned}\tag{2.17}$$

wobei $\underline{a}_1, \underline{a}_2$ die Basisvektoren der zweidimensionalen Einheitsmasche des Gitters im Ortsraum und $\underline{s}_0$ bzw. $\underline{s}$ die Einheitsvektoren des einfallenden bzw. auslaufenden Elektronenstrahls sind; n_1, n_2 sind ganze Zahlen. Mit den reziproken Basisvektoren $\underline{b}_j$ und unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\underline{a}_i \cdot \underline{b}_j = 2 \pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2\tag{2.18}$$

für den reziproken Gittervektor

$$\underline{g}_k = k\underline{b}_1 + l\underline{b}_2 \quad (2.19)$$

und der Einführung des Wellenzahlvektors $\underline{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \underline{s}_0$ ergibt sich als Lösung von Gl. (2.17)

$$\Delta \underline{k} = (\underline{k} - \underline{k}_0) = \underline{g}_k \quad (2.20)$$

Ein Beugungsreflex tritt also nur dann auf, wenn die Differenz zwischen dem Wellenzahlvektor des gebeugten und einfallenden Strahls einem reziproken Gittervektor entspricht.

Bei den meisten reinen Metalloberflächen ist die Struktur der Oberfläche identisch mit der Struktur des Grundgitters, d.h. die Oberflächenstruktur entspricht einer Projektion der Volumenstruktur auf die Oberfläche. Ausnahmen bilden rekonstruierte Oberflächen, wie sie am Beispiel der Pt(100) Fläche noch in Kapitel 2.3 behandelt werden. Ebenso wie die Rekonstruktion einer Oberfläche können auch Adsorbate, z.B. chemisorbierte Moleküle, zu geordneten Überstrukturen führen, deren Gitter nicht mehr dem Grundgitter entspricht. Führt man für das Überstrukturgitter die Basisvektoren $\underline{a}'_1, \underline{a}'_2$ ein, so läßt sich, auf das Grundgitter mit den bekannten Basisvektoren $\underline{a}_1, \underline{a}_2$ bezogen, aus dem Verhältnis der Länge der Basisvektoren $|\underline{a}'_1|/|\underline{a}_1|$ und $|\underline{a}'_2|/|\underline{a}_2|$ und dem Drehwinkel ζ der beiden Gitter die Überstruktur beschreiben.

Eine allgemeine Form der Beschreibung, die auch inkohärente Strukturen (d.h. Überstruktur und Substratstruktur besitzen keine gemeinsame Periodizität) berücksichtigt, wird durch die Matrixschreibweise

$$\underline{a} = M \cdot \underline{a}' \quad (2.21)$$

möglich, wobei M die Transformationsmatrix

$$M = \begin{Bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{Bmatrix} \quad (2.22)$$

ist. Die Elemente von M sind je nach Zusammenhang zwischen Überstruktur und Grundgitter entweder ganze Zahlen (einfache Überstruktur) oder rationale Zahlen (Koinzidenz-Struktur) oder irrationale Zahlen (inkohärente Struktur).

2.2.3 Thermische Desorption

Die thermische Desorption läßt sich als eine Reaktion zwischen dem adsorbierten Teilchen und der Festkörperoberfläche auffassen, die mit einer bestimmten Kinetik abläuft. Die Desorptionsrate $r_d = -dN/dt$ ist eine Funktion der Adsorbatkonzentration N und der Temperatur T und wird durch die Arrhenius Gleichung beschrieben /48/

$$r_d = N^m \cdot v_m \cdot \exp(-E_m/RT) \quad (2.23)$$

wobei m = Reaktionsordnung (1. oder 2. Ordnung)

v_m = Praexponent oder Frequenzfaktor (i. allg. unabhängig von T)

E_m = Aktivierungsenergie für die Desorption

R = Gaskonstante

Die Gesamtzahl der adsorbierten Teilchen N erhält man aus der Integration

$$N = \int_0^{\infty} r_d(t) dt \quad (2.24)$$

Informationen über die Desorptionskinetik und somit über die Wechselwirkung des Adsorbats mit der Festkörperoberfläche lassen sich mittels der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) gewinnen. Dabei wird die adsorbatbedeckte Oberfläche mit definierter Aufheizgeschwindigkeit z.B. $\beta = dT/dt$ erwärmt und gleichzeitig wird die durch die Desorptionsprodukte verursachte Druckänderung ΔP als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen. Eine Identifizierung der Desorptionsprodukte kann mittels eines Massenspektrometers erfolgen. Ist das Produkt aus Aufheizrate β und Pumpgeschwindigkeit τ des UHV-Systems $\beta \cdot \tau < 2$, so ist die gemessene Druckänderung ΔP in guter Näherung proportional zur Desorptionsrate r_d /49/. Außer der Druckänderung ΔP kann

auch jede andere Meßgröße, die über eine bekannte Funktion mit der Teilchenkonzentration N verknüpft ist, zur Bestimmung des temperaturabhängigen oder zeitabhängigen Verlaufs der Desorptionsrate benutzt werden.

Erwärmt man die Probe linear mit der Zeit t , d.h. $T = T_0 + \beta \cdot t$, so ergibt sich für das Maximum der Desorptionsrate $dr_d/dt = 0$ bei der Temperatur T_p aus Gleichung (2.23)

$$E_1/RT_p^2 = (v_1/\beta) \cdot \exp(-E_1/RT_p) \quad \text{für } m = 1 \quad (2.25)$$

beziehungsweise

$$E_2/RT_p^2 = (2N_p \cdot v_2/\beta) \cdot \exp(-E_2/RT_p) \quad \text{für } m = 2 \quad (2.26)$$

wobei N_p die Teilchenkonzentration im Maximum der Desorptionsrate ist. Man erkennt, daß für eine Reaktion 2. Ordnung die Lage des Desorptionsmaximums von N_p abhängig ist und zwar das T_p mit zunehmender Adsorbatkonzentration N abnimmt. Dagegen sollte für eine Reaktion 1. Ordnung die Lage von T_p unabhängig von N sein. Aus den Gleichungen (2.25) bzw. (2.26) lassen sich weiterhin bei Kenntnis der Präexponenten die Aktivierungsenergien für die Desorption bestimmen. Die Auswertung der Desorptionsspektren mittels Gleichung (2.25) bzw. (2.26) setzt allerdings folgende Annahmen voraus:

- a) eine gleichförmige Oberfläche mit identischen Adsorptionsplätzen
- b) es existieren keine Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen.
- c) es erfolgt keine Strukturänderung der Oberfläche durch das Adsorbat und während des Desorptionsprozesses

Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, so wird die Interpretation der TPD Spektren nicht mehr eindeutig /50/. Im Extremfall, z.B. bei autokatalytischen Reaktionen, werden Desorptionsmaxima beobachtet die formal 1. Ordnung gehorchen und sich durch eine extrem geringe Halbwertsbreite (< 10 K) auszeichnen /51/. Die Desorptionsrate läßt sich durch Annahme attraktiver Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen mittels

$$r_d = N \cdot v \cdot \exp[-(E + \omega\theta)/RT] \quad (2.27)$$

beschreiben, wobei ω die Wechselwirkungsenergie und $\theta = N/N_s$ die auf die Adsorptionsplätze N_s bezogene Bedeckung ist. Von der Sättigungsbedeckung ausgehend, steigt bei einer isothermen Messung die Desorptionsrate als Funktion der Zeit trotz abnehmender Bedeckung an und durchläuft ein Maximum. Im Gegensatz zu einer nichtautokatalytischen Reaktion (Gl. 2.23), bei der die Desorptionsrate monoton mit der Zeit abfällt.

Die Anwesenheit von Adsorbaten kann die Position der Substratatome der obersten Lage der Festkörperoberfläche beeinflussen. Bei einer bestimmten kritischen Bedeckung oder Temperatur erfolgt eine Phasenumwandlung der Oberfläche. Dieses Phänomen ist als adsorbatinduzierte Phasenumwandlung bekannt /57,58/. Im Zusammenhang mit dem Auftreten extrem schmaler thermischer Desorptionsstrukturen bei autokatalytischen Reaktionen werden außer attraktiver Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen seit kurzem auch Strukturänderung der Oberflächen (Phasenumwandlungen) diskutiert /52/.

2.3 Oberflächenrekonstruktion

Die Pt(100) Oberfläche gehört zu einer Gruppe von Metalloberflächen, deren Oberflächenstruktur in verschiedenen Modifikationen (nichtrekonstruiert - rekonstruiert) auftreten kann. Deshalb soll im folgenden das Phänomen der Rekonstruktion und damit der Phasenumwandlung, sowie die zur Zeit bekannten Eigenschaften der Pt(100) Fläche kurz beschrieben werden.

2.3.1 Rekonstruktion und Phasenumwandlung

Das Fehlen der nächsten Bindungspartner an der Oberfläche stellt für den Festkörper eine Störung dar, die spezifische Oberflächenphänomäne hervorruft. So führt die Aufhebung der Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche und das abrupte Abklingen des Potentials an der Oberfläche zu neuen Randbedingungen sowohl für den strukturellen als auch elektronischen Teil des Systems Festkörper-Oberfläche. Dies kann eine Relaxation, d.h. eine Verschiebung der gesamten Oberflächenschicht senkrecht zur Oberfläche und/oder

eine Rekonstruktion der Oberfläche zur Folge haben. Bei der Rekonstruktion nehmen die Oberflächenatome neue laterale Gleichgewichtspositionen ein, so daß die Struktur der Oberfläche von der Volumenstruktur abweicht. Eine Rekonstruktion tritt auf, wenn die rekonstruierte Fläche energetisch günstiger ist als die nichtrekonstruierte Form; bei einer kritischen Temperatur T_c erfolgt dann ein Phasenübergang von der nichtrekonstruierten zur rekonstruierten Fläche.

Ein Phasenübergang eines Systems im thermischen Gleichgewicht erfolgt, wenn unter den neuen Randbedingungen für die freie Energie F ein Minimum existiert. Besitzt die erste Ableitung von F nach der Temperatur T (d.h. die Entropie) für $T = T_c$ eine Unstetigkeitsstelle, so bezeichnet man dies als einen Phasenübergang 1. Ordnung. Bei dieser Art der Phasenumwandlung kann eine Hysterese auftreten, d.h. Hin- und Rückweg der Phasenumwandlung sind nicht identisch. Ein Phasenübergang 2. Ordnung liegt vor, wenn die 2. Ableitung von F (d.h. die spezifische Wärme) bei $T = T_c$ unstetig ist.

Die Differenz der freien Energien zwischen der nichtrekonstruierten und rekonstruierten Fläche ist durch

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \quad (2.28)$$

gegeben. Schluter /53/ hat nun sowohl den Energieterm ΔE als auch den Entropieterm ΔS in einen strukturabhängigen und einen, die elektronische Wechselwirkungen beschreibenden Teil zerlegt.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{gitter}} + \Delta E_{\text{el}}^{\text{aktiv}} \quad (2.29)$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gitter}} + \Delta S_{\text{el}} \quad (2.30)$$

um daran den Mechanismus der Phasenumwandlung von der nichtrekonstruierten zur rekonstruierten Oberfläche zu diskutieren. Der Term ΔE_{gitter} kann als elastische Rückstellkraft des Gitters aufgefaßt werden und wirkt der Phasenumwandlung entgegen. Anders der Term $\Delta E_{\text{el}}^{\text{aktiv}}$: er ist die treibende Größe der Phasenumwandlung, wobei Schluter zwei Grenzfälle unterscheidet:

- a) die starke Rekonstruktion, z.B. $\text{Si}(100)(2 \times 1)$. Eine Energieerniedrigung

bei der Rekonstruktion wird durch absättigen freier chemischer Bindungen hervorgerufen, bei denen die Majorität der Valenzelektronen beteiligt ist.

- b) die schwache Rekonstruktion z.B. W(100)c(2x2). Nur ein kleiner Anteil der Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus trägt zur Verringerung von ΔE_{el}^{aktiv} bei. Durch eine Ladungsdichtewelle (charge density wave) mit geeigneter Wellenlänge wird eine Energielücke an der Fermi-Energie hervorgerufen. Falls die Ladungsdichtewelle eine Kohärenzlänge eines mehrfachen der Gitterkonstanten besitzt, kann als Folge der Elektron-Phonon-Kopplung die Frequenz ω des optischen Zweiges der Gitterschwingungen so stark gedämpft werden ($\omega \rightarrow 0$), daß die aus der Gleichgewichtslage ausgelenkten Gitteratome "einfrieren" und das System eine geänderte Struktur aufweist. Dieser Mechanismus ist auch unter dem Begriff "weiche optische Phononen" bekannt /54/.

Der Entropie-Term ΔS (Gl. 2.30) sollte sich insgesamt erniedrigen, da beide Anteile durch die Rekonstruktion reduziert werden. Da $\Delta S < 0$ ist, wirkt der Term $-T\Delta S$ (Gl. 2.30) der Energiedifferenz $\Delta E < 0$ entgegen. Für $\Delta F = 0$ findet bei $T = T_c$ schließlich die Phasenumwandlung von der nichtrekonstruierten zur rekonstruierten Oberfläche statt.

Da chemisorbierte Moleküle oder Atome den Valenzelektronenbereich und somit ΔE_{el}^{aktiv} beeinflussen, sollten sich Unterschiede in der Stabilität der Rekonstruktion für beide Grenzfälle a), b) als Folge der Chemisorption zeigen (adsorbatinduzierte Phasenumwandlung).

2.3.2 Die Pt(100) Oberfläche

Die saubere nichtrekonstruierte Pt(100) Oberfläche besitzt eine quadratische Einheitsmasche mit einer Kantenlänge von $e = a/\sqrt{2} = 2,77 \text{ \AA}$, mit $a = 3,92 \text{ \AA}$ der Pt-Gitterkonstanten /55/. Da bei der nichtrekonstruierten Pt-Fläche die Oberflächenstruktur der Volumenstruktur entspricht, werden im LEED-Bild nur die Grundgitterreflexe beobachtet, so daß die nichtrekonstruierte Fläche auch als 1x1 Struktur bezeichnet wird.

Die exakte Struktur der rekonstruierten Pt(100) Oberfläche ist nicht genau bekannt. Es wird angenommen, daß die oberste Atomlage aus Domänen besteht, die eine hexagonale dichtgepackte Struktur besitzen. Die Fehlanpassung der hexagonalen Schicht zur quadratischen Unterlage führt zu vergrößerten Einheitszellen, so daß sich aufgrund der kürzeren reziproken Gittervektoren Überstruktureflexe im Beugungsbild zeigen, die durch die konstruktive Überlagerung der Intensitäten aus jeweils orthogonalen Domänen gebildet werden /54/. Näherungsweise läßt sich das Beugungsbild der rekonstruierten Pt(100) Fläche durch eine 5x20 Überstruktur beschreiben. Die Annahme einer hexagonalen Überstruktur ist insofern plausibel, da diese Struktur bei allen kubisch-flächenzentrierten Kristallstrukturen die niedrigste freie Oberflächenenergie besitzt, so daß trotz einer gewissen Welligkeit (Korrugation) der Oberfläche, als Folge der Fehlanpassung zur Unterlage, ein Energiegewinn übrig bleibt. Andererseits weist diese Struktur eine um ~20% höhere Dichte gegenüber der nichtrekonstruierten Fläche auf, so daß sich beim Phasenübergang das Problem des "Materialtransports" ergibt. Um dieses Problem zu umgehen, wurden andere Strukturmodelle entworfen /54/ die zum Teil jedoch energetisch ungünstiger sind.

Beide Modifikationen der Pt(100) Oberfläche unterscheiden sich nicht nur in der geometrischen Anordnung der Oberflächenatome, sondern auch in der elektronischen Struktur, den chemischen Eigenschaften und der thermischen Stabilität. So zeigt sich im Photoemissionsspektrum bei der 1x1 Fläche eine charakteristische Zusatzemission bei 0.2 eV unterhalb des Fermi-Niveaus, die bei der 5 x 20 Struktur fehlt und als Oberflächenzustand interpretiert wird /12/. Die 1x1 Fläche ist chemisch aktiver: Die Adsorption von NO erfolgt auf der 1x1 Fläche bei 300 K teildissoziativ, bei der 5x20 Fläche dagegen ausschließlich molekular /10/. Auch sind die Anfangshafteffizienten für eine Reihe von Adsorbaten (O_2 , H_2) bei der 1x1 Fläche deutlich größer als bei der 5x20 /12/. Während die 5x20 Struktur im Temperaturbereich von $50\text{ K} < T < 1100\text{ K}$ thermisch stabil ist, ist die 1x1 Phase metastabil und wandelt sich bei Kristalltemperaturen $T > 420\text{ K}$ in die rekonstruierte 5x20 Form um /54/.

Im Gegensatz zur W(100) Fläche weist die Pt(100) Fläche einen mit der Temperatur irreversiblen Phasenübergang auf. In Abb. 2.3 ist die freie Energie

der Oberfläche als Funktion der Konfiguration und der Bedeckung θ schematisch in Form eines Potentialdiagramms dargestellt. Im Fall der reinen Pt-Oberfläche ($\theta = 0$) liegt das Minimum der freien Energie für die nicht-rekonstruierte 1×1 Fläche bei einer höheren Energie als das der rekonstruierten 5×20 Struktur. Beide Minima sind durch eine Aktivierungsbarriere getrennt. Die Aktivierungsenergie für die $1 \times 1 \rightarrow 5 \times 20$ Umwandlung der sauberen Pt(100) Fläche wurde zu ~ 23 kcal/mol bestimmt /56/.

Durch die Adsorption bestimmter Gase z.B. CO, NO, wird dagegen die 1×1 Phase energetisch begünstigt, so daß beim Überschreiten einer kritischen Bedeckung θ_{crit} ein adsorbatinduzierter Phasenübergang in umgekehrter Richtung, $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ erfolgt. Bei der durch CO Adsorption induzierten $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung wurde eine kritische CO Bedeckung von $\theta_{\text{CO}}^{\text{crit}} \sim 0,08 \pm 0,05$ ML ermittelt /57/. Die Aktivierungsenergie für die Phasenumwandlung bei der adsorbatbedeckten Oberfläche scheint relativ gering zu sein, da eine komplette Phasenumwandlung über die gesamte makroskopische Fläche durch CO Adsorption noch bei Temperaturen von ~ 150 K erfolgt /58/. Durch eine chemische Reaktion läßt sich das Adsorbat entfernen, so daß sich eine saubere Pt(100) 1×1

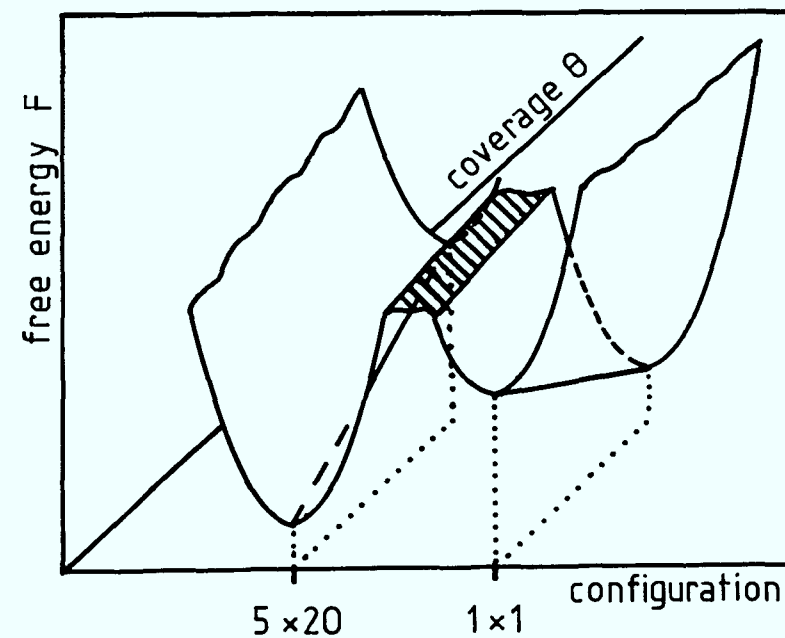


Abb. 2.3

Schematische Darstellung der freien Energie F der Pt(100) Fläche als Funktion der Konfiguration der Oberfläche und der Bedeckung (nach /56/).

Fläche präparieren läßt /11,12/, die bis zu einer Temperatur von ~ 420 K stabil ist. Hysterese Phänomene, die bei der $5 \times 20 \rightleftharpoons 1 \times 1$ Phasenumwandlung gefunden wurden, lassen auf einen Übergang 1. Ordnung schließen.

Außer der rekonstruierten Pt(100) 5×20 Fläche bildet sich bei Temperaturen > 1100 K noch eine weitere rekonstruierte Form die Pt(100) $\sqrt{29} \times \sqrt{170}$ Struktur aus /54/, die durch eine Drehung um $\sim 0.7^\circ$ der hexagonalen Einheitsmasche gegen das Grundgitter erklärt werden kann. Diese rekonstruierte Form der Pt(100) Fläche bleibt auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur oder darunter erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurden an dieser Rekonstruktionsform jedoch keine Untersuchungen durchgeführt.

3. Versuchsaufbau und experimentelle Grundlagen

3.1 Versuchsaufbau

Die Edelstahl-Vakuumkammer hat einen Durchmesser von 30 cm und ist in der Mitte durch einen Weehler-Flansch teilbar. Im unteren Teil des Rezipienten ist eine Titan-Sublimationspumpe zusammen mit einer Kryowand eingebaut; weiterhin sind noch eine Ionenzerstäuberpumpe (Saugleistung 110 L/sec) und über eine Turbomolekularpumpe (Saugleistung 100 L/sec) angeflanscht. Die Turbomolekularpumpe wurde zur Erzeugung des Grobvakuums ($\sim 10^{-5}$ mbar) und während der Ausheizphase verwendet. Nach mehrstündigen Ausheizen ($\sim 200^\circ \text{C}$) betrug der Basisdruck $\sim 5 \times 10^{-11}$ mbar; die Druckmessung erfolgte mit einer Ionisationsmeßröhre vom Bayard-Alpert Typ.

Der obere Teil des ursprünglich vorhandenen Rezipienten wurde umgebaut, um die für die geplanten Messungen notwendigen Komponenten, sowie die für die Probenpräparation erforderlichen Hilfsmittel aufnehmen zu können. Die Anordnung der wesentlichen Komponenten ist in Abb. 3.1 schematisch wiedergege-

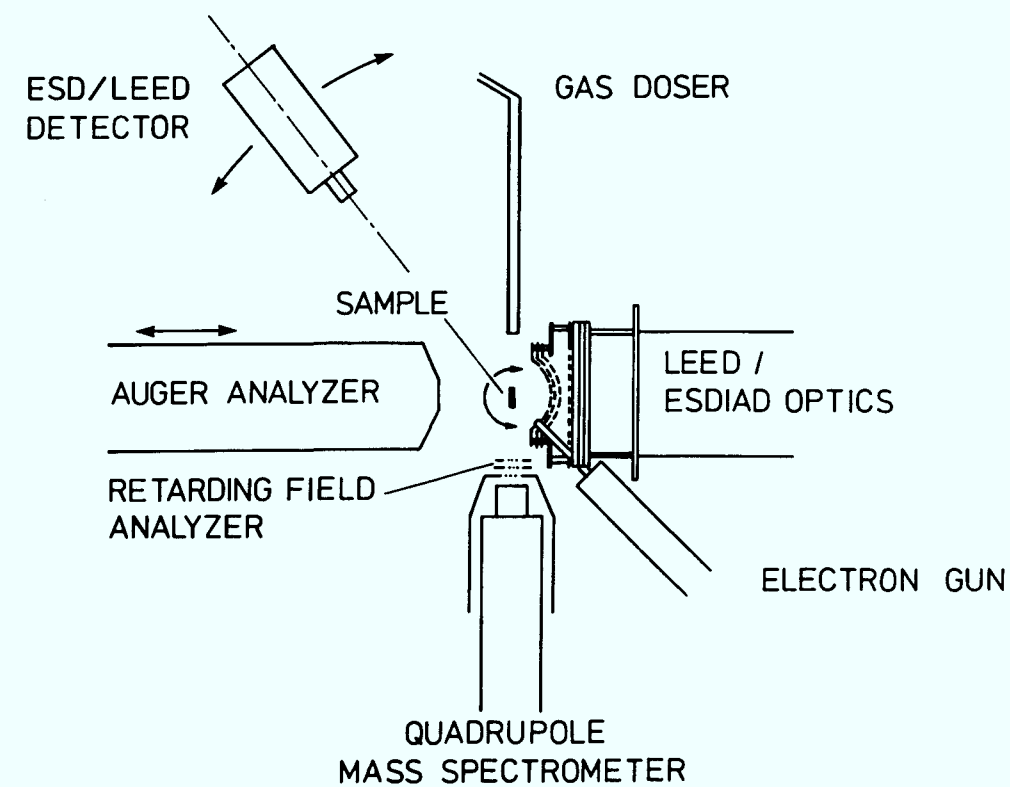


Abb. 3.1

Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

ben. Der Übersicht halber sind diverse Dosierventile, eine Ionenzerstäubungskanone und eine zusätzliche Elektronenkanone nicht eingezeichnet.

Die Probe ist im Zentrum der Experimentierkammer angeordnet und kann mittels eines Probenmanipulators sowohl um den Polar- als auch Azimutwinkel gedreht werden. Zusätzlich ist eine Verschiebung ($\pm 1,2$ cm) der Probe in der x-y Ebene (Meßebene) als auch senkrecht dazu in der z-Richtung ($\pm 2,5$ cm) möglich.

Als Probe wurde ein runder, 35 mm^2 großer Platineinkristall verwendet, dessen Oberfläche auf $0,2^\circ$ genau in der (100) Ebene orientiert ist. Der Kristall ist auf einen Tantalträger geklemmt der über zwei Wolfram-Stäbchen am Manipulator befestigt ist. Zur Temperaturmessung wurden zwei Thermoelemente verwendet: ein Pt/PtRh Element, das an die untere Kante des Kristalls, sowie ein Ni/NiCr Element, das am Ta-Träger dicht an der Probe angepunktet ist. Die Temperatureichung der Thermoelemente erfolgte mit einem optischen Pyrometer; die relative Genauigkeit der Temperaturmessung lag bei $\pm 1^\circ$. Durch direkten Stromdurchgang kann die Probe auf Temperaturen von ~ 1400 K geheizt werden. Die Kühlung der Probe auf Temperaturen von ~ 180 K erfolgt über die Stromzuführungslitze, die mit einem kleinen LN_2 -Tank in thermischem Kontakt ist.

Wie in Abb. 3.1 dargestellt ist die UHV-Kammer noch mit folgenden Komponenten ausgestattet:

- a) LEED/ESDIAD Optik mit Elektronenkanone,
- b) Quadrupolmassenspektrometer
- c) Auger-Spektrometer
- d) Raumwinkelgoniometer mit ESD/LEED-Detektor
- e) Gasdosiersystem

Diese Komponenten und die Meßbedingungen werden im folgenden beschrieben.

a) LEED/ESDIAD Optik

Die Strukturanalyse der Probenoberfläche mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) wurde mit der in Abb. 3.1 gezeigten LEED/ESDIAD Optik /59/ vorgenommen. Auf die optische Achse des LEED/ESDIAD Systems bezogen trifft der Elektronenstrahl der Elektronenkanone unter einem Winkel von 45° auf die Probenoberfläche. Die elastisch gestreuten Elektronen durchlaufen drei sphärisch gekrümmte Gitter deren Potentiale so gewählt sind, daß sie die Sekundärelektronen ausfiltern. Hinter den Gittern befindet sich ein Kanalplattenelektronenvervielfacher (Chevron-Anordnung, Fa. Gabilco Optics) der das Signal um den Faktor 10^6 verstärkt. Auf dem nachfolgenden Leuchtschirm wird das verstärkte Beugungsbild der Elektronen sichtbar gemacht. Die Verwendung des Kanalplattenelektronenvervielfachers hat den Vorteil, daß im Vergleich zu anderen LEED-Systemen mit extrem kleinen Elektronenstromdichten ($< 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) gearbeitet werden kann, was das Auftreten unerwünschter ESD-Effekte bei adsorbatbedeckten Oberflächen verhindert. Andererseits führt der Übergang von den sphärisch gekrümmten Gittern auf den ebenen Kanalplattenelektronenvervielfacher und somit die Projektion auf den ebenen Leuchtschirm zu starken Verzerrungen an den Rändern des Beugungsbildes.

Durch die Verwendung des Kanalplattenelektronenvervielfachers lassen sich die positiven ESD-Ionen verstärken, so daß deren Winkelverteilung auf dem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden kann (ESDIAD). Dazu müssen nur einige der zum Betrieb der Optik benutzten Potentiale invertiert werden.

b) Quadrupolmassenspektrometer

Zur Identifizierung der durch Elektronenbeschuß an adsorbatbedeckten Oberflächen ausgelösten Ionendesorption wurde ein Quadrupolmassenspektrometer (Fa. UTI, Type 100c) verwendet. Die vor das Massenspektrometer gedrehte Probenoberfläche wurde unter einem Winkel von 45° mit Elektronen aus der Elektronenkanone des LEED/ESDIAD System beschossen. Die Primärelektronenenergie konnte zwischen 50 eV und 3000 eV variiert werden, wobei sich allerdings in diesem großen Energieintervall die Größe und Lage des Brennflecks änderte. In diesem großen Energiebereich wurde deshalb

z.B. bei Desorptionsschwellenmessungen punktuell gemessen, so daß Lage und Größe des Brennflecks korrigiert werden konnten. Im Energiebereich von 400 eV bis 800 eV konnte der Brennfleckdurchmesser und seine Lage nahezu konstant gehalten werden, so daß hier kontinuierlich als Funktion der Primärelektronenenergie gemessen werden konnte. Zur Eichung der Primärelektronenenergie wurde ein Spannungskalibrator (Fluke 415 b) als Referenz verwendet, so daß die Potentialdifferenz zwischen der Glühkathode und der Probe auf 0,1 % genau gemessen werden konnte. Die verwendeten Elektronenstromdichten lagen je nach Anwendungsfall zwischen 10^{-7} und 10^{-2} A/cm² und wurden elektronisch auf ± 1 % stabilisiert.

Der Ionisator des Massenspektrometers war bei allen ESD-Messungen ausgeschaltet und der zum Teilchennachweis benutzte Elektronenvervielfacher mit kontinuierlicher Dynode (Channeltron, Fa. Galileo Optics, Type 4700) arbeitete im Zählbetrieb. Das Ausgangssignal wurde auf einen Vorverstärker (Fa. Ortec) gegeben und einer Impulszählkette bestehend aus einem Linearverstärker, einem Einkanaldiskriminator und einem Zähler zugeführt. Die Zählrate konnte zur Weiterverarbeitung entweder einem Kleinrechner (Fa. Hewlett-Packard, Type 9836S) zugeführt werden oder als Analogsignal umgewandelt direkt mit einem x-y Schreiber aufgezeichnet werden. Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit ($\sim$ Faktor 5) wurde eine 3-elementige Einzellinse vor der Eintrittsöffnung des Massenspektrometers angebracht.

Außer zur Massenanalyse der ESD-Ionen, bei der die Zählrate bei konstanter Primärelektronenenergie als Funktion der Massenzahl aufgezeichnet wurde, konnten mit dieser Anordnung auch Desorptionsschwellenmessungen durchgeführt werden. Dazu wurde die Zählrate des Ionensignals einer bestimmten Masse als Funktion der Primärelektronenenergie aufgenommen.

Um die kinetische Energie der desorbierenden Ionen zu bestimmen wurde die Einzellinse durch einen 3-Gitter Gegenfeldanalysator ersetzt und das Ionensignal bei konstanter Massenzahl und Primärelektronenenergie als Funktion der Gegenfeldspannung (mittleres Gitter) aufgenommen. Die Energieauflösung des Analysators wurde experimentell zu 0,5 eV bestimmt.

Außer für ESD-Messungen wurde das Massenspektrometer auch für thermische Desorptionsmessungen, zur Restgasanalyse und bei der Begasung der Probe zur Kontrolle der Gaszusammensetzung eingesetzt. In diesen Fällen war der Ionisator des Massenspektrometers eingeschaltet und der Elektronenvervielfacher wurde im Analog-Mode betrieben. Das verstärkte Ausgangssignal konnte direkt mit einem x-y Schreiber aufgezeichnet werden oder digitalisiert in den HP-Rechner eingelesen werden. Zur Untersuchung der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) konnte die Probe in einem Temperaturintervall von ~ 100 K linear mit Aufheizraten von 1 K/s bis 8 K/s geheizt werden. Die Partialdruckänderung wurde als Funktion der Thermospannung des Pt/PtRh Thermoelements gemessen.

c) Auger-Elektronenspektrometer

Die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche konnte mittels der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) untersucht werden. Als Spektrometer wurde ein kommerzieller Zylinderspiegelanalysator mit integraler Elektronenkanone verwendet (Fa. Varian). Aufgrund der Abbildungseigenschaften des Analysators mußte das Spektrometer bis auf ~ 5 mm vor die Probe herangefahren werden; nach Beendigung der AES-Messungen wurde das Spektrometer um ~ 150 mm zurückgefahren, um den für andere Untersuchungen notwendigen Bewegungsfreiraum zu erhalten. Gemessen wurde in Modulationstechnik mit phasenempfindlichem Nachweis des Elektronenvervielfachersignals durch einen Lock-in-Verstärker.

d) Raumwinkelgoniometer

Zur Messung der Winkelverteilung der ESD-Ionen und zur Bestimmung der Intensitäten von LEED-Reflexen wurde der Rezipient mit einem ESD/LEED-Detektor ausgerüstet, der auf einem Raumwinkelgoniometer montiert ist. In der Meßebeine kann das Goniometer einen Winkelbereich von 160° (Abb. 3.1) und senkrecht dazu einen Winkelbereich von $\pm 30^\circ$ überstreichen. Die Winkelauflösung liegt, von der benutzten Blende abhängig, zwischen $\pm 1^\circ$ und $\pm 4^\circ$. Der Detektor besteht aus einem Elektronenvervielfacher mit kontinu-

ierlicher Dynode (Fa. Valvo, Type X19B), einer Gegenfeldgitteranordnung und zwei den Akzeptanzwinkel begrenzenden Blenden. Der Elektronenvervielfacher arbeitet ausschließlich im Zählbetrieb und seine Ausgangspulse werden wie in b) beschrieben weiterverarbeitet.

Um zur Messung der LEED-Intensitäten in normaler Inzidenz arbeiten zu können wurde die integrale Elektronenkanone des Auger-Spektrometers benutzt. Damit der Elektronenstrahl noch ausreichend fokussiert werden konnte, mußte das Spektrometer auf ca. 10 cm vor die Probe herangefahren werden; dadurch wurde der ausnutzbare Winkelbereich des Goniometers stark eingeschränkt. Um bei ESDIAD-Messungen diesen Nachteil zu vermeiden wurde bei winkelaufgelösten ESD-Messungen mit einer zusätzlichen Elektronenkanone (nicht in Abb. 3.1 eingezeichnet) unter streifendem Einfall gearbeitet. Der Elektronenstrahl kann gepulst werden, so daß eine Massen- bzw. Energieanalyse der ESD-Ionen nach der Flugzeitmethode /59/ möglich ist.

e) Gasdosersystem

Bei der konventionellen Probenbegasung wird die Vakuumkammer für ein bestimmtes Zeitintervall mit dem zu adsorbierenden Gas gefüllt. Durch die Verwendung reaktiver Gase, wie NO und insbesondere NO₂ ergeben sich aufgrund der relativ hohen Partialdrücke (typisch 10⁻⁸ mbar bis 10⁻⁵ mbar) bei dieser Methode eine Reihe von Schwierigkeiten: so bewirken Austausch- und Zerfallsreaktionen der reaktiven Gase an den Wänden des Rezipienten oder in den Getterpumpen, sowie der termische Zerfall an den Glühwendeln der Ionisationsmeßröhre Veränderungen der Gaszusammensetzung. Außerdem ist die Bestimmung der Gasdosis durch Druckmessung mittels Ionisationsmeßröhre äußerst ungenau (Fehler 50 - 100 %).

Um diese Nachteile zu vermeiden ist die Versuchsanordnung mit einem Gasdosersystem ausgestattet worden. Ein Edelstahlrohr (Abb. 3.1) mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einer Gesamtlänge von 250 mm dient zur Erzeugung eines gut kollimierten Gasstrahls /60/. Über einen Schubmechanismus wird die Austrittsöffnung des Doserrohres bis auf ~ 8 mm an die Probenoberfläche herangefahren. Wie experimentell ermittelt wurde, ergibt

dieser Abstand eine homogene Begasung der Probenoberfläche. Zur Gaseinlaßseite hin ist das Doserrohr über ein Absperrventil mit einem Volumen bekannter Größe verbunden. Das gewünschte Gas kann über ein Dosierventil in das Volumen eingelassen werden, wobei der Gasdruck ($\sim 10^{-4}$ mbar bis 10^{-2} mbar) zerstörungsfrei mit einem Gasreibungsmanometer /61/ mit einer absoluten Genauigkeit von $< 1\%$ gemessen werden kann. Unter der Annahme der idealen homogen Begasung läßt sich aus dem gemessenen Druck, der bekannten Größe des Volumens und der Querschnittsfläche der Doserrohröffnung die Teilchendosis berechnen. Der relative Fehler bei der Dosisbestimmung liegt bei $\sim 5\%$.

Obwohl die Teilchenkonzentration vor der Probenoberfläche während der Begasung sehr hoch ist, steigt der Druck im UHV-System nur geringfügig auf $\sim 5 \times 10^{-10}$ mbar an, und fällt nach Beendigung der Begasung innerhalb weniger Sekunden wieder auf den Ausgangswert von $< 1 \times 10^{-10}$ mbar. Die Kontrolle der Gaszusammensetzung erfolgte mit dem Massenspektrometer. Dazu wurde die Pt-Probe seitlich mit Hilfe des Manipulators weggefahren, so daß die aus der Doseröffnung auströmenden Gasteilchen direkt in den Ionisationsraum des Massenspektrometers gelangten.

3.2 Probenpräparation und Charakterisierung der Pt(100) Fläche

Mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) wurden als Verunreinigungen auf der Pt(100) Oberfläche hauptsächlich Kohlenstoff, Silizium und in geringeren Mengen Schwefel und Phosphor gefunden. Kohlenstoff und Schwefel konnten in abwechselnden Reinigungszyklen durch Heizen der Probe auf 800 K bis 1000 K in einer O_2 Atmosphäre von $\sim 10^{-6}$ mbar und nachfolgendem kurzzeitigen Hochheizen auf 1300 K im UHV bei $\sim 5 \times 10^{-11}$ mbar entfernt werden. Silizium bzw. Siliziumoxid /62/ und Phosphor wurden zusätzlich durch Argonionenbeschuß (sputtern) entfernt. Zum Ausheilen der durch den Ionenbeschuß induzierten Defekte wurde die Probe für wenige Minuten im UHV bei ~ 1300 K geglüht. Aufgrund der Temperaturbehandlung rekonstruiert die Fläche als Pt(100) $\sqrt{29} \times \sqrt{170}$ Struktur. Anschließend wurde die Reinheit der Probenoberfläche mittels AES, temperaturprogrammierter Desorption (TPD) und elek-

tronenstimulierter Desorption (ESD) überprüft. Obwohl in den AES- und TPD-Spektren keine Verunreinigungen mehr nachweisbar waren, fanden sich geringe Mengen von F^+ , O^+ und H^+ Ionen in den ESD-Massenspektren (Abb. 3.2). Bauer /63/, der ein Massenspektrometer des gleichen Typs vom selben Hersteller (UTI) für ESD benutzte, zeigte, daß das F^+ Signal durch das Massenspektrometer selbst erzeugt wird. Als Ursprung des O^+ Untergrundsignals konnten Teile des oxidierten Tantal-Probenträgers identifiziert werden: Die kinetische Energie des O^+ Untergrundsignals liegt bei ~ 8 eV; dieselbe kinetische Energie konnte bei der O^+ Emission vom oxidierten Ta-Halter gemessen werden, wenn der Primärelektronenstrahl absichtlich auf Teile des Halters gelenkt wurde. Aufgrund des flachen Einfallwinkels von 45° des Primärelektronenstrahls kann das O^+ Untergrundsignal durch gestreute Elektronen am Ta-Halter ausgelöst werden, zumal Ta-Oxid für seinen hohen O^+ ESD-Wirkungsquerschnitt bekannt ist /24/. Das H^+ ESD-Signal wird von einer ESD-activen Minorität erzeugt, da in den TPD-Spektren keine H_2 Desorption nachweisbar war. Möglicherweise handelt es sich dabei um Wasserstoff, der an Silizium-Verunreinigungen gebunden ist, die unterhalb der Nachweisgrenze des Auger-Spektrome-

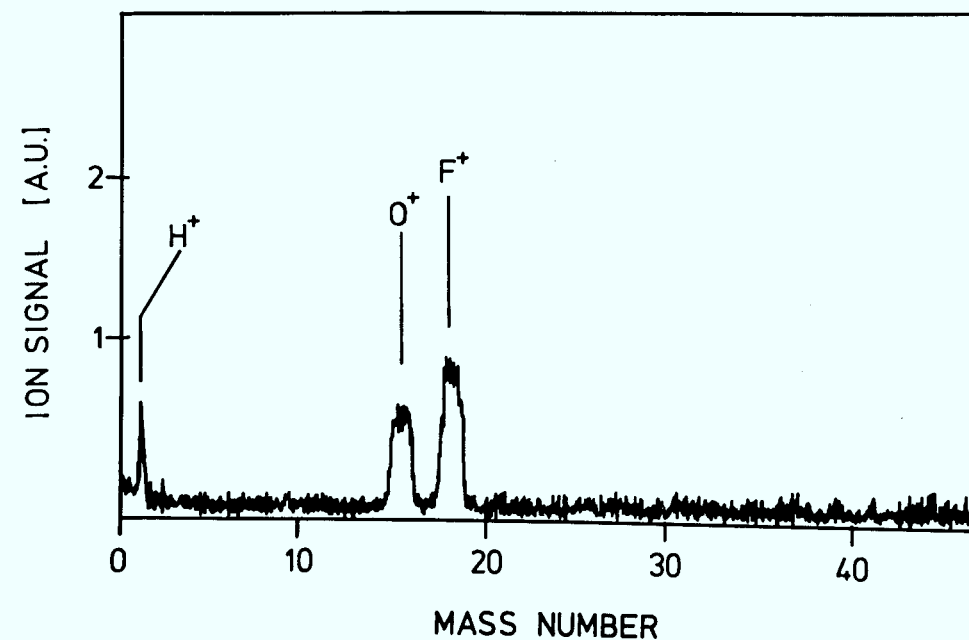
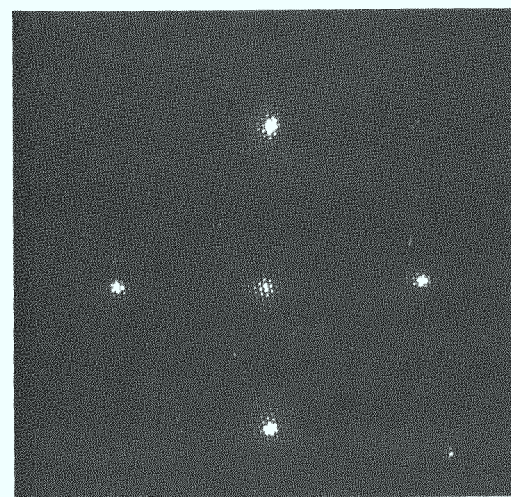


Abb. 3.2

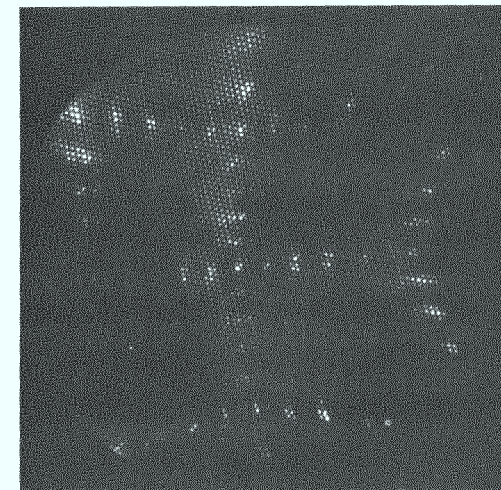
ESD-Massenspektrum der reinen Pt(100) Probe. Primärelektronenenergie $E_p = 1500$ eV.

ters ($\sim 0,1$ % einer Monolage) in sehr geringer Konzentration vorliegen können /62/.

Zur Präparation der reinen nichtrekonstruierten Pt(100) 1×1 Fläche wurde ein von Pirug /10/ angegebenes Verfahren benutzt, das die adsorbatinduzierte Aufhebung der Rekonstruktion durch NO ausnutzt: Nach molekularer Adsorption von NO bei 300 K auf der Pt(100) $\sqrt{29} \times \sqrt{170}$ Fläche zeigt sich die 1×1 Struktur plus eine diffuse $c(2 \times 4)$ Überstruktur im LEED-Bild, die für die mit NO gesättigte Fläche charakteristisch ist. Durch Erwärmen der Probe auf Temperaturen von ~ 480 K dissoziiert das NO, wobei der Stickstoff als N_2 desorbiert. Der zurückbleibende atomare Sauerstoff stabilisiert die 1×1 Fläche bei dieser hohen Temperatur, so daß keine $1 \times 1 \rightarrow 5 \times 20$ Umwandlung erfolgen kann. Der atomare Sauerstoff wird anschließend bei 300 K durch Reaktion mit H_2 unter Bildung von H_2O entfernt. Reste von H_2 und H_2O desorbieren nach Erwärmen auf $T < 420$ K. Wie die Überprüfung mittels AES, TPD und ESD ergab, erhält man nach diesem Verfahren eine saubere Pt(100) 1×1 Fläche, die sich durch scharfe Beugungsstrukturen auszeichnet (Abb. 3.3 a). Erwärmen der Probe auf Temperaturen $420 \text{ K} < T < 1100 \text{ K}$ läßt die Fläche dann in die 5×20 Struktur rekonstruieren (Abb. 3.3 b).



a)



b)

Abb. 3.3

LEED-Aufnahmen der reinen Pt(100) Flächen; Primärenergie $E_p = 105 \text{ eV}$

a) nichtrekonstruierte Pt(100) 1×1 Fläche

b) rekonstruierte Pt(100) 5×20 Fläche

4. Das Adsorptionssystem NO/Pt(100)

Das System NO/Pt(100) ist in der Vergangenheit eingehend mit den gängigen Analysenmethoden der Oberflächenphysik untersucht worden /10/. Da dieses System somit recht gut bekannt ist, kann es als Modellsystem zur Untersuchung der ESD-Mechanismen benutzt werden /64/. Als Anwendungsbeispiel wird eine bekannte Oberflächenreaktion, die thermische Dissoziation von NO auf Pt(100) mittels ESD untersucht.

Die NO Adsorption erfolgte auf der rekonstruierten Pt(100) 5x20 bei einer Probertemperatur von 300 K, soweit nicht anders angegeben.

Im einzelnen wurden folgende ESD-Messungen durchgeführt:

- a) Bestimmung der zeitabhängigen Abnahme der NO Bedeckung mittels AES als Folge der elektronenstimulierten Teilchendesorption (Ionen, Neutralteilchen etc.) bei hohen Primärelektronenstromdichten (dynamischer Grenzfall).
- b) Nachweis der positiven ESD-Ionen mittels Quadrupolmassenspektrometer bei sehr geringen Primärelektronenstromdichten (quasi-stationärer Grenzfall). Dies schließt ESD-Massenspektren, Desorptionsschwellenmessungen, Bestimmung der Energieverteilung der ESD-Ionen sowie Messungen der Bedeckungs- und Temperaturabhängigkeit mit ein.
- c) Einige wenige ESDIAD-Kontrollmessungen.

4.1 Charakterisierung der mit molekularem bzw. vollständig dissoziiertem NO bedeckten Pt(100) Fläche.

4.1.1 LEED- und AES-Messungen

Nach einem Angebot von $\sim 2 \times 10^{15}$ NO Molekülen/cm² bei 300 K wird die 5x20 Rekonstruktion der Pt(100) Fläche aufgehoben. Mit zunehmender NO Bedeckung bildet sich bei Sättigungsbelegung eine diffuse c(2x4) Überstruktur aus (Abb. 4.1). Im Auger-Spektrum findet man zusätzliche Linien bei 390 eV und 518 eV, die den entsprechenden N(KVV) bzw. O(KVV) Auger-Übergängen von adsorbiertem NO zugeordnet werden können. Durch den intensiven Elektronenbeschuss während der Auger-Messungen verursacht, nimmt die NO Bedeckung

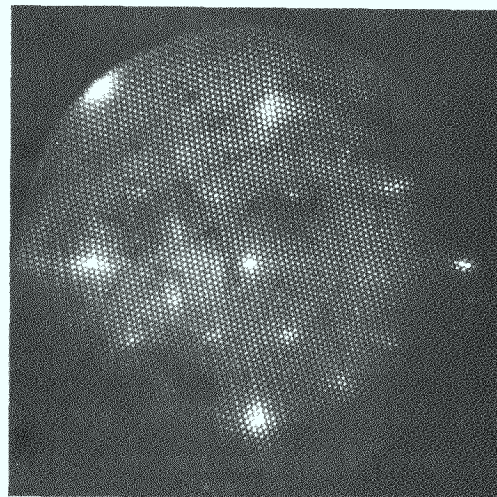


Abb. 4.1

LEED-Bild der diffusen c(2x4) NO Überstruktur nach NO Adsorption auf Pt(100) 5x20 bei 300 K (Dosis: 2×10^{15} NO Moleküle/cm²); $E_p = 105$ eV.

und somit die Intensität der Auger-Signale aufgrund der elektronenstimulierten Teilchendesorption exponentiell mit der Zeit ab (Abb. 4.2).

Verglichen mit dem N(KVV) Signal ist die Desorptionskonstante des O(KVV) Signals ungefähr einen Faktor 15 größer. Deshalb wurde zur Bestimmung der relativen NO Bedeckung die Intensität (peak-to-peak Höhe) des Stickstoff-Signals I_N benutzt. Da die Stickstoff-Linie mit einer Pt-Linie annähernd gleicher Energie überlagert ist, mußte von der gemessenen Gesamtintensität I_{ges} der Anteil I_{Pt} der Pt-Linie abgezogen werden,

$$I_N = I_{ges} - I_{Pt} \cdot C, \quad (4.1)$$

wobei der Korrekturfaktor C die Dämpfung der Pt-Linie mit zunehmender Bedeckung beschreibt. C wurde aus dem Intensitätsverhältnis der Pt(237 eV) Linie der reinen und NO bedeckten Pt(100) Fläche bestimmt. Die Dämpfung betrug im Fall der NO gesättigten Oberfläche maximal 6 %. In Abbildung 4.3 ist das entsprechend korrigierte Auger-Signal I_N als Funktion der NO Dosis aufgetragen. In guter Übereinstimmung mit Photoemissionsmessungen /10/ steigt I_N annähernd linear mit der NO Dosis an und erreicht einen Sättigungswert bei $\sim 1,1 \times 10^{15}$ NO Moleküle/cm².

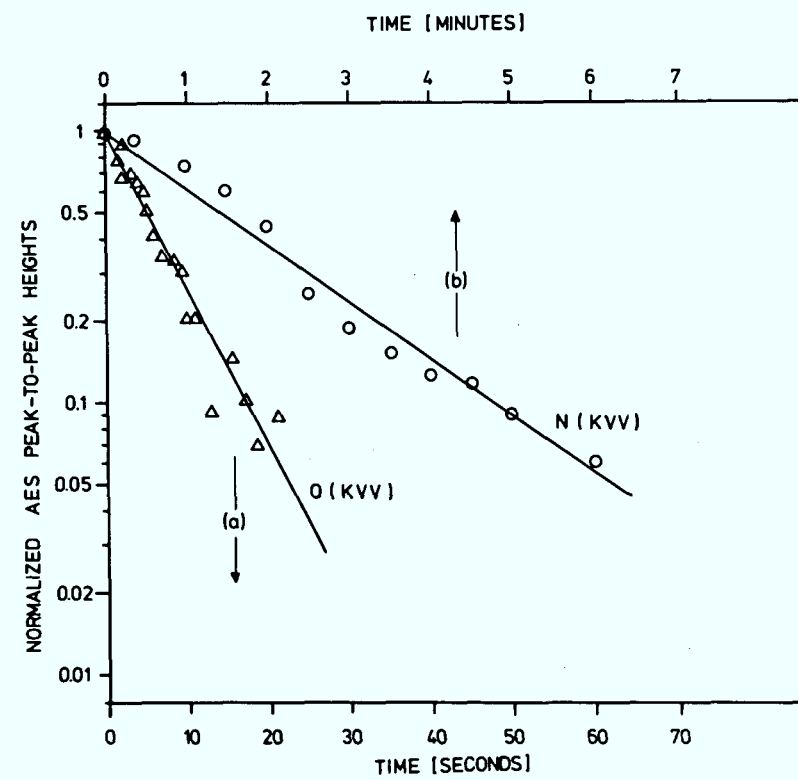


Abb. 4.2

Zeitabhängigkeit der Auger-Intensitäten der mit NO gesättigten Pt(100) Fläche bei einer Primärelektronenenergie von 2 keV und einem Strahlstrom von 8 μ A. Die Proben temperatur betrug 310 K.

a) Sauerstoff AES-Signal b) Stickstoff AES-Signal

Nach Erwärmen der mit NO gesättigten Probe auf Temperaturen von ~ 560 K läßt sich kein molekulares NO auf der Pt(100) Fläche mehr nachweisen, da das $\text{NO}_{(\text{ad})}$ zu annähernd gleichen Teilen /65/ dissoziiert bzw. als NO desorbiert ist. Die Dissoziationsprodukte verhalten sich unterschiedlich. Während der Stickstoff assoziativ als N_2 desorbiert, wird der atomare Sauerstoff adsorbiert; die Sauerstoff-Desorption setzt erst bei Temperaturen von ~ 600 K ein. Die Stabilität von $\text{O}_{(\text{ad})}$ unter Elektronenbeschuß während der AES-Messung wurde ebenfalls untersucht. Im Gegensatz zu molekularem NO ist unter denselben experimentellen Bedingungen die Desorptionskonstante des $\text{O}(\text{KVV})$ Signals von $\text{O}_{(\text{ad})}$ um den Faktor 30 größer. Dieses Resultat stimmt mit der

Tatsache überein, daß der ESD-Wirkungsquerschnitt von atomaren Adsorbaten in der Regel wesentlich kleiner ist, als der von adsorbierten Molekülen /4/.

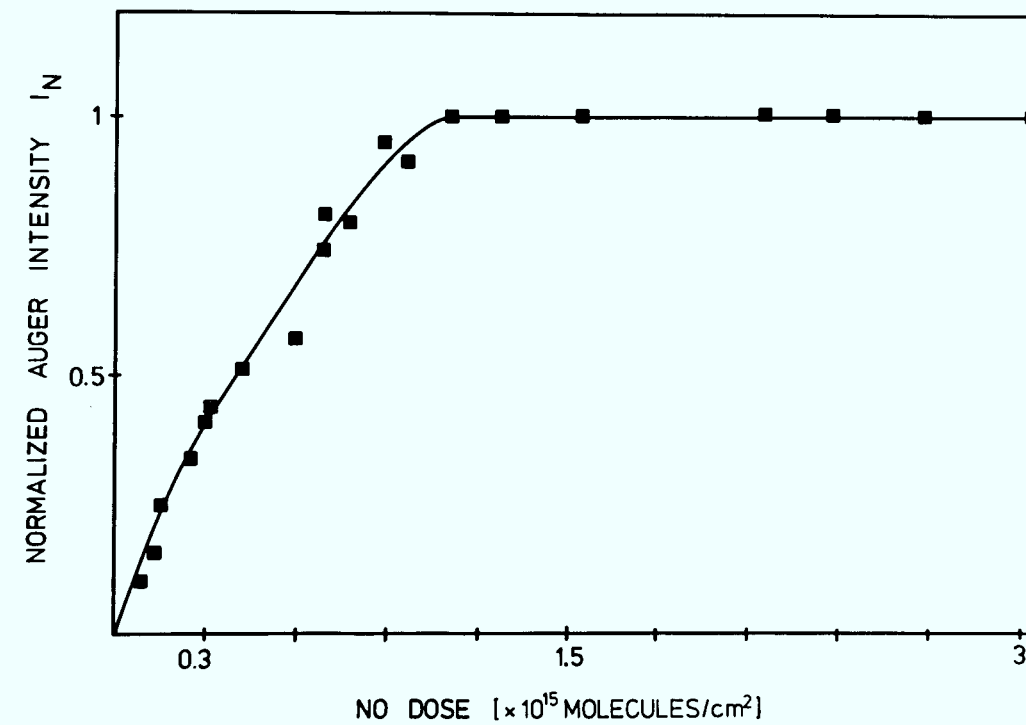


Abb. 4.3

Auf den Sättigungswert normiertes Stickstoff-Auger-Signal als Funktion der NO Dosis.

4.1.2 ESD-Massenspektren

In Abb. 4.4 ist ein typisches Massenspektrum der desorbierenden ESD-Ionen einer mit molekularem NO gesättigten Pt(100) Oberfläche gezeigt, das bei einer Primärelektronenenergie von 1500 eV aufgenommen wurde. Wie deutlich zu sehen ist, werden hauptsächlich O^+ Ionen und in geringerem Maße auch O^{2+} Ionen ($\sim 5\%$ bezogen auf O^+) emittiert; weder NO^+ noch N^+ Ionen können nachgewiesen werden. Bezogen auf die Höhe des O^+ Signals und unter Berücksichtigung des Untergrundsignals läßt sich als obere Grenze des ESD-Wirkungsquerschnitts für NO^+ bzw. N^+ Desorption ein Wert von $\sim 0.5\%$ abschätzen.

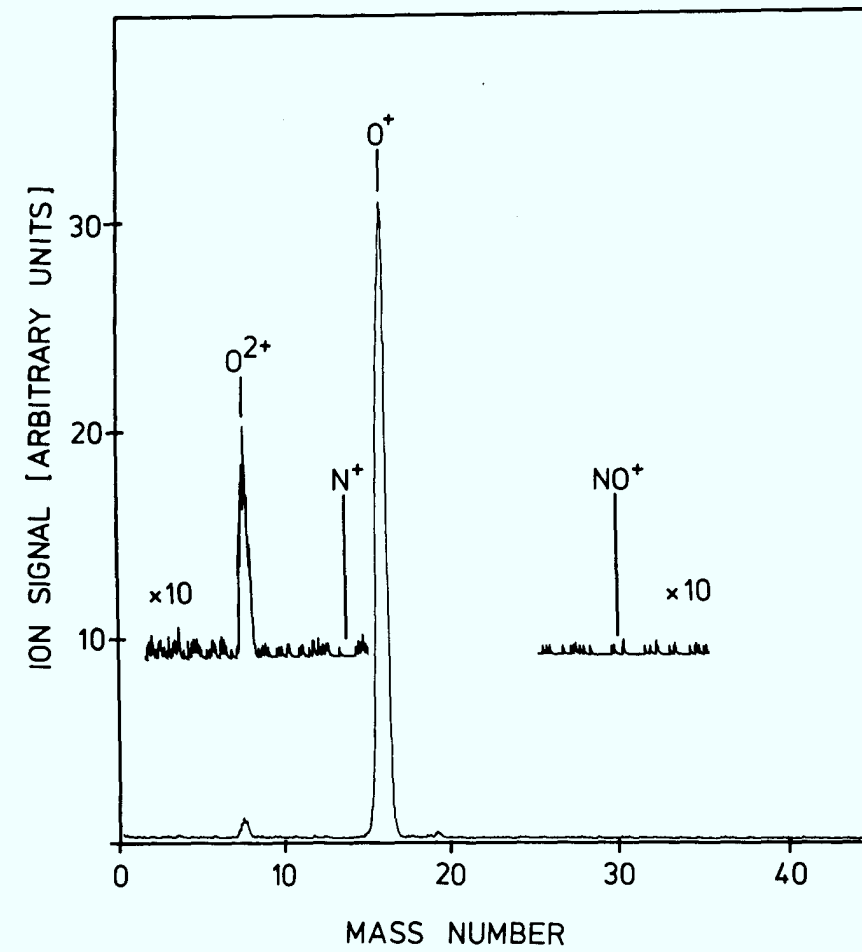


Abb. 4.4

ESD-Massenspektrum der desorbierenden Ionen der mit NO gesättigten Pt(100) Oberfläche bei einer Primärelektronenenergie von 1500 eV.

In Abb. 4.5 ist zum Vergleich ein ESD-Massenspektrum einer ausschließlich mit atomarem Sauerstoff, d.h. vollständig dissoziiertem NO, bedeckten Pt-Oberfläche bei derselben Primärelektronenenergie gezeigt. Im Gegensatz zu molekular adsorbiertem NO sind hier nur einfach geladene O⁺ Ionen nachzuweisen.

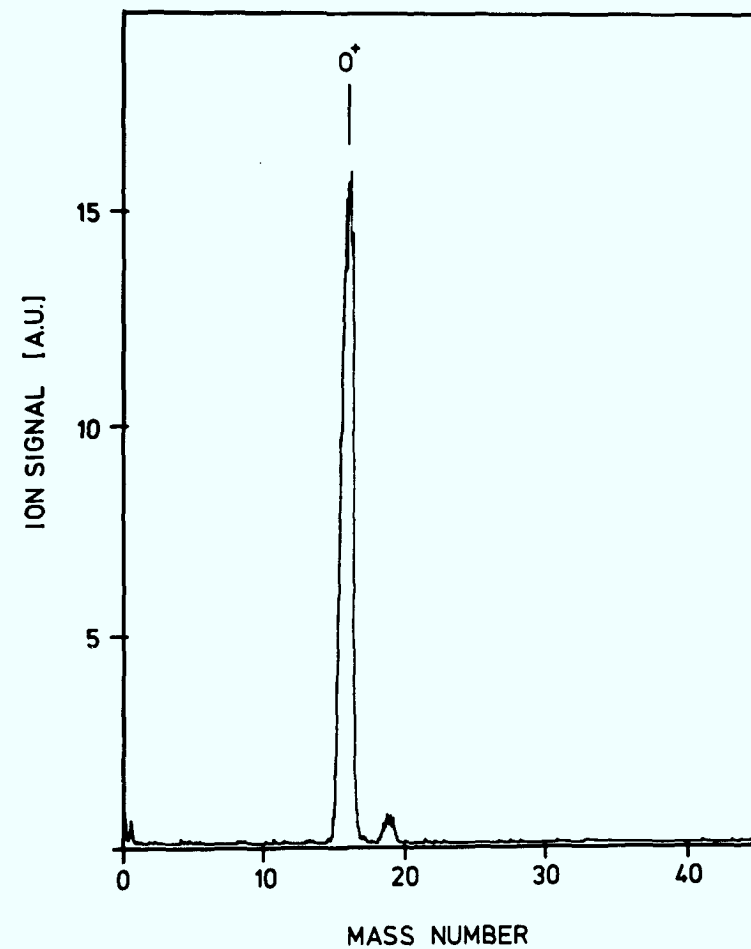


Abb. 4.5

ESD-Massenspektrum der mit vollständig dissoziiertem NO (atomarer Sauerstoff) bedeckten Pt(100) Fläche. $E_p = 1500$ eV.

4.1.3 Winkelverteilungen der O^+ Ionen

Die Winkelverteilungen der O^+ Ionen aus molekular adsorbiertem NO und vollständig dissoziiertem NO wurden mittels der ESDIAD-Optik und dem ESD-Detektor des Raumwinkelgoniometers kontrolliert. In beiden Fällen, $NO_{(ad)}$ wie $O_{(ad)}$ erfolgt die O^+ Emission senkrecht zur Pt(100) Oberfläche. Die volle Halbwertsbreite der O^+ Winkelverteilung aus $NO_{(ad)}$ beträgt $\sim 25^\circ$, die aus $O_{(ad)}$ liegt bei $\sim 20^\circ$. Damit ergibt sich bezüglich des Akzeptanzwinkels des Quadrupolmassenspektrometers eine nahezu identische Nachweiswahrscheinlichkeit für die O^+ Ionen aus beiden Adsorptionszuständen.

4.2 Untersuchung der ESD-Mechanismen

4.2.1 Desorptionsschwellen

Der ESD-Prozeß sollte nach den in Kapitel 2.1 beschriebenen Mechanismen entscheidend von der Primärelektronenenergie abhängig sein. Durch Messen der Desorptionsschwellen (d.h. Ionsignal als Funktion der Elektronenenergie) lassen sich die verschiedenen Mechanismen trennen.

In Abb. 4.6, Kurve a ist das gemessene O^+ Signal einer mit molekularem NO gesättigten Pt(100) Fläche als Funktion der Primärelektronenenergie zwischen 200 eV und 2000 eV aufgetragen. Die energetische Lage des O_{1s} Rumpfniveaus vom adsorbierten NO mit einer Bindungsenergie von 531 eV /66/ ist ebenfalls eingezeichnet. Für Primärelektronenenergien, die unterhalb der O_{1s} Bindungsenergie liegen, erfolgt keine signifikante O^+ Emission. Dagegen wird beim

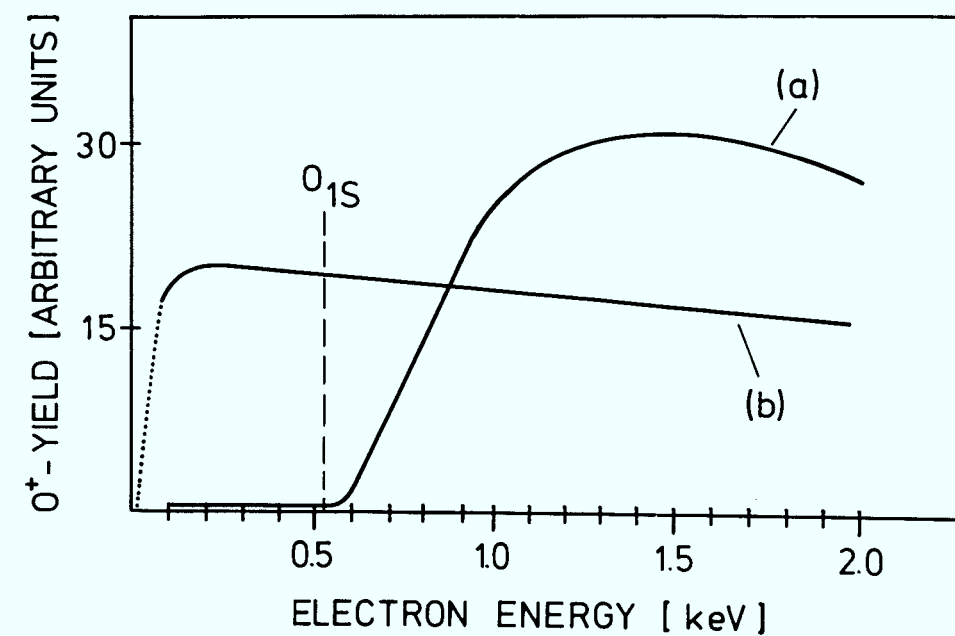


Abb. 4.6

Abhängigkeit des O^+ Ionensignals von der Primärelektronenenergie.
Kurve a: O^+ Intensität aus molekular adsorbiertem NO auf Pt(100).
Kurve b: O^+ Intensität aus vollständig dissoziiertem NO (atomarer Sauerstoff) auf Pt(100).

Oberschreiten der O_{1s} Bindungsenergie ein steiler Anstieg des O^+ Signals beobachtet, das ein breites Maximum bei ~ 1500 eV besitzt. Die Höhe dieser Desorptionsschwelle läßt sich durch das Verhältnis $O^+(1500 \text{ eV})/O^+(500 \text{ eV})$ bestimmen und erreicht nach Abzug des Untergrundsignals einen Wert von ≈ 100 . Da bei Elektronen der Wirkungsquerschnitt für Ionisation im Valenzelektronenbereich mehrere Größenordnungen über dem der Rumpfionisation liegt (siehe Anhang), kann man aus der Höhe der Schwelle schließen, daß Valenz-ESD-Prozesse (nach MGR-Modell, etc.) bei der O^+ Desorption aus molekularem NO auf Pt(100) nahezu vollständig unterdrückt sind.

Die Abhängigkeit des O^+ Signals von der Primärelektronenenergie aus vollständig dissoziiertem NO (atomarem Sauerstoff) ist im Vergleich zu $NO_{(ad)}$ deutlich verschieden (Abb. 4.6b). Der Kurvenverlauf ist im Energiebereich zwischen 200 eV und 2000 eV annähernd linear und fällt in diesem Energieintervall mit zunehmender Energie langsam ab. Signifikante Schwellen in diesem Energiebereich und insbesondere in der Nähe der O_{1s} Schwelle, die außerhalb des statistischen Fehlers von $\pm 2 \%$ lagen, konnten nicht gefunden werden. Aufgrund des Astigmatismus und der starken Abnahme des Elektronenstroms der Elektronenkanone bei Elektronenenergien < 100 eV konnte der Einsatzpunkt des O^+ Signals aus $O_{(ad)}$ nicht bestimmt werden. Vermutlich liegt die O^+ Schwelle des Systems O/Pt(100), ähnlich wie bei O/Ni und O/Fe /24/ unterhalb 50 eV und somit deutlich unterhalb der Bindungsenergie des O_{1s} Rumpfniveaus.

Eine detailliertere Messung der Energieabhängigkeit der O^+ Intensität von molekular adsorbiertem NO ist in Abb. 4.7a gezeigt; zur Kontrolle ist das Untergrundsignal der sauberen Pt(100) Probe ebenfalls wiedergegeben, Abb. 4.7b. Die Betriebsparameter der Elektronenkanone waren so gewählt, daß im Energiebereich von 400 eV bis 800 eV sowohl die Lage als auch die Größe des Brennflecks konstant blieb. Aufgrund der ausgeprägten O^+ Schwelle von $NO_{(ad)}$ läßt sich die energetische Lage der Schwelle genau genug bestimmen, um durch Vergleich mit der O_{1s} Bindungsenergie zu entscheiden, ob die O^+ Desorption direkt durch den Auger-Zerfall als Folge der primären Rumpfionisation oder durch Mehrelektronenanregungsprozesse ausgelöst wird. Der aus mehreren Einzelmessungen und für die Austrittsarbeit der Wolframglühkathode der Elektronenkanone korrigierte Mittelwert der O^+ Desorptionsschwelle wurde zu 565 ± 5 eV bestimmt. Bezogen auf die Bindungsenergie des O_{1s} Rumpfniveaus ($531 \pm 0,1$ eV, relativ zum Fermi-niveau /66/) von NO/Pt(100) ergibt sich eine Energie-

differenz von 34 ± 5 eV, was auf einen Mehrelektronenanregungsprozeß bei der O^+ Desorption aus molekular adsorbiertem NO auf Pt(100) schließen läßt.

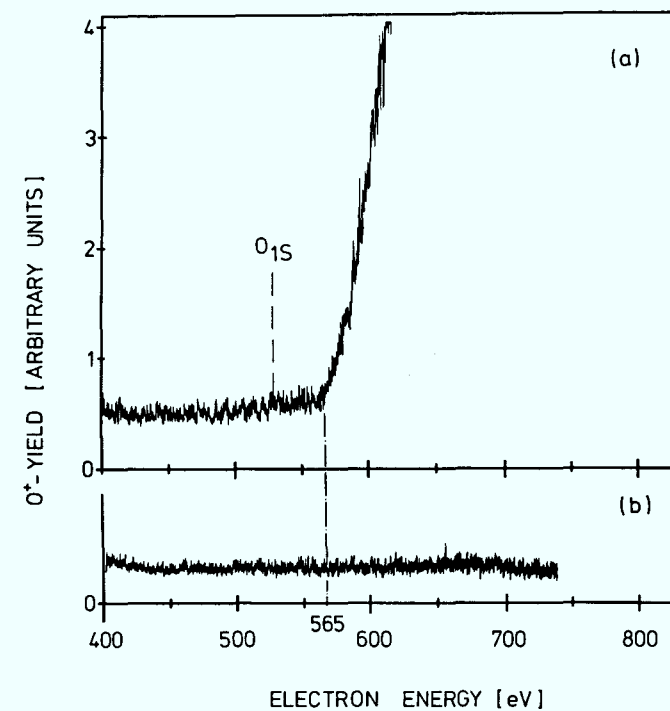


Abb. 4.7

- a) Detailliertere O^+ Desorptionsschwellenmessung an der mit NO gesättigten Pt(100) Fläche.
- b) O^+ Untergrundsignal der reinen Probe als Funktion der Primärelektronenenergie.

Außer den einfach geladenen O^+ Ionen werden bei Primärelektronenenergien, die oberhalb 565 eV liegen, auch O^{2+} Ionen im ESD-Massenspektrum beobachtet, wie in Abb. 4.4 zu erkennen ist. Aufgrund der geringen O^{2+} Zählrate, im Maximum bei 1500 eV ungefähr 200 Pulse/Sek, läßt sich eine Bestimmung der O^{2+} Desorptionsschwelle anhand einer Einzelmessung nicht durchführen. Um den statistischen Fehler im Schwellenbereich zu reduzieren, wurden deshalb die O^{2+} Spektren der NO bedeckten sowie der reinen Probe (Untergrund) direkt in den HP-Rechner eingelesen und nach Abzug des Untergrunds aufsummiert. Für jede Einzelmessung wurde die Probe neu präpariert. In Abb. 4.8 ist das aus 56 Einzelmessungen erhaltene Spektrum gezeigt, woraus sich die O^{2+} Desorptionsschwelle zu $590 \text{ eV} \pm 10 \text{ eV}$ bestimmen ließ.

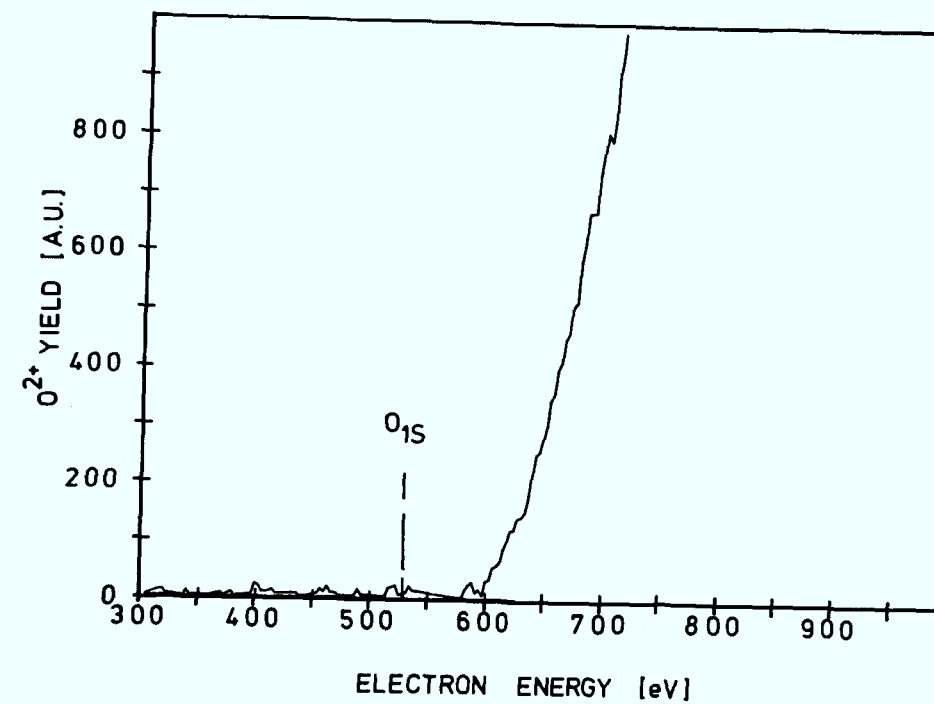


Abb. 4.8

Abhängigkeit des O^{2+} Ionensignals von der Primärelektronenenergie. Zur Verringerung des statistischen Fehlers wurden 56 Einzelmessungen mit Hilfe des HP-Rechners aufgenommen und ausgewertet.

4.2.2 Energieverteilungen der O^+ Ionen

Zur Bestimmung der kinetischen Energien der O^+ Ionen wurde die vor dem Massenspektrometer montierte Einzellinse gegen den 3-Gittergegenfeldanalysator ausgetauscht. Die mit der Gegenfeldanordnung aufgenommenen integralen Energieverteilungen $\int N(E_K) dE_K$ wurden digitalisiert in den HP-Rechner eingelesen und differenziert, um die Energieverteilung $N(E_K)$ zu erhalten. Die Form der mit der Gegenfeldmethode und unter Zuhilfenahme des Quadrupolmassenspektrometers aufgenommene Energieverteilung entspricht jedoch nicht der realen Energieverteilung der O^+ Ionen, da die endliche Energieauflösung des Gegenfeldanalysators sowie die energieabhängige Transmissionsfunktion des Quadrupolmassenspektrometers überlagert sind. Zusätzlich können auch noch ionenoptische Effekte (z.B. unterschiedliche Einfallswinkel der Ionen auf das Ge-

genfeldgitter) die Form der Verteilung verfälschen. Aus diesen Gründen wird auf eine Interpretation der Form der gemessenen Energieverteilungen verzichtet. Dagegen ist ein Vergleich der Maxima der kinetischen Energieverteilungen der O^+ Ionen aus $NO_{(ad)}$ und $O_{(ad)}$ möglich, da keine Abweichungen bezüglich der Lage der Maxima der kinetischen Energieverteilungen der O^+ Ionen unter verschiedenen Betriebsbedingungen des Massenspektrometers (z.B. unterschiedliche Potentiale der dem Stabsystem vorgeschalteten Fokus-Blende) festgestellt werden kann.

Im Fall der mit molekularem NO gesättigten Pt(100) Fläche erhält man ein Maximum in der Energieverteilung bei einer Gegenfeldspannung von 5.4 V. Nach der vollständigen Dissoziation von NO (d.h. $O_{(ad)}$) verschiebt sich das Maximum der Verteilung um 1,1 eV zu höheren Energien, wobei die Austrittsenergieänderung von 0.4 eV als Folge der NO Dissoziation /66/ schon berücksichtigt wurde. Diese Unterschiede in den kinetischen Energien der O^+ Ionen sowie die Unterschiede bezüglich der Primärelektronenenergieabhängigkeit der O^+ Signale aus $NO_{(ad)}$ bzw. $O_{(ad)}$ zeigen, daß es sich um zwei verschiedene, voneinander unabhängige ESD-Prozesse handelt.

4.2.3 Bedeckungsabhängigkeit des O^+ Signals aus $NO_{(ad)}$

Der Wirkungsquerschnitt für Ionendesorption der ESD-Prozesse die durch primäre Valenzionisation ausgelöst werden, ist dafür bekannt, daß er als Funktion der Adsorbatbedeckung starke Variationen aufweist. Dieses Verhalten wird teilweise durch die mit zunehmender Bedeckung verstärkt auftretenden Adsorbat-Adsorbatwechselwirkungen bzw. durch Auffüllen verschiedener Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen ESD-Wirkungsquerschnitten erklärt. In einigen Fällen /67/ konnte gezeigt werden, daß die ESD-Ionendesorption ausschließlich an Minoritäten, z.B. an Gitterdefekte gebundene Adsorbate mit hohem ESD-Wirkungsquerschnitt erfolgt, so daß kein direkter Zusammenhang des Ionensignals mit der Adsorbatbedeckung vorliegt. Da im Fall von molekular adsorbiertem NO auf Pt(100) die O^+ Desorption ausschließlich als Folge der Rumpfionisation ausgelöst wird, kann hier die Bedeckungsabhängigkeit dieses neuartigen ESD-Prozesses untersucht werden, ohne das störende Beiträge als Folge primärer Valenzanregungen überlagert sind.

Unter Verwendung des Gasdosersystems wurde die Intensität des $O^+(1500 \text{ eV})$ Signals als Funktion der NO Dosis gemessen. Alle Begasungen wurden auf der sauberen Pt(100) 5x20 Fläche bei einer Probentemperatur von 300 K vorgenommen. Um Fehlinterpretationen durch bedeckungsabhängige Änderungen der O^+ Winkelverteilungen auszuschließen, wurden diese bei den unterschiedlichen Bedeckungen kontrolliert. In allen Fällen wurde eine O^+ Emission in Richtung der Oberflächennormalen mit einem Öffnungswinkel von $\sim 25^\circ$ (volle Halbwertsbreite) gefunden. Der gemessene Kurvenverlauf des $O^+(1500 \text{ eV})$ ESD-Signals als Funktion der NO Dosis ist mit der AES-Messung (Abb. 4.3) nahezu identisch. Besonders deutlich wird dies in Abb. 4.9, wo das $O^+(1500 \text{ eV})$ Signal gegen die relative NO Sättigungsbedeckung aufgetragen ist, die aus der AES-Messung bestimmt wurde. Die $O^+(1500 \text{ eV})$ Werte wurden auf die Hälfte der Sättigungsbedeckung der Deutlichkeit halber normiert. Es ist offensichtlich, daß der Wirkungsquerschnitt für O^+ Desorption innerhalb des experimentellen Fehlers bis zu einer relativen NO Bedeckung von $\theta_{NO} \approx 0,8$ konstant ist.

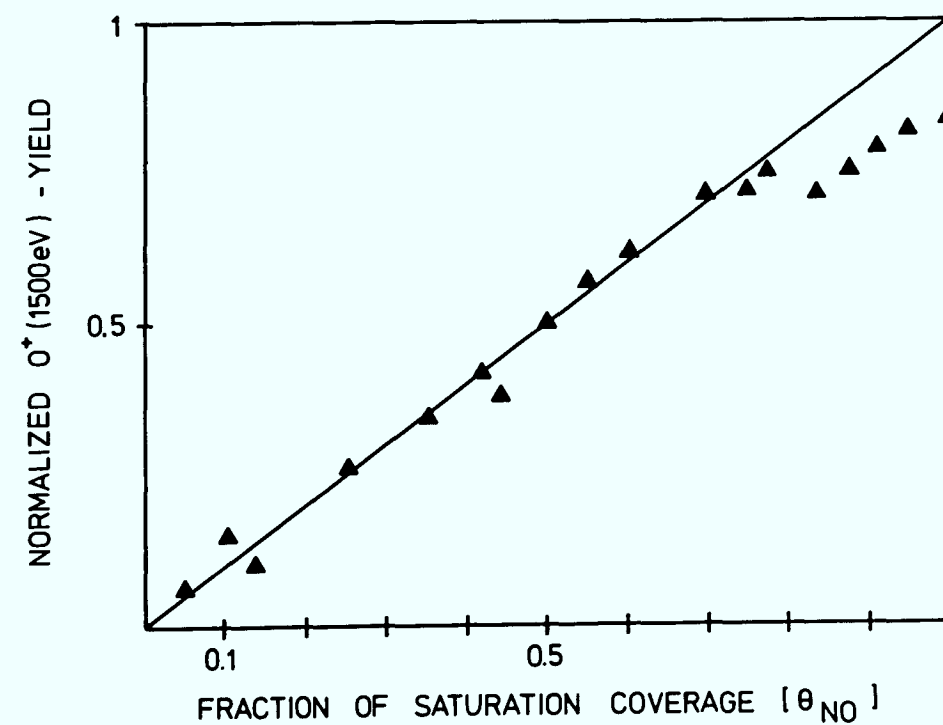


Abb. 4.9

$O^+(1500 \text{ eV})$ Signal als Funktion der relativen NO Bedeckung.

4.3 Anwendung der elektronenstimulierten Desorption: thermische Dissoziation von NO auf Pt(100)

Damit die thermische Dissoziation von NO auf Pt(100) mittels ESD untersucht werden kann, müssen die Ausgangs- und Endprodukte der Reaktion, in unserem Fall $\text{NO}_{(\text{ad})}$ und $\text{O}_{(\text{ad})}$ identifiziert werden können. Sieht man von der geringen O^{2+} Intensität ab, so ist ein direkter Nachweis über unterschiedliche ESD-Produkte, wie die ESD-Massenspektren in Abb. 4.4 und 4.5 zeigen, nicht möglich, da in beiden Fällen sowohl von $\text{NO}_{(\text{ad})}$ und $\text{O}_{(\text{ad})}$ nur O^+ Ionen emittiert werden. Inwieweit man die Tatsache der unterschiedlichen Primärelektronenabhängigkeit der O^+ Signale beider Adsorbate, $\text{NO}_{(\text{ad})}$ und $\text{O}_{(\text{ad})}$, zum Nachweis beider Spezies benutzen kann, wurde zunächst an einer mit $\text{NO}_{(\text{ad})}$ und $\text{O}_{(\text{ad})}$ bedeckten Pt(100) Fläche gezeigt. Dazu wurde die mit molekularem NO gesättigte Fläche auf Temperaturen unter 560 K erwärmt, bei denen die NO Dissoziation unvollständig ist /66/. Abbildung 4.10 zeigt die Abhängigkeit des O^+ ESD-Signals von der Primärelektronenenergie zwischen 400 eV und 800 eV nach Erwärmen der NO gesättigten Probe auf 450 K. Wie erwartet ist Kurve a eine lineare Überlagerung der beiden voneinander unabhängigen Kurven: O^+ aus molekularem $\text{NO}_{(\text{ad})}$, Kurve b durchgezogene Linie, und O^+ aus atomarem Sauerstoff $\text{O}_{(\text{ad})}$, Kurve c strichpunktierte Linie. Oberhalb der 565 eV-

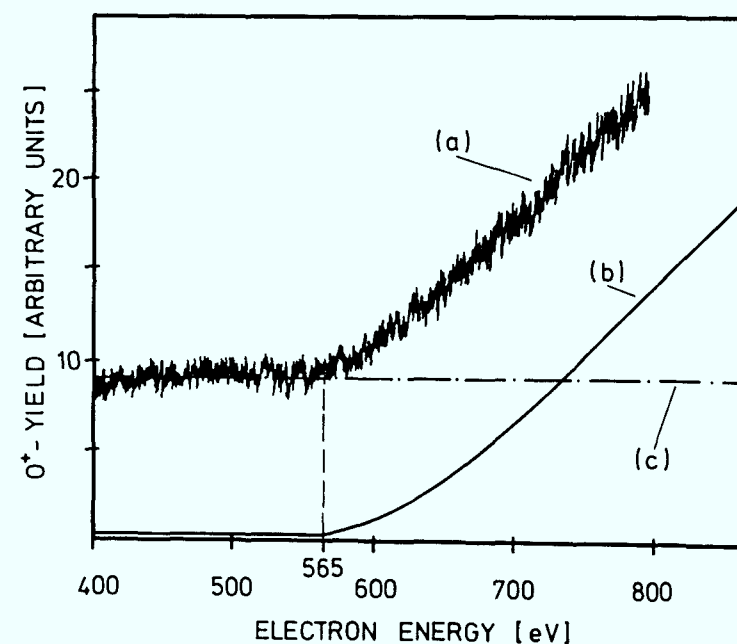


Abb. 4.10
Primärelektronenenergieabhängigkeit des O^+ Signals der mit NO gesättigten Oberfläche nach Erwärmen auf 450 K (Kurve a). Zerlegung des O^+ Signals aus Kurve a in einen Anteil aus $\text{NO}_{(\text{ad})}$, Kurve b, und einen aus $\text{O}_{(\text{ad})}$, Kurve c.

Schwelle sind auch O^{2+} Ionen im ESD-Massenspektrum nachweisbar. Das Maximum der O^+ Intensität lag bei 1500 eV (Kurve a). Beide Spezies, dissoziiertes NO (atomarer Sauerstoff) und molekulares $NO_{(ad)}$ lassen sich durch Messen der O^+ Intensität unterhalb und oberhalb der 565 eV Schwelle trennen, so daß die Dissoziations-Desorptionskinetik von NO/Pt(100) mittels ESD verfolgt werden kann. Dazu wurde die mit NO gesättigte Probe auf die entsprechenden Temperaturen erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die O^+ Signale bei 400 eV und 1500 eV gemessen. Das $O^+(400 \text{ eV})$ Signal kann direkt dem Dissoziationsprodukt $O_{(ad)}$ zugeordnet werden. Der Anteil an molekularem $NO_{(ad)}$ kann anhand der Differenz $O^+(1500 \text{ eV}) - O^+(400 \text{ eV}) \cdot 0,9$ bestimmt werden. Der Faktor 0,9 berücksichtigt, daß die O^+ Intensität des $O_{(ad)}$ bei 1500 eV nur ca. 90 % des Wertes bei 400 eV beträgt (vergl. Abb. 4.6 b). Die so bestimmten Anteile aus molekularem $NO_{(ad)}$, Kurve a, und dissoziiertem NO, Kurve b (Abb. 4.10), sind auf ihre Maximalwerte normiert als Funktion der Temperatur in Abb. 4.11 aufgetragen. Das NO Signal (Kurve a) bleibt bis 400 K konstant,

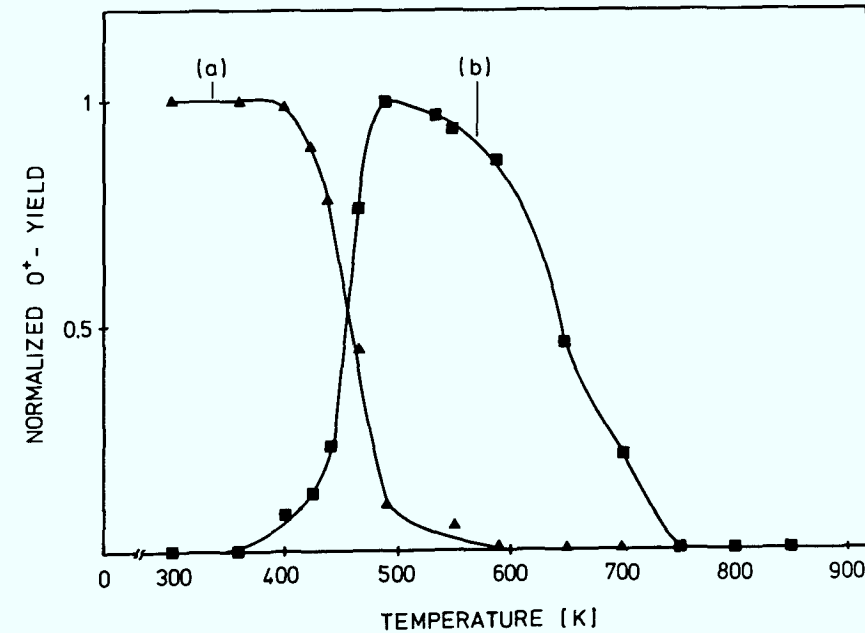


Abb. 4.11

Nachweis der thermischen Dissoziation und Desorption von $NO_{(ad)}$ als Funktion der Proben temperatur mittels ESD.

a) O^+ Signal aus $NO_{(ad)}$.

b) O^+ Signal aus dissoziiertem $NO_{(ad)}$ (atomarer Sauerstoff). Beide O^+ Signale sind auf ihre Maximalwerte normiert.

fällt dann aber mit zunehmender Temperatur als Folge der einsetzenden thermischen NO Desorption und Dissoziation ab und ist oberhalb 560 K nicht mehr nachweisbar. Dazu komplementär steigt das ESD-Signal vom atomaren Sauerstoff ab 400 K als Folge der NO Dissoziation und der damit verbundenen Bildung an $O_{(ad)}$. Nach Durchlaufen eines Maximums bei ~ 500 K fällt das $O^+(400 \text{ eV})$ Signal mit zunehmender Temperatur ab. Diese Abnahme kann durch eine Umwandlung des $O_{(ad)}$ in einen anderen Bindungszustand mit kleinerem ionischen ESD-Wirkungsquerschnitt und/oder durch die einsetzende O_2 Desorption /65/ in diesem Temperaturbereich verursacht werden.

4.4 Diskussion

4.4.1 Molekular adsorbiertes NO auf Pt(100)

Im folgenden sollen anhand Abb. 4.12 die ESD-Mechanismen diskutiert werden. Die Ergebnisse der ESD-Messungen an molekular adsorbiertem NO haben gezeigt, daß ausschließlich O^+ und O^{2+} Fragmentationendesorption oberhalb einer Primärelektronenenergie von 565 eV auftritt; andere Ionen, insbesondere Molekülionen (NO^+) werden nicht beobachtet. Die Primärelektronenenergiedifferenz zwischen der 1σ (d.h. O_{1s}) Bindungsenergie und der O^+ Desorptionsschwelle von ~ 34 eV deutet darauf hin, daß die O^+ Desorption nicht direkt als Folge der 1σ Rumpfionisation über einen Auger-Zerfall der Gestalt $1\sigma^{-1} \rightarrow v^{-1}v'^{-1}$ erfolgt, wobei $v^{-1}v'^{-1}$ beliebige valenzionisierte Endzustände (Orbitale) sind. Folgende Gründe können für die Ineffizienz des Auger-Prozesses bei der Fragmentationendesorption im Fall chemisorbierter NO Moleküle verantwortlich sein:

- 1) Nicht jedes ionisierte Orbital schwächt die intramolekulare N-O Bindung so stark, daß ein Zerfall des Moleküls eintritt. So ist das 1π Orbital nur schwach bindend, und die 4 σ , 5 σ Orbitale sind an den Enden des Moleküls lokalisiert (lone pair orbitals) und haben somit ebenfalls nur geringen Einfluß auf die Dissoziation. Die Ionisation des antibindenden 2π Orbitals würde sogar die N-O Bindung festigen. Dagegen würde eine Ionisation des stark bindenden 3 σ Orbitals zum Aufbrechen der NO Bindung führen. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Auger-Prozeß zu einem ioni-

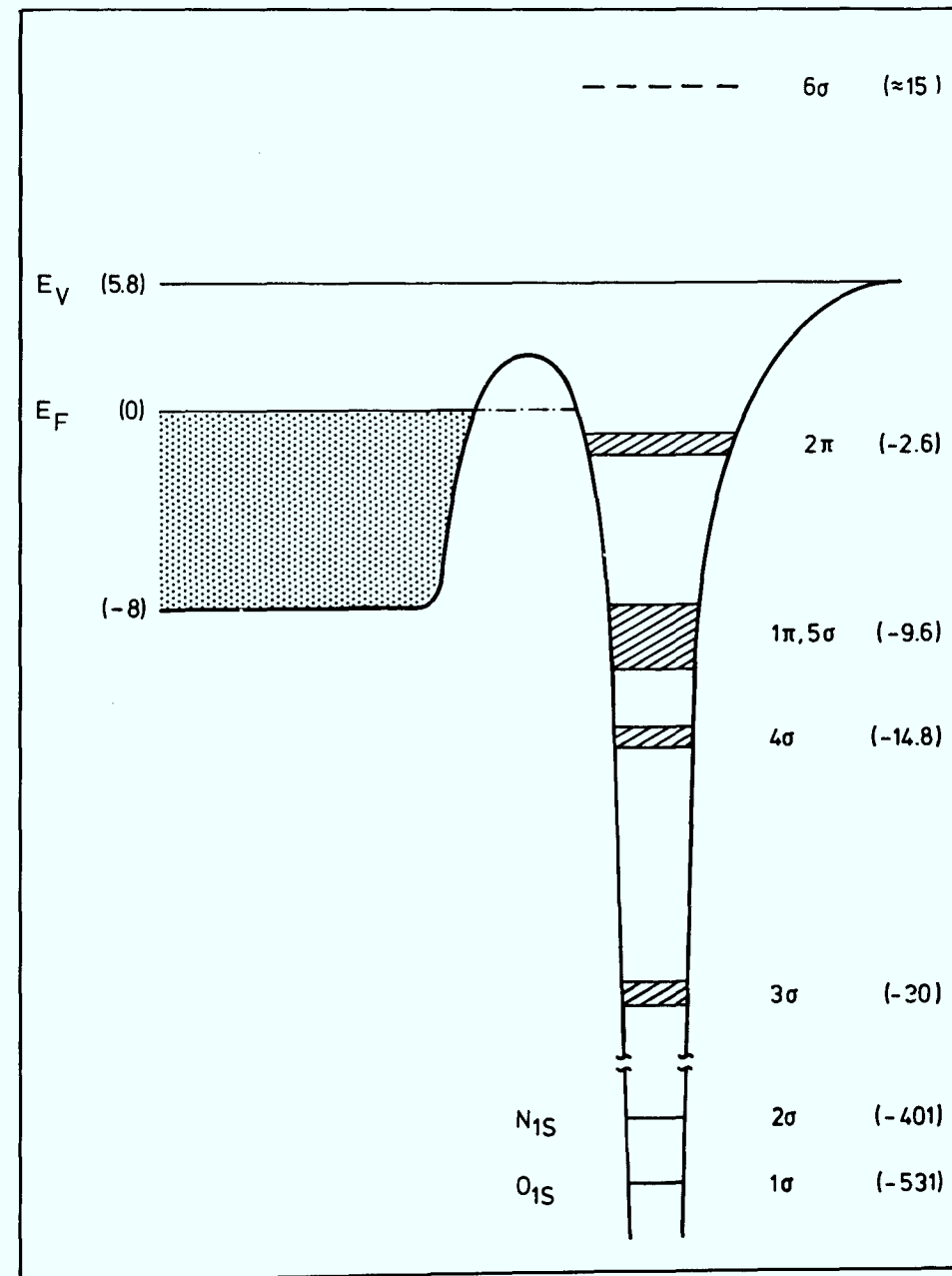


Abb. 4.12

Energieniveau-Diagramm des Systems NO/Pt(100). Bis auf die Energien der 3σ und 6σ Orbitale stammen die Werte aus UPS/XPS Messungen von NO/Pt(100) /66/. Die Bindungsenergie des 3σ Orbitals wurde Untersuchungen an Nitrosylkomplexen /68/ entnommen, die des 6σ Orbitals stammt aus /69/. Die in Klammern angegebenen Energien sind in Einheiten von [eV].

sierten 3 σ Endzustand, d.h. $1\sigma^{-1} \rightarrow 3\sigma^{-1} v^{-1}$ oder $1\sigma^{-1} \rightarrow 3\sigma^{-2}$ führt, ist aber sehr gering /21/.

- 2) Bei genügend starker Wechselwirkung der valenzionisierten Endzustände des chemisorbierten NO Moleküls mit dem Platin kann dies zur Delokalisation der beiden Valenzlöcher führen, so daß die effektive Abstoßungsenergie E^{eff} der Coulomb-Wechselwirkung zu ~ 0 eV reduziert wird und so die O^+ Fragmentionendesorption unterdrückt wird.

Erst in Verbindung mit einem Mehrelektronenanregungsprozeß, entweder $1\sigma^{-1} 4\sigma^{-1} 6\sigma \rightarrow v^{-1} v'^{-1} 4\sigma^{-1} 6\sigma$ (shake-up in das stark antibindende unbesetzte 6σ Orbital) oder $1\sigma^{-1} 3\sigma^{-1} \rightarrow v^{-1} v'^{-1} 3\sigma^{-1}$ (shake-off) setzt die O^+ Ionendesorption ein, da diese Zusatzanregungen die Lebensdauer dieser repulsiven Zustände erhöht. Diese Übergänge wären mit der beobachteten Energiedifferenz von $\sim 34 \text{ eV} \pm 5 \text{ eV}$ verträglich, wie ein Blick auf Abb. 4.12 zeigt. Für den $1\sigma^{-1} 5\sigma^{-1} 6\sigma \rightarrow v^{-1} v'^{-1} 5\sigma^{-1} 6\sigma$ Prozeß würde man dagegen eine Energiedifferenz von $\sim 25 \text{ eV}$ erwarten. "Shake-up" Anregungen aus dem 1π oder 2π Orbital in das antibindende 6σ Orbital sind aufgrund der Monopolauswahlregel /22/ verboten. Die "shake-off" Anregungen der 4σ und 5σ Orbitale würde, wie schon weiter oben unter 1) diskutiert wurde, nicht zum Aufbrechen der N-O Bindung führen. Bei der O^{2+} Desorptionsschwellenmessung wird der Einfluß des Mehrelektronenanregungsprozesses noch deutlicher: hier wird eine Energiedifferenz, bezogen auf das 1σ Niveau, von $\sim 60 \text{ eV}$ beobachtet. Die Bildung der O^{2+} Ionen läßt sich durch einen Mehrfach-Mehrelektronenanregungsprozeß (multiple shake-off) erklären. Die Gesamtwahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs ist aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen "shake-off" Prozesse gegeben /21/, so daß die Anregungsquerschnitte für O^{2+} Desorption um ca. eine Größenordnung reduziert wird (vergl. Abschnitt 2.1.2b). Anhand dieser Überlegung läßt sich die geringe O^{2+} Intensität von $\sim 5 \%$, bezogen auf das O^+ Signal, verstehen.

Die Abwesenheit der NO^+ und O^+ Ionendesorption unterhalb der 565 eV Schwelle ist ungewöhnlich. So wird z.B. im Fall von NO/Ni(111) bei Primärelektronenenergien von $\sim 300 \text{ eV}$ sowohl NO^+ als auch O^+ Desorption beobachtet, wobei die NO^+ Intensität überwiegt. Die Existenz eines intensiven NO^+ Signals wird der Einfachbindung zwischen dem NO Molekül und dem Ni-Substrat zugeschrieben. Erhöht sich die Koordinationszahl, wie z.B. bei Brückenplätzen gebunde-

nem NO, so wird eine Abnahme des NO^+ Signals beobachtet. Ein ähnliches Verhalten, aber wesentlich stärker ausgeprägt, wurde an CO/Ni(111) /23/ und CO/Pd(210) /70/ gefunden. Für das in Brückenplätze adsorbierte CO war kein CO^+ Signal mehr nachweisbar; es erfolgte nur noch O^+ Desorption. In den Fällen, wo das Molekül in mehrfach-koordinierten Plätzen an das Substrat gebunden ist, kann die Unterdrückung der Molekülionendesorption im Rahmen des MGR-Modells durch einen Anstieg der Reneutralisierungswahrscheinlichkeit erklärt werden. Hinweise auf in Brücken gebundenes NO wurde an NO/Pt(111) sowie NO/Pt(110) gefunden und wird für NO/Pt(100) /71/ generell nicht ausgeschlossen. Die Annahme in Brückenplätzen adsorbierter NO Moleküle auf Pt(100) ist außerdem konsistent mit der beobachteten Winkelverteilung der $\text{O}^+(1500 \text{ eV})$ Ionen, die auf ein lineares Molekül schließen lassen, daß über das N-Atom an die Platinoberfläche gebunden ist.

Wesentlich schwieriger ist es, eine Erklärung für Abwesenheit der O^+ Fragmentionendesorption weit unterhalb der 565 eV Schwelle, d.h. als Folge primärer Valenzionisation zu finden. Eine hohe Reneutralisierungsrate des O^+ Ions während der Desorptionsphase ist aufgrund des großen Abstands des Sauerstoff-Atoms zur Pt-Oberfläche nicht sehr wahrscheinlich. Denkbar wäre dagegen, daß kein antibindender ionischer Endzustand mit einer Lebensdauer von $> 10^{-14} \text{ sec}$ existiert, so daß der O^+ Desorptionsprozeß nicht ausgelöst werden kann. Wie im vorausgegangenen Teil schon erwähnt wurde, sollte die Ionisation des 3σ Orbitals zur Dissoziation des NO Moleküls und somit zur O^+ Ionendesorption führen. Hier stellt sich die Frage, weshalb ist gerade im Fall NO/Pt(100) dieser $3\sigma^{-1}$ Zustand so ineffizient bei der O^+ Desorption? Eine plausible Erklärung liefert der von Brenig /8/ vorgeschlagene Prozeß: Besitzt das auf der Metalloberfläche adsorbierte Molekül ein tiefliegendes Valenzniveau, das unterhalb des s-p und d-Bandes des Metalls gelegen ist, so führt die primäre Anregung dieses Niveaus zu einer 1Loch Konfiguration. Diese geht dann aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung des angeregten Vielteilchensystems (Konfigurations-Wechselwirkung) in einen 2Loch-1Elektron-Endzustand über. Eine genügend starke Ankopplung der 2Loch Endzustände an die Metallbänder führt dann zur Delokalisation, so daß die Ionendesorption unterbleibt. Im Fall NO/Pt(100) liegt das 3σ Orbital mit seiner Bindungsenergie von $\sim 30 \text{ eV}$ deutlich unterhalb der Pt-Bänder (Abb. 4.12), so daß der oben skizzierte Prozeß möglich wäre.

Bei einer großen Zahl von Adsorptionssystemen wird als Funktion der Bedeckung eine starke Änderung des ESD-Wirkungsquerschnitts für Ionendesorption beobachtet. Dabei handelt es sich um ESD-Signale, die ausschließlich als Folge primärer Valenzionisation erzeugt werden. Diese sind dafür bekannt, daß sie empfindlich auf Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen oder Bindungszustandsvariationen reagieren. Im Gegensatz dazu sind die durch Rumpfionisation plus Mehrelektronenanregung erzeugten ESD-Signale wesentlich besser mit der Adsorbatbedeckung korreliert, wie erstmals von Houston und Madey /44/ an CO/W(110) gezeigt wurde. Dieses Verhalten wird durch die stark verringerte Reneutralisierungswahrscheinlichkeit der mehrfach valenzionisierten Endzustände erklärt, so daß ein Elektronentransfer aus Orbitalen benachbarter Moleküle (Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung) oder Metall-Band-Orbitalen /21/ unterdrückt wird. Aus diesen Gründen werden an CO/W(110) nur geringe Variationen des ESD-Wirkungsquerschnitts als Funktion der Bedeckung beobachtet. Am System NO/Pt(100) sind diese Variationen noch stärker reduziert: das $O^+(1500 \text{ eV})$ Signal ist bis $\Theta_{NO} \sim 0.8$ proportional zur NO Bedeckung. Inwieweit diese gute Übereinstimmung zwischen dem O^+ ESD-Signal und der NO Bedeckung eine Eigenschaft des NO Moleküls ist oder eher durch einen chemischen Effekt der Adsorbat-Substrat (NO-Pt) Wechselwirkung verursacht wird, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Diese sehr gute Korrelation des $O^+(1500 \text{ eV})$ ESD-Signals mit der NO Bedeckung läßt vermuten, daß dieses ESD-Signal von der Majorität der adsorbierten NO Moleküle stammt. Diese Vermutung wird durch folgende Überlegung gestützt: Verglichen mit Valenz-ESD-Prozessen sind die primäre Anregungsquerschnitte für ESD-Prozesse, die als Folge der 1σ Rumpfionisation plus Mehrelektronenanregung auftreten, ungefähr 4 Größenordnungen kleiner; dennoch werden vergleichbare, zum Teil sogar höhere Ionenausbeuten gefunden. Dies wird durch die Kompensation aufgrund der stark verringerten Reneutralisierungswahrscheinlichkeit der mehrfach valenzionisierten Endzustände im Fall der Rumpfionisation plus Mehrelektronenanregung erklärt. Die Annahme, die Ionendesorption werde, wie bei Valenz-ESD-Prozessen, an Minoritäten (Konzentrationen $< 10^{13} \text{ Teilchen/cm}^2$) ausgelöst, würde zu einer weiteren Reduzierung des Ionensignals um mindestens 2 Größenordnungen führen, so daß die beobachteten Ionenausbeuten der Rumpfionisations-ESD-Prozesse nicht mehr befriedigend erklärt werden könnten.

4.4.2 Vergleich: molekular und dissoziativ adsorbiertes NO auf Pt(100)

Im Gegensatz zu molekular adsorbiertem NO auf Pt(100) wird an dissoziativ adsorbiertem NO, d.h. atomarem Sauerstoff schon bei sehr niedrigen Primärelektronenenergien ($E_p \ll 565$ eV) O^+ Desorption beobachtet. Wie die O^+ Desorptionsschwellenmessungen weiter zeigen, führt dagegen die O_{1s} Rumpfionisation nicht zu einer signifikanten Erhöhung der O^+ Intensität; mehrfach geladene Sauerstoff-Ionen werden ebenfalls nicht beobachtet. Unterschiede zeigen sich auch in den Verteilungen der kinetischen Energie der O^+ Ionen. Bei der O^+ Desorption aus $O_{(ad)}$ ist das Maximum der Energieverteilung deutlich um 1,1 eV zu höheren Werten verschoben. Dieser Vergleich zeigt, daß die ESD-Prozesse die zur O^+ Desorption führen vom Adsorptionssystem abhängig sind. Bei NO/Pt(100) wird die intramolekulare N-O Bindung aufgebrochen und O^+ Desorption wird ausschließlich durch die 1σ Rumpfionisation plus Mehrelektronenanregung ausgelöst. Dagegen wird bei O/Pt(100) die Pt-Sauerstoff Bindung aufgebrochen, und Ionisation im Valenzelektronenbereich bewirkt die O^+ Desorption.

Da die O^+ Desorptionsschwellen im Bereich niedriger Primärelektronenenergien ($E_p < 50$ eV) mit der vorhandenen Versuchsanordnung nicht gemessen werden konnten, ist eine Klärung der Frage, welcher ESD-Mechanismus die O^+ Desorption auslöst, nicht möglich. Zur Diskussion stehen: einfache Valenzionisation à la MGR-Modell und höhere Valenzanregungen, wie sie von Brenig und Antoniewicz vorgeschlagen wurden. Welcher Mechanismus auch immer wirksam ist, aufgrund der starken O-Pt Bindung sollte eine hohe Reneutralisierungswahrscheinlichkeit bestehen (im Gegensatz zu O^+ aus $NO_{(ad)}$), so daß die O^+ Desorptionswahrscheinlichkeit sehr gering ist. Zur Erklärung der O^+ Desorption wäre nun denkbar, daß das O^+ ESD-Signal aus O/Pt(100) überwiegend an einer Minorität der adsorbierten Sauerstoff-Atome mit stark reduzierter Reneutralisierungswahrscheinlichkeit erzeugt wird. Hinweise für die Existenz ESD-aktiver Minoritäten wurden bei der Sauerstoff-Adsorption an rekristallisiertem Platin gefunden /72/.

Die Beobachtung, daß die Ionisation des tiefliegenden O_{1s} Rumpfniveaus nicht zu einer Erhöhung der O^+ Ionenausbeute führt, wird in erster Linie durch den stark verringerten Ionisationsquerschnitt für Elektronen bei hohen Primär-

elektronenenergien erklärt, so daß im Fall der O^+ Desorption aus Minoritätszuständen die Valenz-ESD-Mechanismen dominieren. Bei der Majorität der adsorbierten Sauerstoff-Atome wird angenommen, daß die starke Wechselwirkung mit dem Metall selbst bei mehrfach valenzionisierten Endzuständen die Löcher delokalisieren und so die O^+ Desorption unterdrückt wird.

Wie in Abb. 4.11 gezeigt ist, kann die thermische Dissoziation und Desorption von NO auf Pt(100) mittels ESD verfolgt werden. Da das O^+ Signal aus $NO_{(ad)}$ in guter Näherung proportional zur NO Bedeckung ist, läßt dies einen Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Autoren sinnvoll erscheinen; das O^+ ESD-Signal aus $O_{(ad)}$ wird dagegen nur zum qualitativen Nachweis der NO Dissoziation benutzt. Wie Abb. 4.11, Kurve a, zeigt, liegt die Starttemperatur der Abnahme der $NO_{(ad)}$ Bedeckung als Folge der NO Dissoziation und Desorption bei ~ 400 K. Dieser Wert stimmt mit den Austrittsarbeitsmessungen von Pirug /10/ überein. Da weiterhin der Verlauf von Kurve a in Abb. 4.11 näherungsweise der integralen Dissoziations- und Desorptionsrate entspricht, sollte der Temperaturwert von ~ 460 K am Wendepunkt dieser Kurve vergleichbar mit der Temperatur des NO Desorptionsmaximums aus temperaturprogrammierten Desorptionsmessungen (TPD) sein. Die TPD-Spektren von NO/Pt(100) /65/ zeigen in der Tat ein NO Desorptionsmaximum zwischen 480 K - 500 K, je nach NO Bedeckung. Berücksichtigt man die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen, so ergibt sich auch hier eine gute Übereinstimmung.

5. Das Adsorptionssystem NO₂/Pt(100)

Im Gegensatz zu NO/Pt(100) ist das System NO₂/Pt(100) bisher nicht untersucht worden, und auch in der Literatur sind nur sehr wenig Informationen über NO₂ adsorbiert auf definierten Platin-Oberflächen zu finden. Zwei kürzlich veröffentlichte Untersuchungen an NO₂/Pt(111) /73,74/ sind zum Teil widersprüchlich. So berichten Dahlgren et al. /73/, daß NO₂ bei Temperaturen von ~ 120 K auf der Pt(111) Fläche molekular adsorbiert wird und die Dissoziation von NO₂ (ad) zu NO_(ad) und O_(ad) ab 240 K einsetzt. Dagegen finden Segner et al. /74/ keine Hinweise für molekular adsorbiertes NO₂ bei 120 K auf Pt(111). Beide Untersuchungen stimmen aber darin überein, daß nach der NO₂ Dissoziation bzw. der dissoziierten Adsorption bei 300 K die Dissoziationsprodukte NO_(ad) und O_(ad) auf der Platin-Fläche vorliegen.

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe der für NO_(ad) und O_(ad) charakteristischen ESD-Signale versucht, die dissoziative NO₂ Adsorption nachzuweisen. Weiterhin soll untersucht werden, inwieweit sich aus ESD- und LEED-Messungen Hinweise auf molekular adsorbiertes NO₂ auf Pt(100) Flächen bei tiefen Temperaturen ergeben. Außerdem kann die Pt(100) Fläche als rekonstruierte Pt(100) 5x20 und als nichtkonstruierte Pt(100) 1x1 Fläche präpariert werden, die sich in ihrer Reaktivität unterscheiden. Diese Unterschiede sollten sich auch im Verhältnis dissoziativer zu molekularer NO₂ Adsorption bemerkbar machen /75/.

Alle NO₂ Begasungen wurden mit dem Gasdosersystem vorgenommen. Zuvor wurde das Gasdosersystem mehrmals mit NO₂ (Reinheitsgrad 98 %, Messer Griesheim) gespült, um eine hohe Reinheit bei der Gaszusammensetzung zu erreichen. Die Kontrolle der Gaszusammensetzung wurde mit dem Quadrupolmassenspektrometer vorgenommen. Dazu wurde die Austrittsöffnung des Doserrohres vor das Quadrupolmassenspektrometer gefahren, so daß die NO₂ Moleküle direkt in den Ionisator des Massenspektrometers gelangen konnten. Das Intensitätsverhältnis der Massen 46/30 entsprach dem Literaturwert von 0,37 /76/; ein Anstieg der Masse 28 wurde nicht beobachtet.

5.1 Charakterisierung von dissoziativ adsorbiertem NO_2 auf Pt(100)

5.1.1 NO_2 Adsorption auf Pt(100) 5x20 bei 300 K

Nach Begasung der sauberen Pt(100) 5x20 Probe bei 300 K mit einer NO_2 Dosis von $1,5 \times 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 wurden die in Abb. 5.1 gezeigten ESD-Massenspektren aufgenommen. Bei einer Primärelektronenenergie von 1500 eV (d.h. oberhalb der O_{1s} Bindungsenergie) wird deutlich O^+ und O^{2+} Ionendesorption beobachtet (Abb. 5.1.a); abgesehen vom F^+ Untergrundsignal sind keine anderen Desorptionsprodukte insbesondere N^+ oder NO^+ nachweisbar. Der O^{2+} Anteil, bezogen auf das O^+ Signal, liegt bei $\sim 2\%$ und ist verglichen mit dem O^{2+} Anteil von $\sim 5\%$ aus $\text{NO}/\text{Pt}(100)$ etwas geringer (vergl. Kapitel 4.1.2). Für den Fall, daß sowohl $\text{NO}_{(\text{ad})}$ wie auch $\text{O}_{(\text{ad})}$ auf der Pt(100) Fläche adsorbiert ist, setzt sich das O^+ (1500 eV) Signal aus beiden Anteilen zusammen und ist, verglichen mit O^+ (1500 eV) von ausschließlich molekular adsorbiertem NO , überhöht. Der Anteil des ESD-Signals aus $\text{O}_{(\text{ad})}$ läßt sich durch eine ESD-Messung bei 400 eV (d.h. unterhalb der O_{1s} Bindungsenergie), wie Abb. 5.1b zeigt, abtrennen; O^{2+} Signale werden nun nicht mehr nachgewiesen. Aufgrund des $\text{O}^+(1500 \text{ eV})/\text{O}^+(400 \text{ eV})$ Verhältnisses von $\sim 4/1$ erwartet man eine O^+ Desorptionsschwelle in diesem Primärelektronenbereich. Die Messung der Primärelektronenenergieabhängigkeit des O^+ Signals an $\text{NO}_2/\text{Pt}(100)$ 5x20 bei 300 K, Abb. 5.2, zeigt eine ausgeprägte Desorptionsschwelle bei 565 eV. Der Kurvenverlauf läßt sich auch hier durch die Überlagerung zwei voneinander unabhängiger Kurven aus $\text{NO}_{(\text{ad})}$ und $\text{O}_{(\text{ad})}$ beschreiben (siehe Kapitel 4.3). Die Annahme, daß bei 300 K dissoziative NO_2 Adsorption erfolgt, wird auch durch winkelaufgelöste ESD-Messungen bestätigt: Die O^+ Emission der O^+ (1500 eV) und O^+ (400 eV) Signale erfolgt in Richtung der Oberflächennormalen mit Öffnungswinkeln von $20^\circ - 25^\circ$.

Die ESD-Resultate lassen auf dissoziative NO_2 Adsorption schließen und sind mit der beobachteten Oberflächenstruktur der Pt(100) Fläche konsistent: im LEED-Bild zeigt sich die 1×1 Struktur der nichtrekonstruierten Fläche. Wie in Abschnitt 5.2 noch gezeigt wird, führt im Gegensatz zu NO , molekular adsorbiertes NO_2 nicht zur Aufhebung der Rekonstruktion.

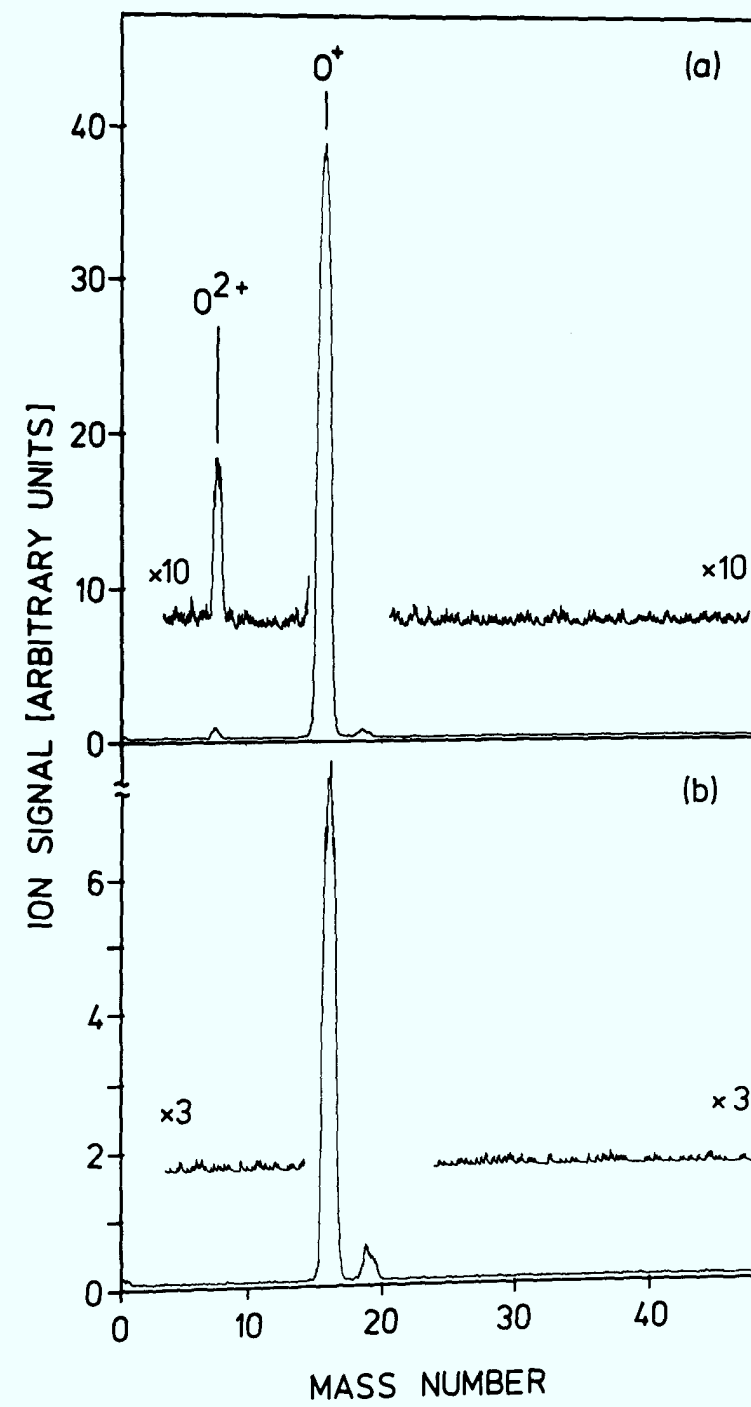


Abb. 5.1

a) ESD-Massenspektrum nach NO₂ Adsorption auf Pt(100) 5x20 bei 300 K;

$E_p = 1500$ eV.

b) dito, aber $E_p = 400$ eV.

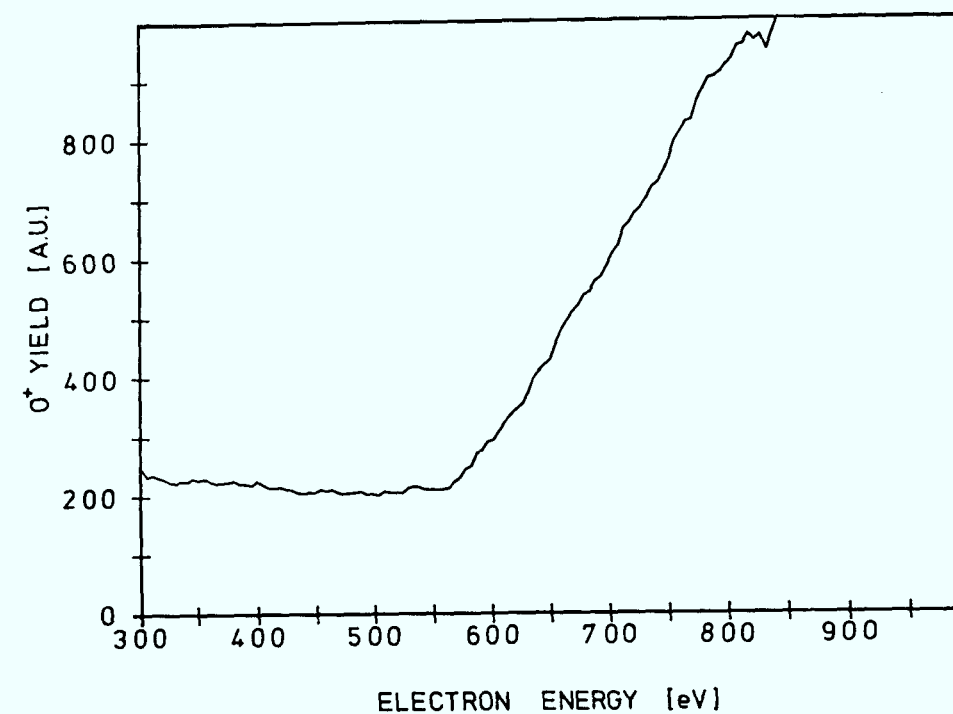


Abb. 5.2

Abhängigkeit der O^+ Intensität von der Primärelektronenenergie der mit dissoziiertem NO_2 bedeckten Pt(100) 5×20 Fläche.

Untersuchungen der LEED-Strukturen in Abhängigkeit der NO_2 Dosis ergaben, daß die Aufhebung der Rekonstruktion erst oberhalb einer Dosis von $1,2 \times 10^{14}$ NO_2 Moleküle/cm² erfolgt. Unter der Annahme eines Anfangshafteffizienten von ~ 1 für dissoziative NO_2 Adsorption /74/, kann die kritische NO Bedeckung zu $\theta_{NO}^{crit} \sim 0,1$ ML abgeschätzt werden.

Um den Einfluß des atomaren Sauerstoffs auf die Aufhebung der Rekonstruktion zu untersuchen, wurde die mit dissoziativ adsorbiertem NO_2 bedeckte Oberfläche auf ~ 600 K erwärmt. Bei dieser Temperatur dissoziiert bzw. desorbiert das NO , und nur der atomare Sauerstoff bleibt gebunden. Für NO_2 Dosen oberhalb 5×10^{14} NO_2 Moleküle/cm² wurde nach dem Erwärmen eine streifige 5×1 Struktur beobachtet, die vermutlich als sauerstoffstabilisierte Übergangsstruktur bei der $1 \times 1 \rightarrow 5 \times 20$ Phasenumwandlung aufgefaßt werden kann /56/. Unterhalb der oben erwähnten NO_2 Dosis wurde nach Erwärmen nur die 5×20 Struktur gefunden. Aus diesem Verhalten wird geschlossen, daß der atomare Sauer-

stoff die 1×1 Struktur stabilisiert, aber bei kleinen Bedeckungen ($\theta_0 < 0,3$ ML) und niedrigen Temperaturen nicht zur Aufhebung der Rekonstruktion führt.

5.1.2 NO_2 Adsorption auf Pt(100) 1×1 bei 300 K bzw. 200 K

Die saubere nichtrekonstruierte Pt(100) 1×1 Fläche wurde wie in Kapitel 3.2 beschrieben präpariert. Nach NO_2 Adsorption bei 300 K und 200 K auf Pt (100) 1×1 ergeben sich in beiden Fällen nahezu identische ESD-Spektren, die, wie bereits in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 für die NO_2 Adsorption auf Pt(100) 5×20 gezeigt, auf dissoziative NO_2 Adsorption schließen lassen. Da sich aus diesen ESD-Spektren keine zusätzlichen Informationen ergeben, wird auf ihre Darstellung verzichtet und auf die Abbildungen 5.1 und 5.2 verwiesen. Unterschiede ergeben sich zum Teil in den beobachteten LEED-Strukturen, die im folgenden behandelt werden sollen.

Die nichtrekonstruierte Pt(100) Fläche ist dafür bekannt, daß sich nach Adsorption bei Raumtemperatur scharfe Überstrukturreflexe im LEED-Bild zeigen, im Gegensatz zur rekonstruierten 5×20 Fläche /10/. Nach der NO_2 Adsorption (Dosis $1,5 \times 10^{15}$ Moleküle/cm²) bei 300 K bildet sich auf der nichtrekonstruierten Pt(100) 1×1 Fläche die in Abb. 5.3 gezeigte Überstruktur aus. Diese läßt sich in zwei Gruppen unterteilen:

- 1) Man erkennt deutlich die Zusatzreflexe bei $(0, 1/2)$, $(1/2, 0)$, $(1, 1/2)$ und $(1/2, 1)$.
- 2) Weiterhin sind noch die in der Intensität etwas schwächeren Überstrukturreflexe bei $(1/4, 1/2)$, $(1/2, 1/4)$, $(1/2, 3/4)$ und $(3/4, 1/2)$ zu erkennen.

In einem Kontrollexperiment konnte gezeigt werden, daß das Auftreten beider Überstrukturen durch adsorbiertes $\text{NO}_{(\text{ad})}$ und $\text{O}_{(\text{ad})}$ als Folge der dissoziativen NO_2 Adsorption erklärt werden kann. Die Adsorption von O_2 auf der nichtrekonstruierten Pt(100) 1×1 Fläche nach einem Angebot 1×10^{15} O_2 Molekülen/cm² führt zu der in Abb. 5.4a gezeigten (2×1) Überstruktur /9/ im LEED-Bild und ist mit der zuerst beschriebenen Struktur aus Abb. 5.3 identisch. Diese (2×1) Überstruktur des atomaren Sauerstoffs ergibt sich aus der

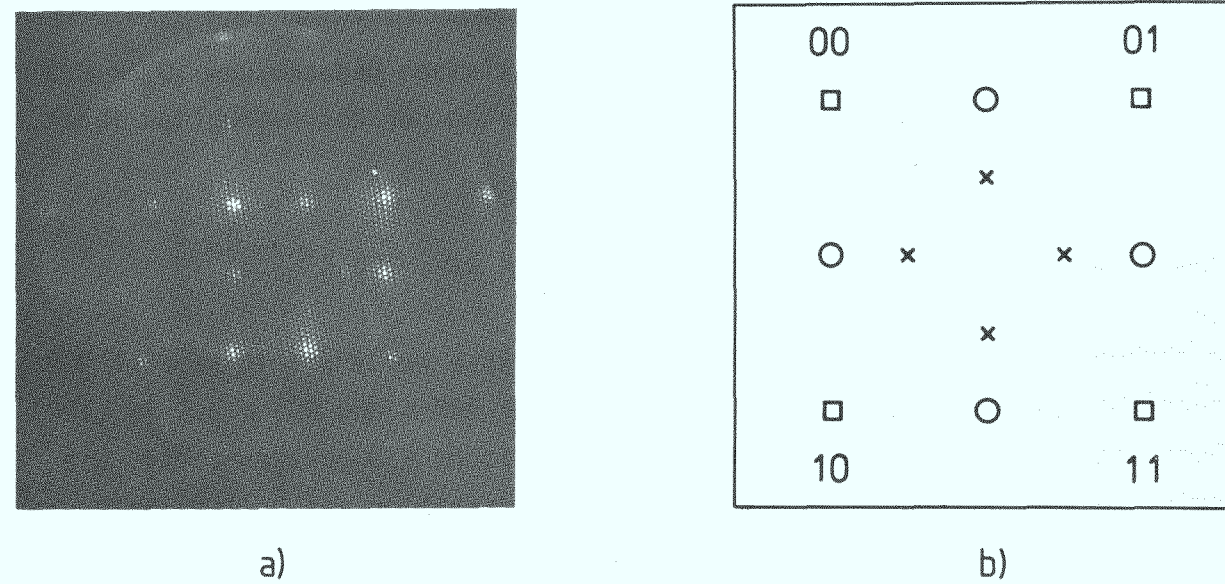


Abb. 5.3

- a) Beobachtetes Beugungsbild nach NO_2 Adsorption auf Pt(100) 1x1 bei 300 K;
 $E_p = 120$ eV.
 b) Schematische Darstellung des Beugungsbildes
 □ Grundgitterreflexe
 ○ (2x1) Überstruktur (atomarer Sauerstoff)
 x c(2x4) Überstruktur (molekulares NO)

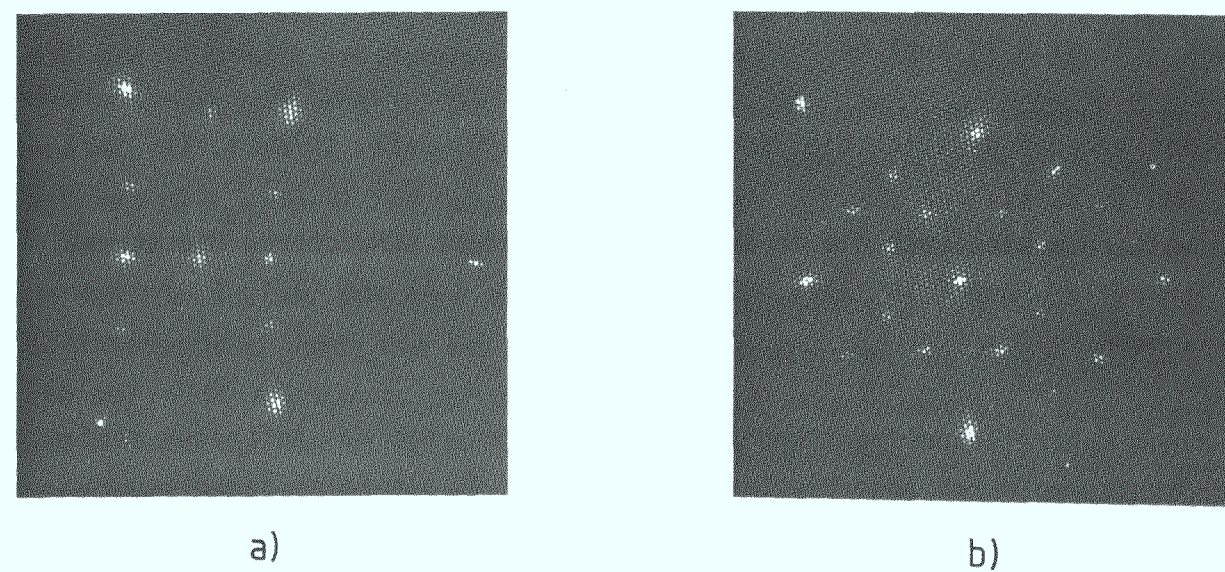


Abb. 5.4

- a) Beugungsbild der (2x1) Überstruktur nach O_2 Adsorption auf Pt(100) 1x1 bei 300 K
 b) Beugungsbild der c(2x4) Überstruktur nach NO Adsorption auf Pt(100) 1x1 bei 300 K

Annahme, daß die Sauerstoff-Atome in zwei senkrecht zueinander stehenden (2x1) Domänen angeordnet sind.

Nach NO Adsorption (Dosis $\sim 1 \times 10^{15}$ Moleküle/cm²) auf der sauberen Pt(100) 1x1 Fläche bildet sich bei Raumtemperatur eine scharfe Überstruktur aus (Abb. 5.4b). Die Lage der Zusatzreflexe entspricht der Struktur der zweiten Gruppe aus Abb. 5.3 und ist als c(2x4) NO Überstruktur bekannt /10/.

Die in Abb. 5.3 gezeigte LEED-Struktur nach NO₂ Adsorption auf Pt(100) 1x1 bei Raumtemperatur wird somit aus einer c(2x4) NO Überstruktur und einer (2x1) O Überstruktur zusammengesetzt. Dieses Ergebnis ist in völliger Übereinstimmung mit den ESD-Messungen, die auf dissoziative NO₂ Adsorption schließen lassen.

Nach NO₂ Adsorption (Dosis $1,5 \times 10^{15}$ Moleküle/cm²) auf der Pt(100) 1x1 Fläche bei einer Proben temperatur von 200 K konnten im LEED-Bild keine geordneten Überstrukturen beobachtet werden; lediglich ein Anstieg der Untergrundhelligkeit als Folge diffuser Streuung am ungeordneten Adsorbat (d.h. fehlende langreichweitige Ordnung) wurde beobachtet. Die ESD-Messungen zeigten wieder die charakteristischen O⁺ und O²⁺ Signale von NO_(ad) und O_(ad), die dissoziative NO₂ Adsorption auf der nichtrekonstruierten Pt(100) 1x1 Fläche, auch bei der niedrigen Proben temperatur von 200 K, vermuten lassen. Um nachzuweisen, daß die bei niedrigen Primärelektronenenergien ($E_p \ll 565$ eV) beobachteten O⁺ ESD-Ionen tatsächlich an atomarem Sauerstoff erzeugt werden und nicht Fragmentationen aus NO_(ad) sind, wurde zur Kontrolle bei 200 K NO auf die saubere Pt(100) 1x1 Fläche adsorbiert. In diesem Fall wurde keine O⁺ Desorption unterhalb 565 eV, sondern nur das O⁺ (und O²⁺) Signal oberhalb der 565 eV Schwelle beobachtet.

5.2 Charakterisierung von molekular adsorbiertem NO_2 auf $\text{Pt}(100)$ 5x20 bei 200 K

5.2.1 ESD- und LEED-Untersuchungen

Im Gegensatz zu den bisher gemachten Beobachtungen wurden nach der NO_2 Adsorption auf der rekonstruierten $\text{Pt}(100)$ 5x20 Fläche bei tiefen Temperaturen keine Hinweise für dissoziative NO_2 Adsorption gefunden.

Nach Begasung der auf 200 K eingekühlten $\text{Pt}(100)$ 5x20 Probe mit 1.5×10^{15} NO_2 Molekülen/ cm^2 zeigen sich in den ESD-Massenspektren keine signifikanten Signale, die auf dissoziative NO_2 Adsorption schließen lassen. Bei einer Primärelektronenenergie von 1500 eV ist im ESD-Massenspektrum, Abb. 5.5a nur ein sehr schwaches O^+ Ionensignal zu erkennen, daß verglichen mit dem $\text{O}^+(1500 \text{ eV})$ Signal bei dissoziativer NO_2 Adsorption (Abb. 5.1a) nur eine Intensität von $< 4 \%$ aufweist. Anhand von Desorptionsschwellenmessungen konnte die O^+ Schwelle zu ~ 565 eV bestimmt werden, so daß das schwache $\text{O}^+(1500 \text{ eV})$ Signal geringen Mengen $\text{NO}_{(\text{ad})}$ zugeordnet werden kann, die durch dissoziativ an Gitterdefekten adsorbiertes NO_2 hervorgerufen werden oder/und durch zu NO zerfallenes NO_2 aus dem Gasdosersystem zu erklären sind. O^{2+} Ionen sind im ESD-Massenspektrum bei diesen geringen $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Konzentrationen nicht mehr nachweisbar, da sie unterhalb der Nachweisgrenze des Massenspektrometers liegen. Bei einer Primärelektronenenergie von 400 eV sind im ESD-Massenspektrum im wesentlichen nur noch die Untergrundsignale der reinen Probe zu erkennen (Abb. 5.5b).

Auffallend ist in Abb. 5.5 a jedoch das N^+ Signal, da N^+ Desorption weder an $\text{NO}_{(\text{ad})}$ noch an dissoziativ adsorbiertem NO_2 gefunden wurde. Ein weiterer Hinweis, daß das N^+ ESD-Signal nicht dissoziativ adsorbiertem NO_2 zugeordnet werden kann, ergibt sich aus dem LEED-Bild (Abb. 5.6). Nach NO_2 Adsorption bei 200 K bleibt die 5x20 Überstruktur der rekonstruierten $\text{Pt}(100)$ Fläche erhalten, nur ein Anstieg der diffusen Untergrundhelligkeit ist zu verzeichnen. Erst nach Erwärmen dieser mit (molekularem) NO_2 bedeckten Oberfläche auf ~ 300 K zeigt das LEED-Bild die 1x1 Struktur der nichtrekonstruierten $\text{Pt}(100)$ Fläche und in den ESD-Massenspektren finden sich dann die charakteristischen O^+ und O^{2+} Signale aus $\text{NO}_{(\text{ad})}$ und $\text{O}_{(\text{ad})}$, das N^+ Signal ist dagegen nicht mehr nachweisbar.

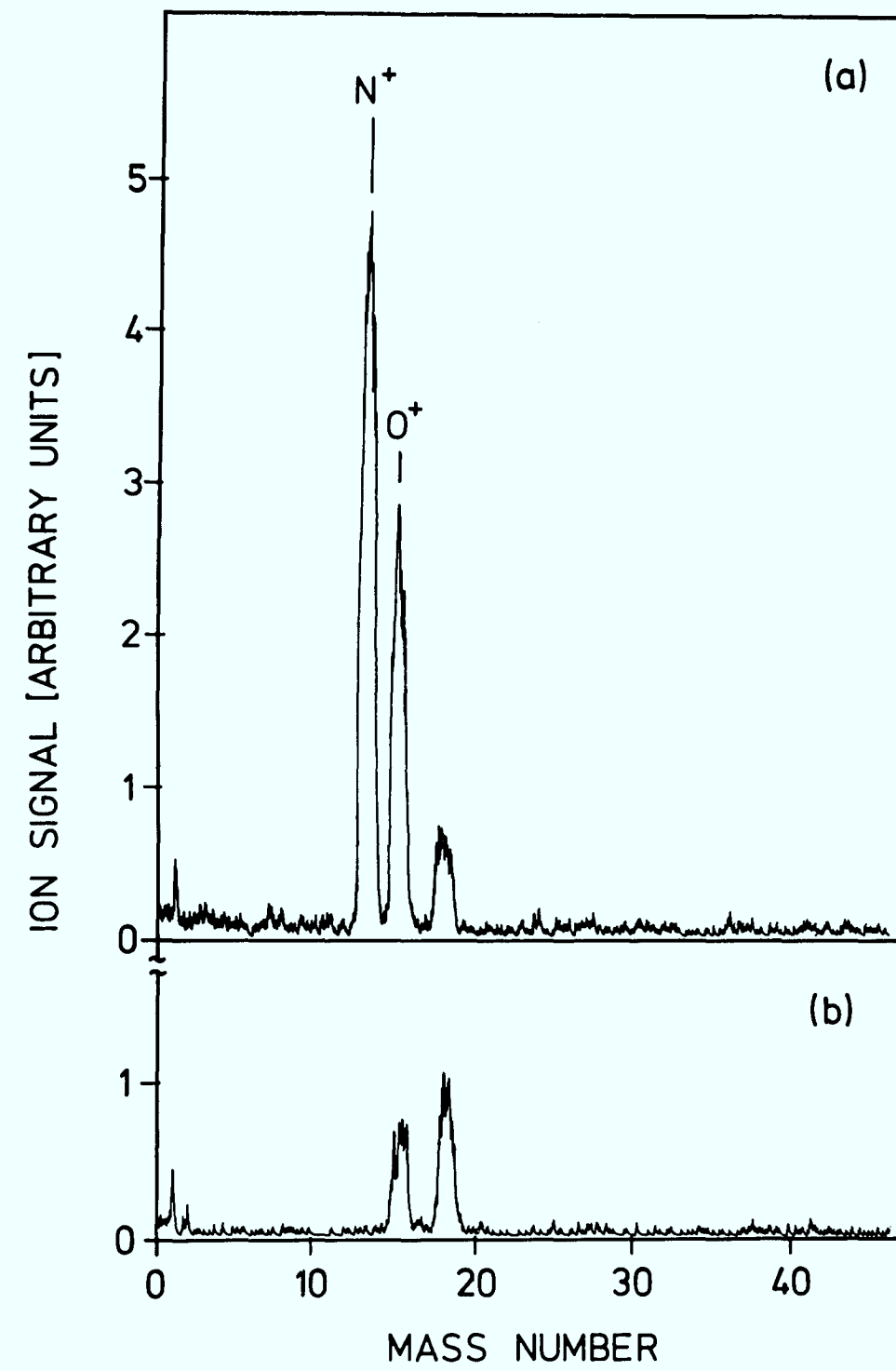


Abb. 5.5

ESD-Massenspektren nach NO_2 Adsorption auf Pt(100) 5x20 bei 200 K.

a) Primärelektronenenergie 1500 eV

b) Primärelektronenenergie 400 eV

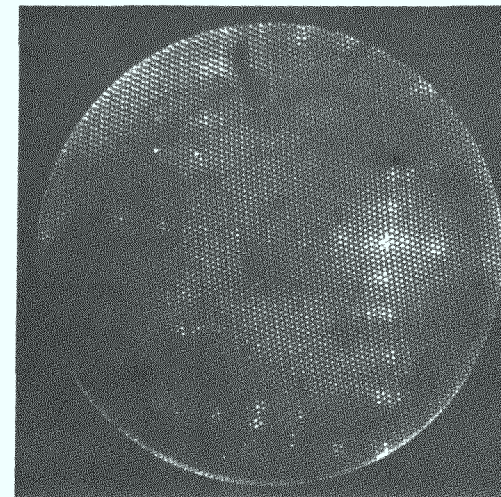


Abb. 5.6
Beobachtetes Beugungsbild nach NO_2
Adsorption auf Pt(100) 5x20 bei
200 K. Die 5x20 Überstruktureflecke
der Rekonstruktion sind trotz der
stark angestiegenen Untergrundhel-
ligkeit noch deutlich zu erkennen.
 $E_p = 110 \text{ eV}$.

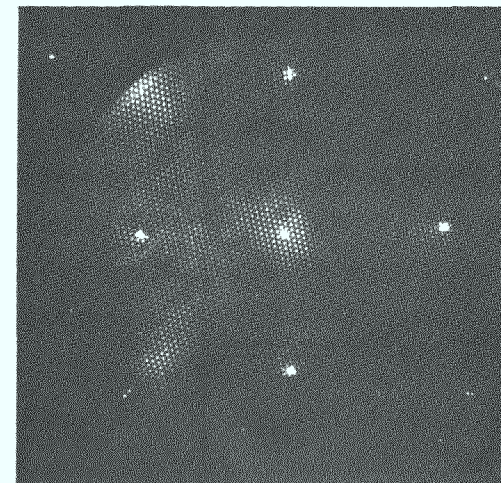


Abb. 5.7
Nach NO Adsorption auf Pt(100) 5x20
bei 200 K wird die 1x1 Struktur der
nichtrekonstruierten Pt(100) Fläche
im Beugungsbild deutlich sichtbar.
 $E_p = 105 \text{ eV}$.

Um die Annahme zu verifizieren, daß es sich um molekular adsorbiertes NO_2 handelt, das im Gegensatz zu seinem Dissoziationsprodukt $\text{NO}_{(\text{ad})}$ nicht in der Lage ist die 5x20 Rekonstruktion aufzuheben, wurde in einem Kontrollexperiment NO auf Pt(100) 5x20 bei 200 K adsorbiert. Wie Abb. 5.7 zeigt, erfolgt auch bei 200 K durch $\text{NO}_{(\text{ad})}$ eine Aufhebung der 5x20 Rekonstruktion. Sowohl anhand der ESD-Massenspektren, die bei einer Primärelektronenenergie von 1500 eV die typischen O^+ und O^{2+} Signale, aber kein N^+ Signal zeigen, als auch durch Desorptionsschwellenmessungen läßt sich ausschließlich $\text{NO}_{(\text{ad})}$ nachweisen. Im folgenden wird das N^+ ESD-Signal aufgrund der experimentellen

Befunde molekular adsorbiertem NO_2 zugeordnet. Um Informationen über den ESD-Mechanismus zu erhalten, wurde die Abhängigkeit des N^+ Signals von der Primärelektronenenergie zwischen 300 eV und 1000 eV untersucht. Zur Verringerung des statistischen Fehlers wurden 35 Einzelmessungen durchgeführt, die mit Hilfe des HP-Rechners entsprechend aufsummiert und ausgewertet wurden. Wie Abb. 5.8 zeigt, liegt die N^+ Desorptionsschwelle bei 460 ± 5 eV und somit kann der erste Anstieg nicht durch eine O_{1s} Rumpfionisation verursacht sein. Wahrscheinlicher ist vielmehr, daß die N^+ Desorption durch Mehrelektronenanregung als Folge der N_{1s} Rumpfionisation ausgelöst wird. Da XPS-Messungen an $\text{NO}_2/\text{Pt}(100)$ zur Zeit noch nicht vorliegen, aus denen die exakte Bindungsenergie des N_{1s} Niveaus zu entnehmen wäre, wurden als Vergleich Werte der N_{1s} Bindungsenergie von $\text{NO}_2/\text{W}(100)$ /77/ und $\text{NO}_2/\text{Pt}(111) + \text{K}$ /78/ herangezogen. Diese liegen zwischen 405 eV und 404 eV. Damit ergibt sich eine Differenz zwischen N_{1s} Bindungsenergie und N^+ Desorptionsschwelle von $55,5 \pm 5,5$ eV. Der weitere steile Anstieg ab ~ 530 eV wird möglicherweise durch die O_{1s} Rumpfionisation verursacht.

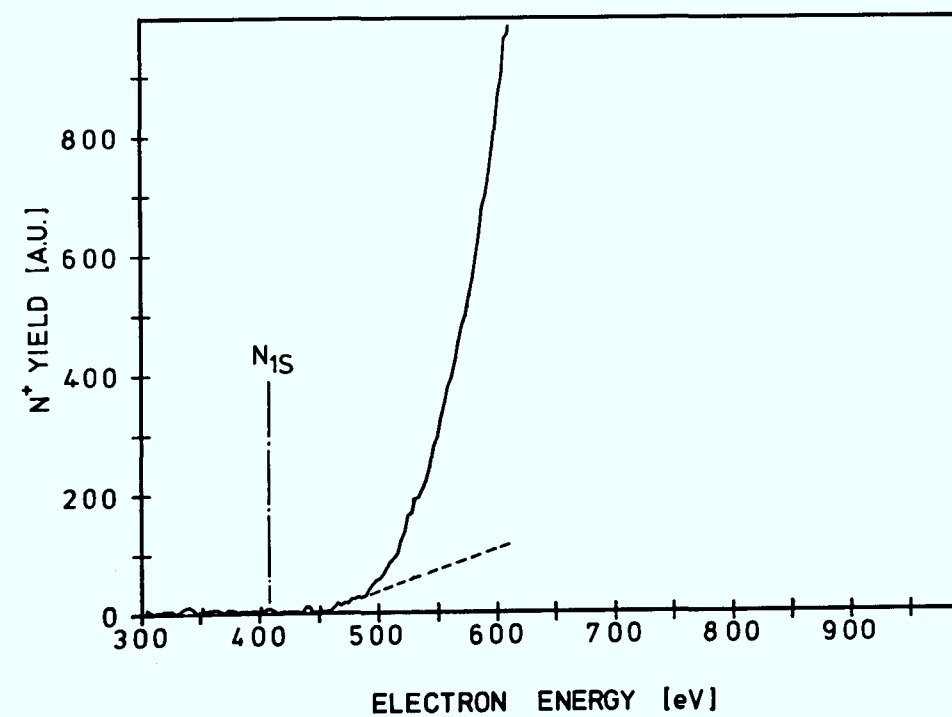


Abb. 5.8

Abhängigkeit des N^+ ESD-Signals von der Primärelektronenenergie (Auswertung von 35 Einzelmessungen).

5.2.2 Elektroneninduzierte Dissoziation

Während bei intensivem Elektronenbeschuß an chemisorbiertem NO und dissoziativ adsorbiertem NO₂ auf Pt(100) Flächen ausschließlich die Desorption von Adsorbatteilchen beobachtet wird, konnte an molekular adsorbiertem NO₂ zusätzlich die elektroneninduzierte Dissoziation nachgewiesen werden. Analog zur thermischen Dissoziation führt die elektroneninduzierte NO₂ Dissoziation ebenfalls zur Bildung von NO_(ad) und O_(ad), da sich nach Elektronenbeschuß im LEED-Bild die 1x1 Struktur der nichtrekonstruierten Pt(100) Fläche zeigt, sowie in den ESD-Spektren die charakteristischen O⁺ und O²⁺ Signale auftreten. Das N⁺ Signal ist nicht mehr nachweisbar.

Abb. 5.9 zeigt den Verlauf der ESD-Signale aus NO_{2(ad)}, NO_(ad) und O_(ad) als Funktion der Elektronendosis [C/cm²] die bei einer Primärelektronenenergie von 400 eV aufgenommen wurden. Dabei wurde ein intensiver Elektronenstrahl (450 µA/cm²) über die Probenoberfläche im Bereich von 4 mm x 4 mm gerastert, um in diesem Bereich eine homogene Umwandlungsrate zu erhalten. Dadurch werden Meßfehler bei der ESD-Messung der N⁺ (1500 eV), O⁺ (1500 eV) und O⁺ (400 eV) Signale durch geringfügige laterale Verschiebungen des zur Analyse benutzten Elektronenstrahls z.B. als Folge unterschiedlicher Primärelektronenenergien vermieden. Die Elektronenstromdichte des zur ESD-Analyse und für LEED-Messungen verwendeten Elektronenstrahls betrug 3 µA/cm². Zu Beginn der Messung wurde mittels LEED die Existenz der rekonstruierten Pt(100) 5x20 Fläche nach NO₂ Adsorption bei 200 K überprüft und die O⁺ (1500 eV) und O⁺ (500 eV) ESD-Untergrundsignale gemessen, die später von den NO_(ad) und O_(ad) Signalen subtrahiert wurden. Wie Abb. 5.9 zeigt, nimmt mit steigender Elektronendosis das N⁺ (1500 eV) Signal aus NO_{2(ad)} ab. Daraus läßt sich die kritische Elektronendosis, die für den exponentiellen Abfall des Signals auf den Wert 1/e = 0,37 definiert ist, zu $\sim 4,5 \times 10^{-3}$ C/cm² abschätzen. Die bei der ESD-Analyse zur Aufnahme eines Meßpunktes benötigte Elektronendosis beträgt nur etwa 5×10^{-6} C/cm² und wurde deshalb vernachlässigt. Als Folge der elektroneninduzierten NO₂ Dissoziation wird außer der Abnahme des N⁺ ESD-Signals aus NO_{2(ad)} mit zunehmender Elektronendosis ein Anstieg der für NO_(ad) und O_(ad) charakteristischen O⁺ ESD-Signale beobachtet. Während das O⁺ (400 eV) Signal aus O_(ad) ab einer Elektronendosis von $\sim 7 \times 10^{-3}$ C/cm² konstant ist, steigt das O⁺ ESD-Signal aus NO_(ad) weiter an und erreicht

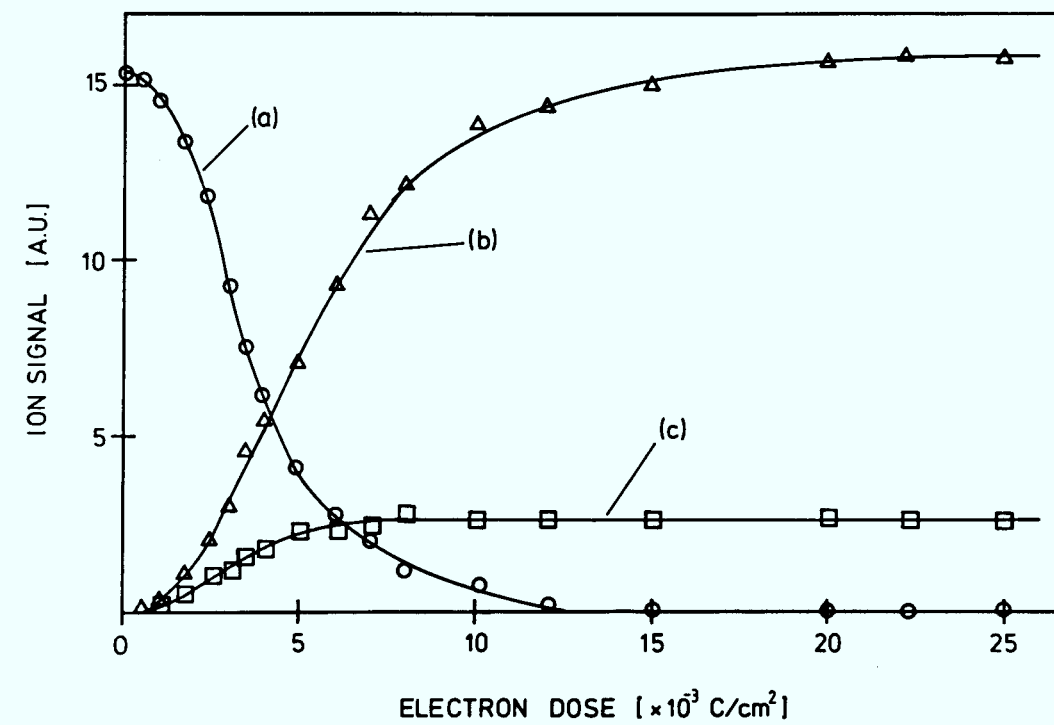


Abb. 5.9

Beeinflussung der NO₂ bedeckten Pt(100) Fläche durch Elektronenbeschuß.

- a) N⁺ ESD-Signal aus NO₂(ad), um den Faktor 10 verstärkt dargestellt
- b) O⁺ ESD-Signal aus NO(ad)
- c) O⁺ ESD-Signal aus O(ad)

erst ab $\sim 2 \times 10^{-2}$ C/cm² seinen Sättigungswert. Dieses Verhalten läßt sich vermutlich durch die unterschiedliche Abhängigkeit des ionischen ESD-Wirkungsquerschnitts von der Bedeckung erklären: Das O⁺ Signal aus O(ad) hat seinen Ursprung in einer ESD-aktiven Minorität, deren Bindungsplätze zuerst gesättigt sind. Dadurch bleibt das O⁺ Signal konstant, obwohl sich die Konzentration an O(ad) während des Elektronenbeschusses weiter erhöht. Dagegen ist das O⁺ Signal aus NO(ad) annähernd proportional zur NO Bedeckung, so daß es weiter ansteigt.

Am Ende der Messung wurde wieder mittels LEED die Oberflächenstruktur kontrolliert, wobei die für dissoziiertes NO₂ typische 1x1 Struktur der nicht-rekonstruierten Fläche gefunden wurde. Sowohl die 1 x 1 LEED Struktur als

auch die O^+ ESD-Signale aus $NO_{(ad)}$ und $O_{(ad)}$ waren nur innerhalb des Bereiches von 4 mm x 4 mm beobachtbar, der dem gerasterten intensiven Elektronenstrahl ausgesetzt war. Außerhalb dieses Bereichs war sowohl die 5x20 Struktur der rekonstruierten Pt(100) Fläche als auch das N^+ ESD-Signal aus $NO_{2(ad)}$ nachweisbar.

5.3 Interpretation der Ergebnisse

Die rekonstruierte Pt(100) 5x20 Oberfläche besteht aus Domänen, die eine hexagonale dichtgepackte Struktur besitzen. Abgesehen von einer höheren Welligkeit der Oberfläche (Korrugation), die durch die Fehlanpassung zur quadratischen Unterlage hervorgerufen wird, ist diese Struktur mit der Pt(111) Fläche vergleichbar. Bei Raumtemperatur sollte deshalb NO_2 auf der rekonstruierten Pt(100) 5x20 Fläche analog zur Pt(111) Fläche dissoziativ als $NO_{(ad)}$ und $O_{(ad)}$ adsorbiert werden.

Die Möglichkeit der Identifikation von $NO_{(ad)}$ und $O_{(ad)}$ mittels ESD konnte erfolgreich zum direkten Nachweis der dissoziativen NO_2 Adsorption an den beiden Modifikationen der Pt(100) Fläche ausgenutzt werden. Zusätzlich wurden im Fall der NO_2 Adsorption bei Raumtemperatur die Ergebnisse der ESD-Messungen durch die beobachteten LEED-Strukturen bestätigt.

Bezüglich der NO_2 Adsorption bei tiefen Temperaturen ($T = 200$ K) verhalten sich beide Modifikationen der Pt(100) Fläche unterschiedlich: Während auf der reaktiven, nichtrekonstruierten Pt(100) 1x1 Fläche, die für dissoziative NO_2 Adsorption charakteristischen ESD-Signale beobachtet werden, konnten an der passiven, rekonstruierten Pt(100) 5x20 Fläche keine signifikanten O^+ ESD-Signale gefunden werden, die auf dissoziative NO_2 Adsorption schließen lassen. Das Auftreten eines N^+ ESD-Signals (Desorptionsschwelle bei ~ 460 eV), das weder an $NO/Pt(100)$ noch im Fall dissoziativer NO_2 Adsorption beobachtet wurde, sowie die Tatsache, daß die 5x20 Rekonstruktion nicht aufgehoben wird, lassen auf die Abwesenheit von $NO_{(ad)}$ schließen. In einem Kontrollexperiment wurde dies bestätigt, da nach NO Adsorption bei 200 K auf der Pt(100) 5x 20 sowohl eine Aufhebung der Rekonstruktion im LEED-Bild als auch die für $NO_{(ad)}$ charakteristischen O^+ und O^{2+} ESD-Signale beobachtbar

waren; ein N^+ ESD-Signal war nicht nachzuweisen. Aufgrund dieser Ergebnisse wird angenommen, daß bei 200 K die NO_2 Adsorption auf der Pt(100) 5x20 Fläche in molekularer Form erfolgt, im Gegensatz zur nichtrekonstruierten Pt(100) 1x1 Fläche.

Das NO_2 Molekül wird, soweit man das aus dem Vergleich zum Dimer N_2O_4 ableiten kann /79/, nur schwach, über das am Stickstoff-Atom lokalisierte 6a1 Orbital, an das Platin gebunden. Im Vergleich dazu ist die elektronische Wechselwirkung des NO Moleküls unter Beteiligung der 2π und 5σ Orbitale mit dem d-Band des Platins wesentlich stärker. Diese Überlegungen sind mit dem von Schluter /53/ vorgeschlagenen Mechanismus der Oberflächenrekonstruktion konsistent. Nach Schluter wird die Stabilität einer rekonstruierten Oberfläche durch chemisorbierte Moleküle beeinflusst. Je nachdem wie stark der Valenzelektronenbereich der Festkörperoberfläche und somit der Term ΔE_{el}^{aktiv} (Gl. 2.29) verändert wird, erfolgt eine Aufhebung der Rekonstruktion oder nicht. Eine schwache elektronische Wechselwirkung, wie bei $NO_2(ad)$ mit der Pt(100) 5x20 Oberfläche führt folglich auch nicht zur Aufhebung der Rekonstruktion; erst die thermische oder elektroneninduzierte NO_2 Dissoziation mit der Bildung von $NO(ad)$ löst die 5x20 $\rightarrow$ 1x1 Phasenumwandlung aus.

Die Tatsache, daß bei niedrigen Primärelektronenenergien (< 400 eV) an $NO_2(ad)$ weder O^+ , NO^+ noch NO_2^+ Ionenemission, wohl aber eine elektroneninduzierte Dissoziation beobachtet wird, ist zunächst völlig unerwartet. Insbesondere wenn man berücksichtigt, daß die Bindung des NO_2 Moleküls über das Stickstoff-Atom an das Platin erfolgen soll, so daß die beiden Sauerstoff-Atome von der Oberfläche abgewandt sind (Abb. 5.10). Nimmt man weiter an, daß das adsorbierte NO_2 Molekül seinen O-N-O Bindungswinkel von $\sim 134^\circ$ aus der Gasphase näherungsweise beibehält, so ergibt sich ein auf die oberflächennormale bezogener Bindungswinkel der Sauerstoff-Atome von $\sim 67^\circ$. Im Falle der O^+ Desorption kann bei diesem Bindungswinkel der Einfluß des attraktiven Bildkraftpotentials V_I nicht mehr vernachlässigt werden, wie die folgende Abschätzung zeigt. Unter der Annahme, daß der Abstand des Ions zur Oberfläche $Z \approx 2,5 \text{ \AA}$ und die kinetische Energie $E_K^+ \sim 5$ eV (d.h. vergleichbar zu O^+ aus $NO(ad)$) beträgt, ergibt sich aus Gl. (2.11) und Gl. (2.12) für $|V_I|/E_K^+ \sim 0,25$ ein kritischer Bindungswinkel α_i^{crit} von $\sim 60^\circ$. Damit ist $\alpha_i > \alpha_i^{crit}$, so daß der abgespaltene Sauerstoff wiedereingefangen wird und

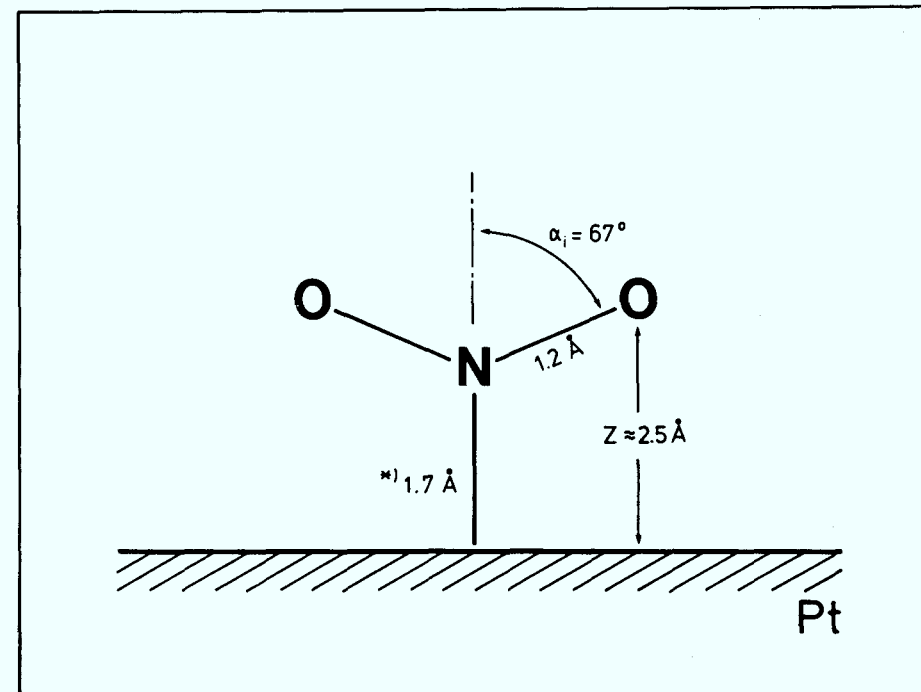


Abb. 5.10

Vorgeschlagene Bindungsgeometrie des NO₂ Moleküls auf der Platin-Oberfläche
*Dieser Wert entspricht dem Abstand der N-N Bindung des N₂O₄ Dimers /80/.

keine O⁺ Desorption beobachtbar ist. Der Wiedereinfang der O⁺ Ionen als Folge des attraktiven langreichweitigen Bildkraftpotentials führt zur Bildung von O_(ad) und der Rest des NO₂ Moleküls ordnet sich zu NO_(ad) um. Damit kann die elektroneninduzierte NO₂ Dissoziation und die Abwesenheit der O⁺ Desorption als Folge primärer Valenzionisation erklärt werden.

Zu klären bliebe noch die Frage, weshalb keine NO₂⁺ Ionendesorption als Folge der Valenzionisation von NO_{2(ad)} beobachtet wird. Eine mögliche Antwort läßt sich aus dem MGR-Modell ableiten: Danach wird die kinetische Energie eines Ions durch die Lage und Form der antibindenden ionischen Potentialkurve des Endzustands bestimmt. Aufgrund der schwachen Pt-NO₂ Bindung ist zu vermuten, daß der Anstieg des repulsiven Teils der Potentialkurve relativ flach verläuft, so daß eine, mit anderen schwach gebundenen Molekülen vergleichbar geringe kinetische Energie von weniger als 2 eV /15/ zu erwar-

ten ist. Gleichzeitig wird aber aufgrund der relativ hohen Masse des NO_2 Moleküls die Desorptionsgeschwindigkeit $v(x)$ verringert, so daß die Wahrscheinlichkeit der Ionendesorption $P_I(x)$ abnimmt (vergl. Gl. (2.2)). Zusätzlich ist noch ein weiterer Effekt denkbar, der die NO_2^+ Desorption verhindern kann. Im Gegensatz zum neutralen NO_2 mit einem O-N-O Bindungswinkel von 134° ist das Nitrylion NO_2^+ linear, d.h. der O-N-O Bindungswinkel beträgt 180° . Als Folge der primären Valenzionisation erfolgt eine Erhöhung des O-N-O Bindungswinkels wodurch sich die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation des NO_2 Moleküls erhöht. Dieser Prozeß sollte annähernd mit der gleichen Geschwindigkeit wie der Desorptionsprozeß ablaufen, so daß Wiedereinfang der aus der Zerfallsreaktion $\text{NO}_2^+ \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}^0$ bzw. $\text{NO}_2^+ \rightarrow \text{NO}^0 + \text{O}^+$ hervorgehenden Ionen aufgrund des vergrößerten O-N-O Bindungswinkels sehr wahrscheinlich wäre. Dieser Vorgang würde ebenfalls die elektroneninduzierte NO_2 Dissoziation und das Fehlen der NO_2^+ , NO^+ und O^+ ESD-Signale erklären können.

Im Gegensatz zur primären Valenzionisation wird durch die N_{1s} Rumpfionisation in Verbindung mit der Mehrelektronenanregung an $\text{NO}_{2(\text{ad})}$ Ionendesorption ausgelöst. Die Tatsache, daß ausschließlich N^+ Ionendesorption beobachtet wird, läßt sich anschaulich durch die in Abb. 5.10 vorgeschlagenen Bindungsgeometrie des NO_2 Moleküls erklären. Der durch die N_{1s} Rumpfionisation plus Mehrelektronenanregung mehrfach valenzionisierte Endzustand bewirkt, daß das NO_2 Molekül in seine Fragmente zerfällt. Das langreichweitige Bildkraftpotential führt bei den O^+ und O^{2+} Ionen, wie zuvor beschrieben, zum Wiedereinfang. Im Gegensatz dazu können N^+ Ionen desorbieren, da die Desorptionsrichtung parallel zur Oberflächennormalen ($\alpha_i = 0^\circ$) liegt. Die Primärelektronenenergiedifferenz zwischen der N_{1s} Bindungsenergie und der N^+ Desorptionsschwelle von ~ 55 eV macht in Analogie zu zweiatomigen Molekülen (CO , NO) wie bei der O^{2+} Ionenemission einen mehrfachen "shake-off" Prozeß wahrscheinlich. Festzuhalten bleibt, daß an molekular adsorbiertem NO_2 , wie an molekular absorbiertem NO auf $\text{Pt}(100)$ Flächen in beiden Fällen ausschließlich die primäre Rumpfionisation in Verbindung mit Mehrelektronenanregung zur Ionendesorption führt. Eine Unterscheidung beider Spezies auf $\text{Pt}(100)$ Flächen ist mittels ESD aufgrund der verschiedenen Desorptionsprodukte möglich.

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der NO_2 Adsorption zusammengefaßt.

Tabelle 5.1
 Ergebnisse der NO₂ Adsorption auf Pt(100) Flächen

Reine Oberfläche		Adsorbierte Oberfläche				
Proben- temperatur	Beugungs- struktur	ESD-Signale		Adsorbierte Spezies	Beugungs- struktur	Bemerkungen
		E _p = 400 eV	E _p = 1500 eV			
200 K	(1x1)	O ⁺	O ⁺ , O ²⁺	NO _(ad) , O _(ad)	(1x1)	NO ₂ adsorbiert disso- ziativ
200 K	(5x20)	-	N ⁺ (O ⁺)	NO _{2(ad)} (NO _(ad))	(5x20)	NO ₂ adsorbiert molekular; reagiert empfindlich auf Elektronenbeschuß (elek- troneninduzierte Disso- ziation)
300 K	(5x20)	O ⁺	O ⁺ , O ²⁺	NO _(ad) , O _(ad)	(1x1)	NO ₂ adsorbiert disso- ziativ und die Rekonstruk- tion wird aufgehoben
300 K	(1x1)	O ⁺	O ⁺ , O ²⁺	NO _(ad) O _(ad)	$\left\{ \begin{array}{l} (1x1) \\ c(2x4) \\ (2x1) \end{array} \right\}$	NO ₂ adsorbiert dissozia- tiv, c(2x4) Überstruktur kann NO _(ad) , (2x1) Über- struktur kann O _(ad) zuge- ordnet werden

6. Zerfallsreaktion von NO_2 auf Pt(100)

Wie im vorausgegangenen Kapitel gezeigt wurde, bleibt nach NO_2 Adsorption bei 200 K auf der rekonstruierten Pt(100) 5x20 Fläche im Gegensatz zur NO Adsorption die Rekonstruktion erhalten. Da nach der NO_2 Dissoziation bei ~ 300 K das Dissoziationsprodukt $\text{NO}_{(\text{ad})}$ gebildet wird, erfolgt zwangsläufig auch eine Aufhebung der Rekonstruktion. Diese adsorbatinduzierte Phasenumwandlung der Pt(100) Fläche führt gleichzeitig zu einer Änderung der Reaktivität der Oberfläche. Im folgenden soll die NO_2 Zerfallsreaktion im Temperaturbereich zwischen 200 K und 350 K kontinuierlich als Funktion der Temperatur verfolgt werden, um zu sehen, ob und inwieweit eine Änderung der Oberflächenstruktur den NO_2 Zerfall beeinflusst /75/.

6.1 Temperaturabhängigkeit des NO_2 Zerfalls

Der NO_2 Zerfall auf der Pt(100) Fläche wurde wie Abb. 6.1a, b, c zeigt im Temperaturbereich zwischen 200 K und 350 K untersucht. Zur Erklärung der Meßergebnisse sollen noch einmal kurz die benutzten Untersuchungsmethoden aufgezählt werden:

a) Elektronenstimulierte Desorption (ESD)

Der Zerfall von NO_2 wurde mit den für $\text{NO}_{2(\text{ad})}$ und dem Dissoziationsprodukt $\text{NO}_{(\text{ad})}$ charakteristischen N^+ bzw. O^+ ESD-Signalen als Funktion der Temperatur verfolgt.

b) Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Als Maß für die Strukturänderung der Pt(100) Fläche während des NO_2 Zerfalls wurde mit Hilfe des LEED-Detektors, der auf dem Raumwinkelgoniometer angebracht ist, die Intensität des (2,0) Reflexes zwischen 200 K und 350 K gemessen. Die Primärelektronenenergie betrug 120 eV.

c) Thermische Desorption (TPD)

Der temperaturabhängige Verlauf der Desorptionsrate der bei der Reaktion gebildeten Desorptionsprodukte NO_2 und NO wurde mit Hilfe des Quadrupolmassenspektrometers untersucht.

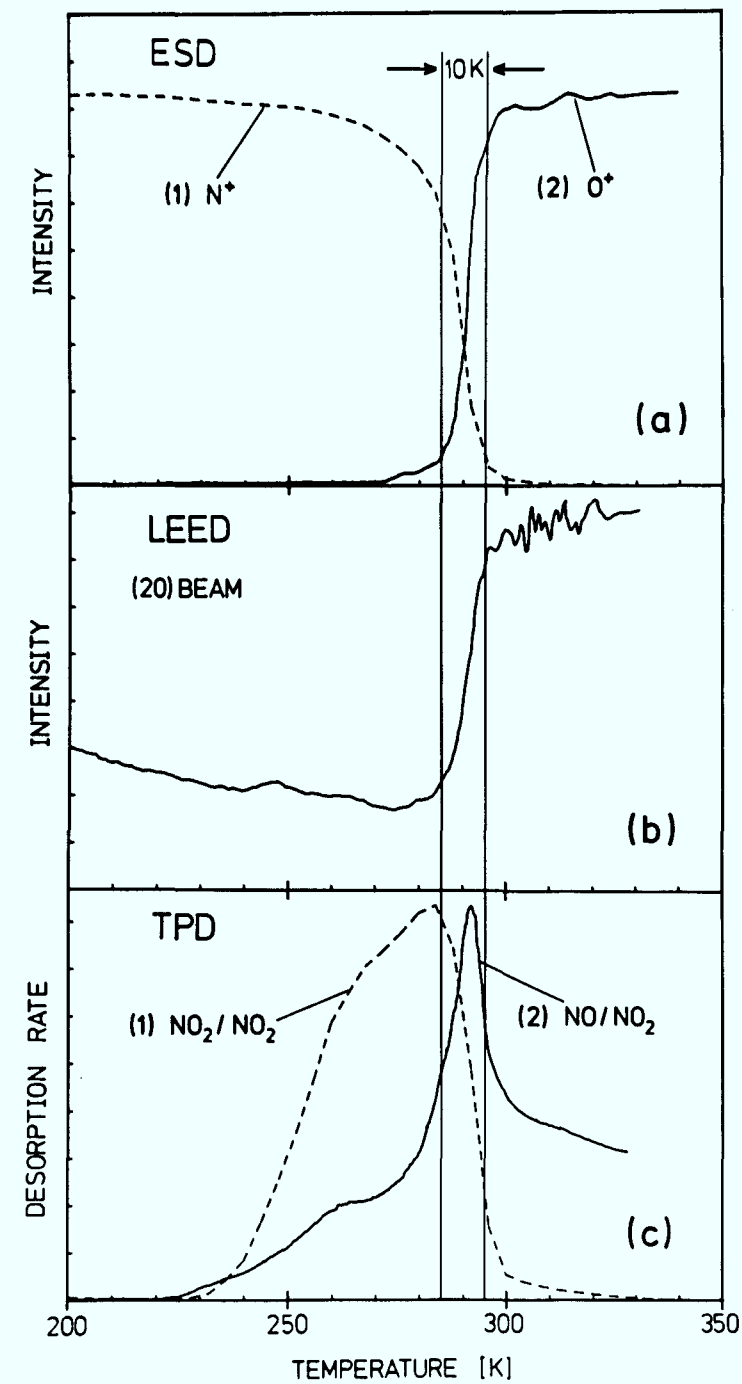


Abb. 6.1

Temperaturabhängigkeit der ESD-, LEED- und TPD-Signale. In allen Fällen betrug die NO_2 Dosis $1,5 \times 10^{15}$ NO_2 Moleküle/ cm^2 und die Adsorption erfolgte auf der Pt(100) 5×20 Fläche bei 200 K. Die Aufheizrate betrug 4 K/sec. Alle Ordinaten in willkürlichen Einheiten.

a1) N^+ ESD-Signal charakteristisch für $NO_{2(ad)}$
a2) O^+ ESD-Signal charakteristisch für $NO_{(ad)}$
Beide ESD-Spektren sind auf ihren Sättigungswert normiert.

b) Intensität des (2,0) Beugungsreflexes

c1) NO_2 TPD-Spektrum

c2) NO TPD-Spektrum

Beide TPD-Spektren sind auf ihre Maxima normiert.

In allen Fällen wurde der rekonstruierten Pt(100) 5x20 Fläche bei 200 K eine NO₂ Dosis von $1,5 \times 10^{15}$ Molekülen/cm² angeboten; danach wurde die Fläche linear mit einer Aufheizrate von 4 K/sec erwärmt und die in Abb 6.1 gezeigten Spektren aufgenommen.

In Abb. 6.1a ist der temperaturabhängige Verlauf der für NO_{2(ad)} und NO_(ad) charakteristischen N⁺ bzw. O⁺ ESD-Signale dargestellt. Mit steigender Temperatur verringert sich ab ~ 240 K die N⁺ Intensität aus NO_{2(ad)} langsam, und erst ab ~ 270 K setzt die Bildung von NO_(ad) allmählich ein, wie der Anstieg des O⁺ Signals anzeigt. Besonders auffallend ist dann aber die drastische Variation beider Signale innerhalb des extrem kleinen Temperaturintervalls von 10 K: ab 285 K wird ein stark beschleunigter Anstieg des O⁺ Signals aus NO_(ad) beobachtet, während komplementär dazu ein rapider Abfall des N⁺ Signals aus NO_{2(ad)} eintritt. Offenbar erfolgt innerhalb dieses extrem kleinen Temperaturintervalls eine spontane NO₂ Dissoziation, die zu einem steilen Anstieg der NO_(ad) Konzentration führt. (Ein vergleichbarer Anstieg im ESD-Signal wird auch für das Dissoziationsprodukt O_(ad) beobachtet; der Übersicht halber wurde dieses Signal jedoch nicht eingezeichnet.) Hiermit gekoppelt wird gleichzeitig eine abrupte Aufhebung der 5x20 Rekonstruktion der Pt(100) Fläche beobachtet, wie die LEED-Intensitätsmessung in Abb. 6.1b zeigt. Ausgehend von 200 K beobachtet man zunächst mit steigender Temperatur eine langsame Abnahme der Intensität des (2,0) LEED Reflexes als Folge diffuser thermischer Streuung (Debye Waller Faktor). Ab 285 K erfolgt eine sprunghafte Intensitätszunahme, wie sie für die 5x20 → 1x1 Phasenumwandlung der Pt(100) Fläche charakteristisch ist /57,58/. Diese adsorbatinduzierte 5x20 → 1x1 Phasenumwandlung ist mit der Temperatur irreversibel. Anschließendes Einkühlen der Probe auf 200 K hatte weder eine Strukturumwandlung noch eine Änderung der ESD-Intensitäten zur Folge.

Die beobachteten NO₂ bzw. NO TPD-Spektren (Abb. 6.1c) sind ungewöhnlich, aber mit den vorausgegangenen Ergebnissen konsistent: Die NO₂ Desorptionsrate (Kurve 1) steigt zunächst normal oberhalb ~ 230 K an, fällt dann aber bei ~ 285 K, als Folge der spontan einsetzenden NO₂ Dissoziation, wie in Abb. 6.1a gezeigt, rapide ab. Die Lage des NO₂ TPD-Maximums vor dem Wendepunkt des N⁺ ESD-Signals bestätigt, daß der steile Abfall des N⁺ ESD-Signals (Abb. 6.1a, Kurve 1) nicht durch die NO₂ Desorption, sondern durch die Dis-

soziation verursacht wird. Die Tatsache, daß schon unterhalb der NO_2 Dissoziationstemperatur von ~ 270 K thermische NO_2 Desorption beobachtet wird, erklärt qualitativ die einsetzende Abnahme des N^+ ESD-Signals in diesem Temperaturbereich.

Das NO TPD-Spektrum (Abb. 6.1 c, Kurve 2) besteht aus einer kleinen Schulter bei ~ 260 K und einer sehr schmalen Desorptionsstruktur bei ~ 292 K mit einer Halbwertsbreite von nur ~ 5 K. Die kleine Schulter bei ~ 260 K wird durch die NO_2 Desorption verursacht, da aus NO_2 im Ionisator des Massenspektrometers NO gebildet wird. Um Informationen über die Reaktionsordnung des NO Desorptionsmaximums bei 292 K zu erhalten, wurde die Lage des Maximums bei verschiedenen NO_2 Dosen (Bedeckungen) untersucht. Innerhalb des Fehlers der Temperaturmessung von $\pm 1^\circ$ konnten keine Variationen gefunden werden, so daß formal auf eine Reaktion 1. Ordnung geschlossen werden kann. Eine Analyse der Kurvenform nach Edwards /81/ ergibt jedoch völlig unrealistisch hohe Werte der Aktivierungsenergie für die Desorption von ~ 82 kcal/mol und der Präexponenten von 10^{60} s^{-1} , die auf eine autokatalytische Reaktion hindeuten /82/. Die Übereinstimmung sowohl in der Form, als auch bezüglich der Lage des NO TPD-Maximums mit der Ableitung der integralen $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Bildungsrate (ESD-Messung, Abb. 6.1a, Kurve 2) läßt darauf schließen, daß die NO Desorptionsrate durch die NO_2 Dissoziationsrate limitiert ist. Dies bedeutet aber, daß bereits die $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Bildung über eine autokatalytische Reaktion erfolgt. Inwieweit eine gegenseitige Wechselwirkung zwischen der NO_2 Dissoziation und der $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung der Pt(100) Oberfläche, die ja ebenfalls in diesem sehr begrenzten Temperaturintervall von 10 K beobachtet wird (Abb. 6.1b), zu einer autokatalytischen Reaktion führen kann, soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

6.2 $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung und autokatalytische Reaktion

In Abb. 6.2 ist das Integral der NO Desorptionsrate der extrem schmalen NO TPD-Desorptionsstruktur bei 292 K und die Breite des Temperaturintervalls (zwischen 10 % und 90 %) des O^+ ESD-Signals ($\sim$ Konzentration an $\text{NO}_{(\text{ad})}$) als Funktion der NO_2 Dosis zwischen 7×10^{13} und $1,5 \times 10^{15}$ Molekülen/ cm^2 aufgetragen. Nach jeder dieser Messungen, d.h. nach erfolgter NO_2 Dissoziation wurde mittels der LEED-Optik die Oberflächenstruktur der Pt(100) Fläche

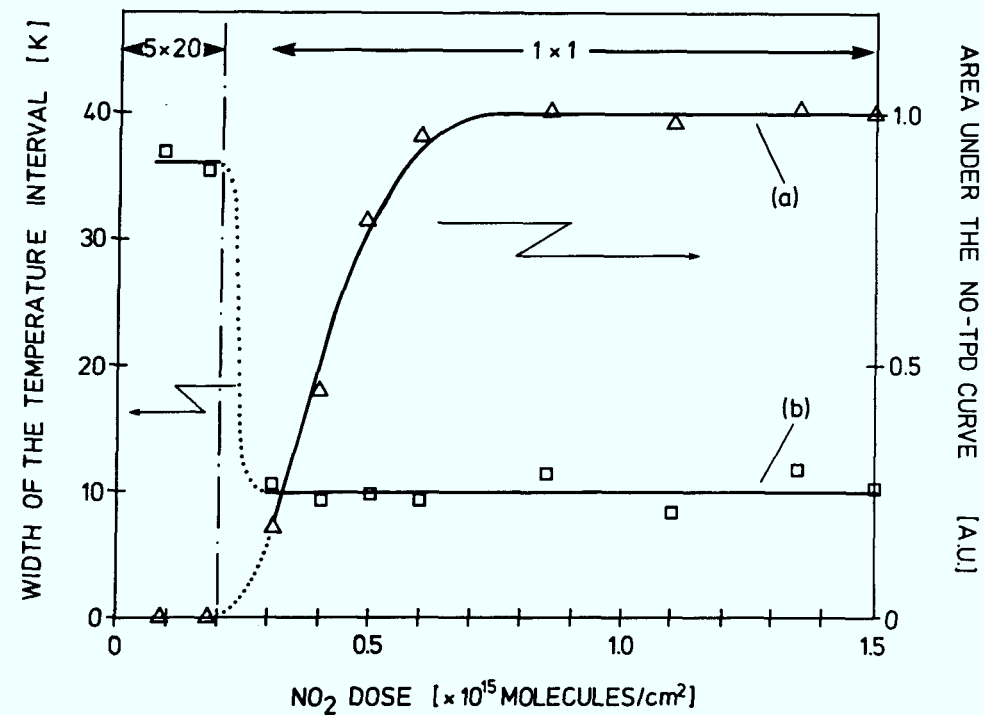


Abb. 6.2

- a) Integral der NO Desorptionsrate der Desorptionsstruktur bei 292 K als Funktion der NO_2 Dosis.
- b) Breite des Temperaturintervalls des O^+ Signals aus $\text{NO}_{(\text{ad})}$ als Funktion der NO_2 Dosis.

überprüft, wobei zwei Bereiche unterschieden werden konnten. Nach NO_2 Begasungen der Pt(100) 5x20 Fläche bei 200 K mit $1,5 \times 10^{15} \text{ Molekülen/cm}^2$ bis herab zu $3 \times 10^{14} \text{ Molekülen/cm}^2$ konnte nach der NO_2 Dissoziation die 1x1 Struktur der nichtrekonstruierten Pt(100) Fläche beobachtet werden. Die Schärfe der 1x1 LEED Reflexe verringerte sich ab $\sim 4 \times 10^{14} \text{ NO}_2 \text{ Molekülen/cm}^2$ mit abnehmender NO_2 Dosis. Unterhalb einer NO_2 Dosis von $2 \times 10^{14} \text{ Molekülen/cm}^2$ wurden die Überstrukturreflexe der 5x20 Rekonstruktion im LEED-Bild sichtbar, d.h. nach NO_2 Dissoziation erfolgte keine 5x20 $\rightarrow$ 1x1 Phasenumwandlung.

Wie Abb. 6.2, Kurve a zeigt, verringert sich die Menge der desorbierenden NO Moleküle mit kleiner werdender NO_2 Dosis ab $\sim 6 \times 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$. Unterhalb einer NO_2 Dosis von $2 \times 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$ ist im TPD-Spektrum die extrem

schmale NO Desorptionsstruktur bei 292 K nicht mehr nachweisbar; thermische NO Desorption erfolgt nur noch oberhalb ~ 400 K. Bei diesen geringen NO₂ Angeboten, unterhalb 2×10^{14} Molekülen/cm², wo weder die Aufhebung der 5x20 Rekonstruktion noch die thermische NO Desorption bei 292 K beobachtbar ist, erhöht sich die Breite des Temperaturintervalls des 0⁺ ESD-Signals aus NO_(ad) auf ~ 35 K, wie in Abb. 6.2, Kurve b dargestellt ist.

Aus der in Abb. 6.2 gezeigten Abhängigkeit der LEED-Struktur, dem Integral der NO Desorptionsrate der schmalen Desorptionsstruktur bei 292 K und der Breite des Temperaturintervalls des 0⁺ ESD-Signals von der NO₂ Dosis kann man folgende Schlüsse ziehen:

- a) Zum Auslösen der 5x20 $\rightarrow$ 1x1 Phasenumwandlung der Pt(100) Fläche wird eine minimale, kritische NO₂ Dosis und somit nach der Dissoziation eine kritische NO Bedeckung benötigt. Unter der Annahme eines Anfangshaftkoeffizienten der NO₂ Adsorption von ~ 1 und $\theta_0 = \theta_{NO}$ nach der NO₂ Dissoziation aufgrund der Stöchiometrie /74/, läßt sich grob als obere Grenze der kritischen NO Bedeckung der Wert $\theta_{NO}^{crit} \sim 0.15$ ML (bezogen auf die Pt(100) 1x1 Fläche) abschätzen.
- b) Das NO Desorptionsmaximum bei 292 K mit der extrem geringen Halbwertsbreite von 5 K ist direkt mit der 5x20 $\rightarrow$ 1x1 Phasenumwandlung der Pt(100) Fläche gekoppelt: Obwohl nach Adsorption geringerer NO₂ Angebote (d.h. $< 2 \times 10^{14}$ Moleküle/cm²), das Dissoziationsprodukt NO_(ad) deutlich nachweisbar ist, wird beim Ausbleiben der Phasenumwandlung keine NO Desorption bei 292 K beobachtet. Im Fall einer Phasenumwandlung wird das Auftreten der schmalen NO Desorptionsstruktur bei 292 K möglicherweise durch die starke Umstrukturierung der Pt-Atome in der Oberfläche hervorgerufen, bei der es zu einem Konkurrenzprozeß zwischen der Bildung neuer Pt-Pt Bindungen und Pt-NO Bindungen kommt.
- c) Auch bei der 0⁺ ESD-Kurve aus NO_(ad) zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang mit der 5x20 $\rightarrow$ 1x1 Phasenumwandlung: Beim Ausbleiben der Strukturumwandlung der Pt-Oberfläche erhöht sich die Breite des Temperaturintervalls um den Faktor 3,5. Dies deutet auf eine Änderung der NO₂ Dissoziationskinetik hin.

Wie die Ergebnisse aus Abb. 6.2 zeigen, wird die autokatalytische NO_2 Reaktion durch die extrem schmale (HWB ~ 5 K) NO Desorptionsstruktur bei 292 K und durch die geringe Breite des Temperaturintervalls von ~ 10 K der 0^+ ESD-Kurve aus $\text{NO}_{(\text{ad})}$ charakterisiert und ist an die Existenz der $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung gebunden. Das Auslösen der Phasenumwandlung setzt wiederum eine bestimmte kritische $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Konzentration voraus. Mit Hilfe isothermer Messungen der Reaktionsrate, z.B. der $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Bildungsrate für die beiden Grenzfälle $\theta_{\text{NO}} > \theta_{\text{NO}}^{\text{crit}}$ und $\theta_{\text{NO}} < \theta_{\text{NO}}^{\text{crit}}$, lassen sich autokatalytische von nichtautokatalytischen Reaktionen direkt unterscheiden: Während bei der autokatalytischen Reaktion die Reaktionsrate bei konstanter Temperatur trotz abnehmender Bedeckung als Funktion der Zeit ansteigt und ein Maximum durchläuft, fällt die Rate der nichtautokatalytischen Reaktion monoton mit der Zeit ab. Als Maß der Reaktionsrate wurde bei den isothermen Messungen das 0^+ ESD-Signal aus $\text{NO}_{(\text{ad})}$ benutzt. Dieses ESD-Signal entspricht der zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandenen Konzentration an $\text{NO}_{(\text{ad})}$ (d.h. das Integral der $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Bildungsrate). Um die $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Bildungsrate zu erhalten, wurde es in den HP-Rechner eingelesen und differenziert. Die Proben temperatur betrug 272 K und nach Beendigung der isothermen Messung wurde die Oberflächenstruktur mit LEED überprüft. Die gesamte Elektronendosis für jede Messung betrug $< 1 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$, so daß der Meßfehler durch die elektroneninduzierte NO_2 Dissoziation minimal ist. In Abb. 6.3 ist der zeitabhängige Verlauf der Reaktionsrate für die beiden Grenzfälle, $\theta_{\text{NO}} > \theta_{\text{NO}}^{\text{crit}}$ Kurve a, und $\theta_{\text{NO}} < \theta_{\text{NO}}^{\text{crit}}$ Kurve b, dargestellt. Nach einem Angebot von $1,5 \times 10^{15} \text{ NO}_2 \text{ Molekülen/cm}^2$ (Kurve a) zeigt der Verlauf der isothermen $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Bildungsrate ein deutliches Maximum, wie es für eine autokatalytische Reaktion charakteristisch ist. Die im LEED-Bild zu beobachtende 1×1 Struktur zeigt an, daß die $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung der Pt(100) Oberfläche stattgefunden hat. Im Gegensatz dazu wird nach einem Angebot von $1 \times 10^{14} \text{ NO}_2 \text{ Molekülen/cm}^2$ (Kurve b) der monoton abfallende Kurvenverlauf einer normalen, nichtautokatalytischen Reaktion beobachtet und die 5×20 Rekonstruktion der Oberfläche bleibt erhalten.

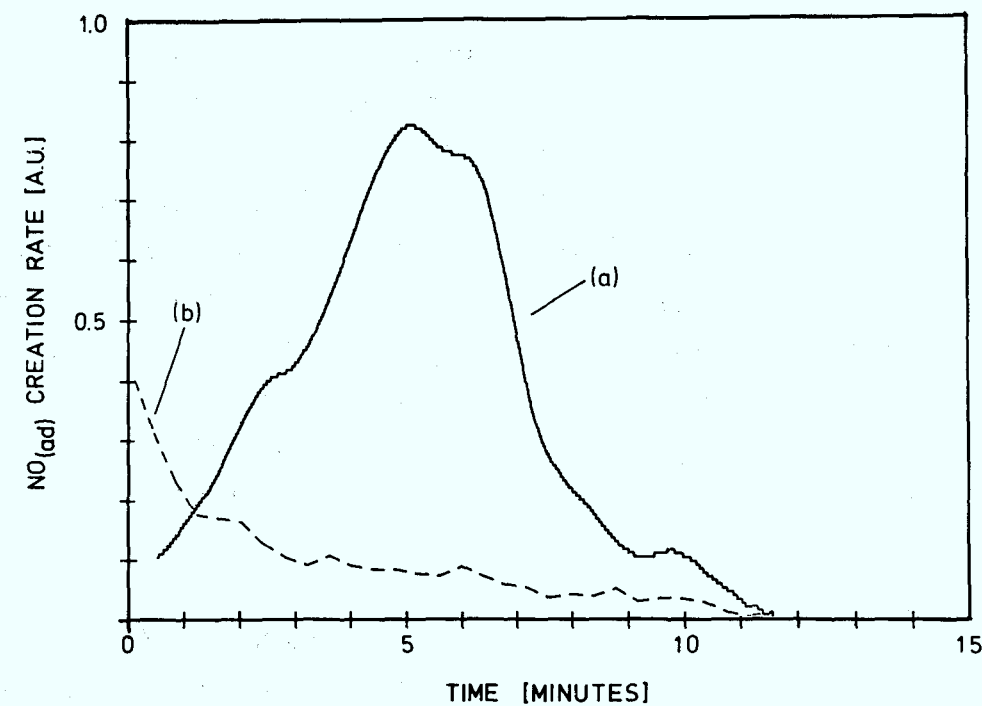


Abb. 6.3

Isotherme Messung der NO_(ad) Bildungsrate mittels ESD bei T = 272 K. Die NO₂ Adsorption erfolgte in beiden Fällen auf der Pt(100) 5x20 bei 200 K.

- a) Zeitabhängigkeit der NO_(ad) Bildungsrate nach einer NO₂ Dosis von $1,5 \times 10^{15}$ Moleküle/cm². Das LEED-Bild zeigte nach Ablauf der Reaktion die 1x1 Struktur.
- b) dito, aber die NO₂ Dosis betrug 1×10^{14} NO₂ Moleküle/cm². Nach der Reaktion zeigte das LEED-Bild die 5x20 Struktur.

6.3 Modell der autokatalytischen Zerfallsreaktion von NO₂

Autokatalytische Reaktionen, die bei der thermischen Desorption beobachtet werden, werden in der Literatur häufig durch attraktive Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen /51/ oder durch einen bei der Reaktion gebildeten aktiven chemischen Komplex /82/ erklärt. Im Gegensatz dazu wird in dieser Arbeit eine adsorbatinduzierte Phasenumwandlung 5x20 → 1x1 der Pt(100) Oberfläche als Ursache des autokatalytischen Zerfalls aufgrund der folgenden experimentellen Ergebnisse vorgeschlagen:

Die autokatalytische NO_2 Zerfallsreaktion tritt nur in Verbindung mit der $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung der Pt(100) Fläche auf. Diese Korrelation zeigt sich sowohl in den ESD- als auch den TPD-Spektren. Zur Auslösung der $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung wird eine bestimmte kritische $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Konzentration, $\theta_{\text{NO}}^{\text{crit}} \sim 0,15 \text{ ML}$ benötigt. Ist die Konzentration an adsorbiertem NO_2 wesentlich kleiner als $0,15 \text{ ML}$, so kann nach der NO_2 Dissoziation die kritische $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Konzentration, die zur Auslösung der Strukturumwandlung der Pt(100) Fläche benötigt wird, nicht erreicht werden. Unterhalb dieser kritischen NO Bedeckung wird weder die $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung noch eine autokatalytische NO_2 Zerfallsreaktion beobachtet.

Die Beeinflussung der Reaktionskinetik durch eine adsorbatinduzierte Strukturänderung der Pt(100) Oberfläche wurde kürzlich von Ertl et al. /83/ nachgewiesen: die CO-induzierte Phasenumwandlung ist die treibende Kraft für das oszillierende Verhalten bei der CO Oxidation an Pt(100).

Das Modell zur qualitativen Erklärung der autokatalytischen hier beobachteten NO_2 Zerfallsreaktion ist in Abb. 6.4 gezeigt. Ausgehend von der mit molekularem NO_2 gesättigten Pt(100) 5×20 Fläche wird ab $\sim 230 \text{ K}$ zunächst NO_2 Desorption beobachtet (Abb. 6.1). Nachdem durch NO_2 Desorption freie Adsorptionsplätze geschaffen wurden, setzt ab $\sim 270 \text{ K}$ die NO_2 Dissoziation langsam unter Bildung von $\text{NO}_{(\text{ad})}$ auf der rekonstruierten Fläche ein. Wird die kritische $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Konzentration lokal, auf Domänen begrenzt, überschritten, d.h. $\theta_{\text{NO}} > \theta_{\text{NO}}^{\text{crit}}$, so ist die adsorbatbedeckte rekonstruierte 5×20 Struktur energetisch ungünstiger als die nichtrekonstruierte 1×1 Struktur. Die Folge ist eine spontane adsorbatinduzierte $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung in diesem begrenzten Bereich der Pt(100) Fläche. Da sich die Bindungsenergie adsorbierter Moleküle auf der 1×1 Fläche vergrößert /58/, würde sich bei den restlichen, noch auf dieser 1×1 Domäne adsorbierten NO_2 Molekülen die Aktivierungsenergie für NO_2 Desorption erhöhen, aber relativ dazu die Aktivierungsenergie für NO_2 Dissoziation erniedrigen. Entsprechend fällt die NO_2 Desorptionsrate rapide ab und die $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Bildungsrate wird beschleunigt. Dadurch erhöht sich die NO Bedeckung, so daß größere Bereiche der Pt(100) Oberfläche von der 5×20 in die 1×1 Struktur überführt werden können, was wiederum θ_{NO} erhöht usw. - bis die $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung der gesamten Oberfläche bzw. die NO_2 Dissoziation vollständig ist.

Model of the autocatalytic NO_2 decomposition on Pt(100)

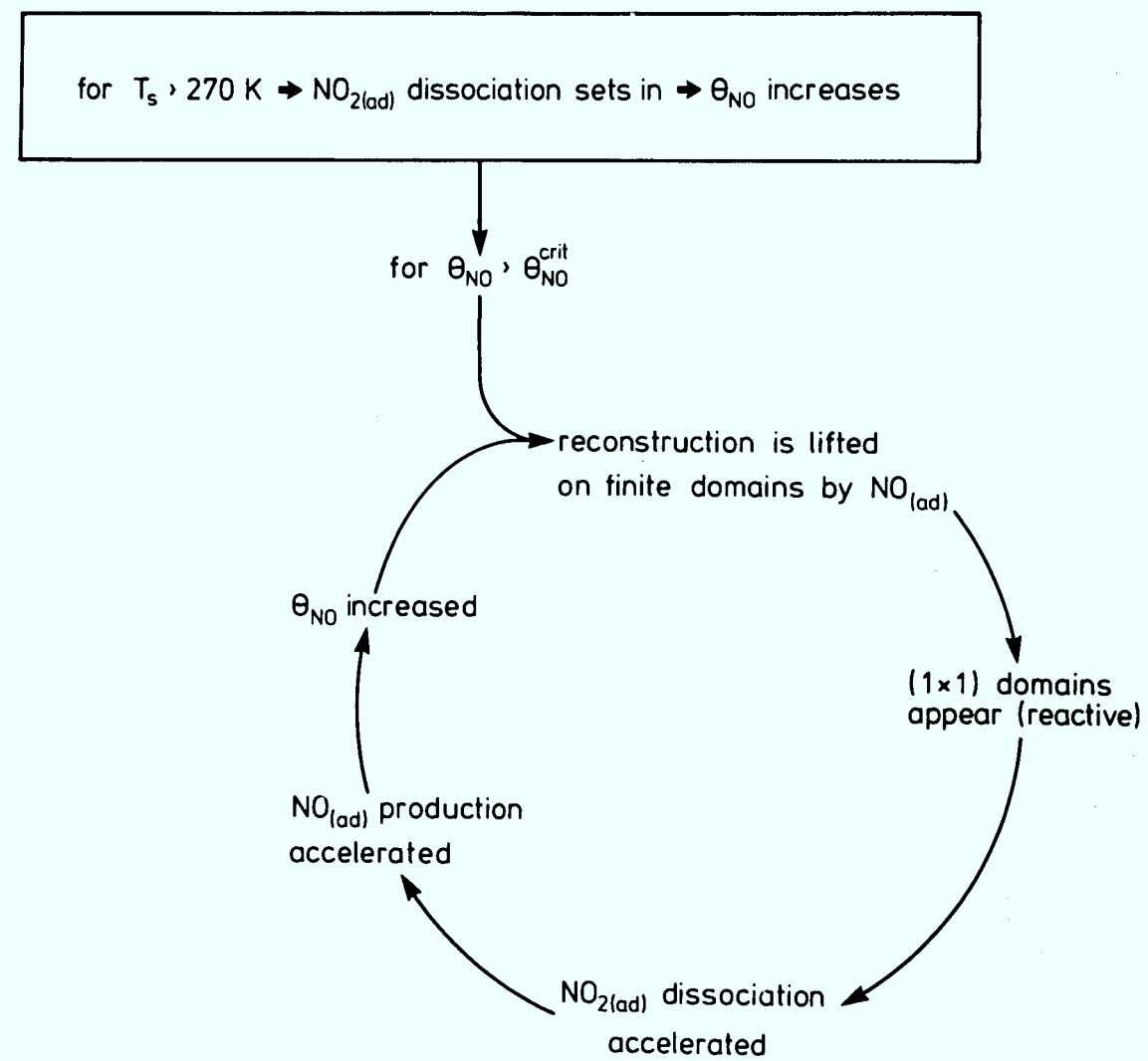


Abb. 6.4

Modell der autokatalytischen Zerfallsreaktion von NO_2 auf Pt(100).

Im Gegensatz dazu erfolgt bei niedriger NO_2 Dosis, d.h. $\theta_{\text{NO}} < \theta_{\text{NO}}^{\text{crit}}$ keine Strukturumwandlung der Oberfläche und somit keine Änderung der Reaktivität. Folglich werden bei der integralen $\text{NO}_{(\text{ad})}$ Bildungsrate größere Breiten der Temperaturintervalle sowie das Fehlen der schmalen NO Desorptionsstruktur bei 292 K (vergl. Abb. 6.2) und eine nichtautokatalytische Reaktion (Abb. 6.3) beobachtet. Daß das Auftreten der autokatalytischen NO_2 Zerfallsreaktion von einer Strukturumwandlung der Oberfläche abhängig ist, zeigen auch die NO TPD-Spektren von molekular adsorbiertem NO_2 auf Pt(111) /73/: diese weisen ausnahmslos "normale" Halbwertsbreiten von 50 K bis 100 K auf.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind an molekular und dissoziativ adsorbierten Stickoxiden auf Pt(100) Flächen die ESD-Mechanismen sowie nachfolgend mittels ESD und zusätzlichen Analysemethoden wie LEED, AES und TPD Oberflächenreaktionen an Stickoxiden untersucht worden.

a) ESD-Mechanismen

An molekular adsorbiertem NO auf Pt(100) Flächen konnte erstmalig ein neuartiger ESD-Prozeß, bei dem die Ionendesorption durch Adsorbat-Rumpffionisation in Verbindung mit Zusatzanregungen ausgelöst wird, in seiner reinen Form beobachtet werden: Erst oberhalb einer Primärelektronenenergie von 565 eV bzw. 600 eV lassen sich O^+ und mit verringerter Intensität auch O^{2+} Fragmentationen nachweisen, d.h. Ionendesorption als Folge primärer Valenzionisation tritt nicht auf. Desorption von NO^+ oder N^+ Ionen wurde im gesamten Primärelektronenenergiebereich von 50 eV bis 3000 eV nicht beobachtet. Für die O^+ Desorptionsschwelle ergibt sich bezogen auf die Bindungsenergie des O_{1s} Rumpfniveaus (531 eV) des chemisorbierten NO Moleküls eine Energiedifferenz von 34 eV. Diese Differenz deutet darauf hin, daß die O^+ Desorption nicht direkt über einen Auger-Zerfall als Folge der Rumpffionisation erfolgt, sondern erst in Verbindung mit einer zusätzlichen Anregung ausgelöst wird. Aufgrund der Differenz von 34 eV wird hierfür eine "shake-off" Anregung des stark bindenden 3σ Orbitals bzw. eine "shake-up" Anregung vom 4σ in das antibindende 6σ Orbital vorgeschlagen. Im Fall der O^{2+} Desorptionsschwelle wird eine Differenz von 60 eV beobachtet, die als "multiple shake-off" Prozeß interpretiert wird. Eine Abschätzung des relativen Anregungsquerschnitts stimmt mit der beobachteten O^{2+} Intensität ($\sim 5\%$ bezogen auf O^+) gut überein. Messungen der Bedeckungsabhängigkeit des O^+ Signals ergaben, daß dieses bis $\Theta_{NO} \sim 0,8$ proportional zur relativen NO Bedeckung ist. Damit kann dieses ESD-Signal in guter Näherung zum quantitativen Nachweis von molekular adsorbiertem NO auf Pt(100) Flächen benutzt werden.

An atomarem Sauerstoff auf Pt(100) setzt dagegen die O^+ Desorption schon als Folge primärer Valenzionisation bei sehr niedrigen Elektronenenergien ($E_p < 50$ eV) ein. Weiterhin ist das Maximum der O^+ Energievertei-

lung aus atomarem Sauerstoff um 1.1 eV zu höheren Werten verschoben. Die Unterschiede der O^+ Desorptionsschwellen und der kinetischen Energien der O^+ Ionen aus $NO_{(ad)}$ und $O_{(ad)}$ zeigen deutlich, daß zwei verschiedene ESD-Mechanismen für die O^+ Desorption verantwortlich sind. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ist dadurch eine Unterscheidung beider Spezies, $NO_{(ad)}$ bzw. $O_{(ad)}$ allein anhand des O^+ Ionensignals möglich.

An molekular adsorbiertem NO_2 wurde gezeigt, daß nur N^+ , aber interessanterweise keine signifikante O^+ Fragmentationendesorption auftritt. Das Fehlen der O^+ Ionen wird durch Wiedereinfang aufgrund des attraktiven Bildkraftpotentials anhand der vorgeschlagenen Bindungsgeometrie des NO_2 Moleküls erklärt. Weiterhin ist im Rahmen dieser Überlegungen die beobachtete elektroneninduzierte NO_2 Dissoziation, d.h. $NO_{2(ad)} \xrightarrow{e^-} NO_{(ad)} + O_{(ad)}$ verständlich. An molekular adsorbiertem NO_2 auf Pt(100) wird ebenfalls die Bedeutung des neuartigen ESD-Prozesses deutlich, da die N^+ Ionendesorption ausschließlich als Folge der Rumpfionisation in Verbindung mit einer zusätzlichen Anregung ausgelöst wird. Die N^+ Desorptionsschwelle beträgt 460 eV, so daß sich bezogen auf die N_{1s} Bindungsenergie eine Differenz von 55 eV ergibt.

b) NO_2 Desorption und NO_2 Zerfallsreaktion auf Pt(100) Flächen

Die Ergebnisse der vorausgegangenen Untersuchungen der ESD-Mechanismen zeigen, daß eine Unterscheidung von $NO_{2(ad)}$, $NO_{(ad)}$ und $O_{(ad)}$ auf Pt(100) möglich ist. Damit kann ESD als Instrument zum Nachweis dieser drei Spezies benutzt werden, um, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, die NO_2 Adsorption und den NO_2 Zerfall auf Pt(100) zu untersuchen. Dabei wurde gefunden, daß die rekonstruierte 5x20 und die nichtrekonstruierte 1x1 Struktur der Pt(100) Fläche deutliche Unterschiede bei der NO_2 Adsorption bei 200 K zeigen: Während NO_2 auf der 5x20 Fläche in molekularer Form adsorbiert wird, erfolgt die NO_2 Adsorption auf der 1x1 Fläche dissoziativ. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der bekannten Tatsache, daß die nichtrekonstruierte 1x1 Fläche chemisch reaktiver als die rekonstruierte 5x20 Fläche ist. Weiterhin zeigte sich, daß eine Aufhebung der 5x20 Rekonstruktion durch NO_2 Adsorption bei 200 K nicht erfolgt, im Gegensatz zur NO Adsorption bei derselben Temperatur. Erst wenn das molekulare NO_2 entweder thermisch, durch Erwärmen der Probe auf ~ 300 K oder

durch Elektronenbeschuß dissoziiert ist, wird eine adsorbatinduzierte $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung der Pt(100) Oberfläche durch das Dissoziationsprodukt $\text{NO}_{(\text{ad})}$ ausgelöst. Damit konnte die adsorbatinduzierte $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung, die bisher nur bei Adsorption aus der Gasphase beobachtet wurde, erstmalig als Folge der Dissoziation eines Adsorbats nachgewiesen werden.

Bei der genaueren Untersuchung der NO_2 Zerfallsreaktion im Temperaturbereich zwischen 200 K und 350 K mittels ESD, LEED und TPD wurde gefunden, daß sowohl die NO_2 Dissoziation als auch die adsorbatinduzierte $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung der Pt(100) Fläche im selben, ungewöhnlich kleinen Temperaturintervall von ~ 10 K auftritt. Ebenfalls in diesem Temperaturintervall wird ein NO Desorptionsmaximum mit einer extrem schmalen Halbwertsbreite von ~ 5 K beobachtet, wie es für eine autokatalytische Reaktion charakteristisch ist. Isotherme Messungen haben bestätigt, daß es sich um eine autokatalytische Reaktion handelt, die in Verbindung mit der $5 \times 20 \rightarrow 1 \times 1$ Phasenumwandlung der Pt(100) Oberfläche auftritt.

Anhang: Vergleich der Ionisationsquerschnitte für Elektronen und Photonen

Da in dieser Arbeit teilweise Ergebnisse aus ESD- und PSD-Messungen verglichen werden, soll im folgenden kurz auf die Unterschiede bei der primären Anregung durch Elektronen bzw. Photonen eingegangen werden. In Abb. A.1 ist die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für Ionisation durch Elektronen /84/ und Photonen /85/ von der reduzierten Energie $E = E_p/E_I$ schematisch dargestellt. (E_p entspricht der primären Anregungsenergie und E_I der Ionisationsenergie des betreffenden Niveaus.) Im Fall der Ionisation durch Elektronen erreicht der Wirkungsquerschnitt q_e sein Maximum erst beim ~ 3 -fachen Wert der Primärenergie und fällt dann langsam mit $\sim \ln E/E$ ab. Dagegen weist der Ionisationsquerschnitt für Photonen q_{hv} unmittelbar oberhalb der Ionisationsenergie ein Maximum auf und fällt dann schnell mit $1/E^3$ ab. Dies hat zur Folge, daß bei der Messung der Ionenausbeute als Funktion der Anregungsenergie neue Desorptionsprozesse bei ESD durch Stufen, bei PSD hingegen durch scharfe Strukturen (Peaks) sichtbar werden.

Neben den Unterschieden im Verlauf des Ionisationsquerschnitts als Funktion der reduzierten Energie E_R , ergeben sich auch Differenzen für den absoluten Wert des Ionisationsquerschnitts für Elektronen und Photonen bei verschiedenen Ionisationsenergien E_I , wie in Abb. A.2 gezeigt. Eine Näherung zur Bestimmung des maximalen Ionisationsquerschnitts eines Niveaus mit n Elektronen und der Ionisationsenergie E_I ist in Abb. A.2 für Elektronen ($q_{e,max}$) bzw. Photonen ($q_{hv,max}$) angegeben. Man erkennt, daß bei niedrigen Ionisationsenergien (Valenzelektronenbereich) der Ionisationsquerschnitt für Elektronen, dagegen bei höheren Energien (Rumpfelektronenbereich) der Ionisationsquerschnitt für Photonen dominiert.

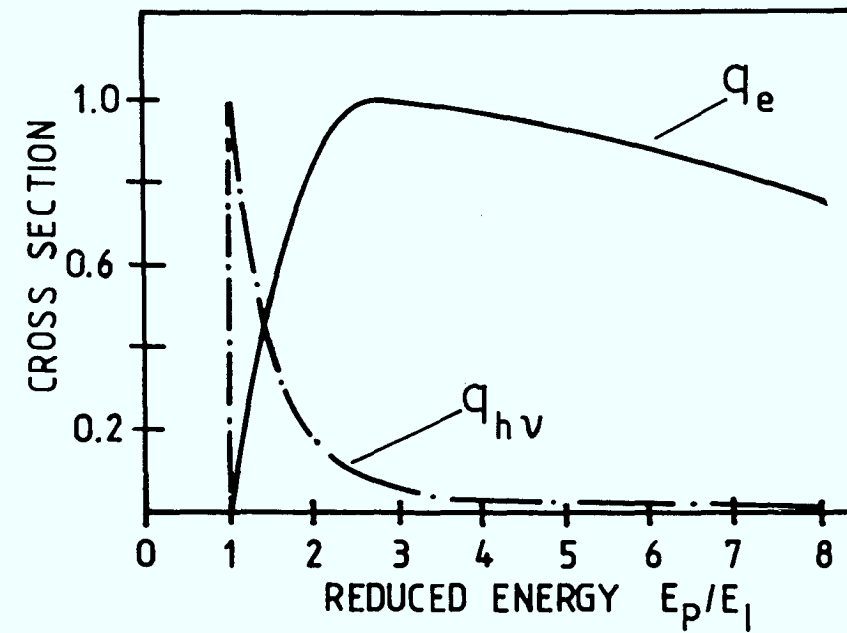


Abb. A.1

Qualitativer Verlauf der Ionisationswirkungsquerschnitts für Photonen ($q_{h\nu}$) bzw. Elektronen (q_e) als Funktion der reduzierten Energie. Beide Kurven sind auf ihre Maxima normiert. Ordinate in willkürlichen Einheiten.

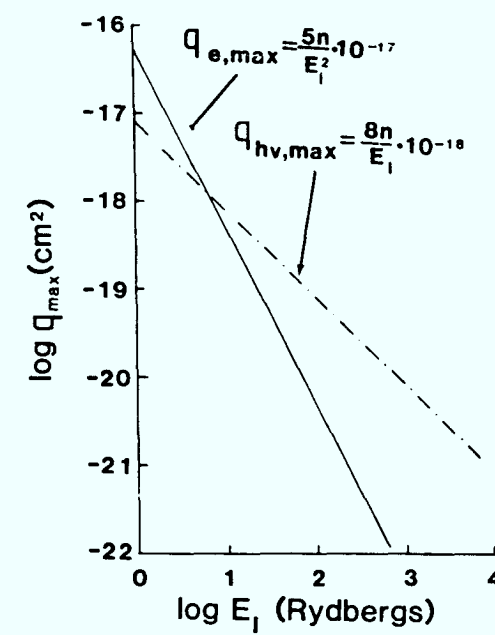


Abb. A.2

Maximaler Ionisationsquerschnitt für Photonen ($q_{h\nu}$) bzw. Elektronen (q_e) als Funktion der Ionisationsenergie E_I /86/.

Literaturverzeichnis

- /1/ Plumlee, Smith, J. Appl. Phys. 21 (1950) 811
- /2/ D. Menzel, R. Gomer, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311
- /3/ P.A. Redhead, Can. J. Phys. 42 (1964) 886
- /4/ T.E. Madey, R. Stockbauer, in: Methods in Experimental Surface Science, im Druck
- /5/ T.E. Madey, J.T. Yates, Chem. Phys. Lett. 51 (1977) 77
- /6/ T.E. Madey, Surf. Sci. 33 (1972) 355
- /7/ D. Menzel, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 72 (1968) 591
- /8/ N.H. Talk, M.M. Traum, J.C. Tully, T.E. Madey, Desorption Induced by Electronic Transitions DIET I, Springer Verlag, New York 1983
- /9/ H.P. Bonzel, G. Comsa, Le Vide 189 (1977) 130
- /10/ G. Pirug, KFA-Bericht, JÜL-1559
- /11/ H.P. Bonzel, G. Brodén, G. Pirug, J. Catalysis 53 (1978) 96
- /12/ C.R. Helms, H.P. Bonzel, S. Kelemen, J. Chem. Phys. 65 (1976) 1773
- /13/ H. Hagstrum, in: Inelastic Ion-Surface Collisions, Academic Press 1977
- /14/ W. Jelend, D. Menzel, Chem. Phys. Lett. 21 (1973) 178
- /15/ T.E. Madey, J.T. Yates, J. Vac. Sci. Techn. 8 (1971) 525
- /16/ F.P. Netzer, T.E. Madey, J. Chem. Phys. 76 (1982) 710
- /17/ M. Nishijima, F.M. Probst, Phys. Rev. B2 (1970) 2368
- /18/ J.W. Gadzuk, in: Desorption Induced by Electronic Transitions DIET I, Springer Verlag, New York 1983
- /19/ P. Feulner, D. Menzel, Verhandl. DPG (VI) (1984) 377
- /20/ M. Okuda, N. Jonathan, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 3 (1974) 19
- /21/ D. Ramaker, J. Chem. Phys. 78 (1983) 2998
- /22/ R.L. Martin, D.A. Shirley in: Electron Spectroscopy; Theory, Techniques and Applications, Hrsg.: C.R. Brundle, A.D. Baker, Academic Press 1977
- /23/ P.R. Antoniewicz, Phys. Rev. B21 (1980) 3811
- /24/ H. Niehus, W. Losch, Surf. Sci. 111 (1981) 344
- /25/ Q.J. Zhang, R. Gomer, Surf. Sci. 109 (1981) 567
- /26/ M.L. Knotek, P.J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 964
- /27/ R. Franchy, D. Menzel, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 865
- /28/ P. Feulner, R. Treichler, D. Menzel, Phys. Rev. B24 (1981) 7427
- /29/ R. Jaeger, J. Stöhr, R. Treichler, K. Baberschke, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1300

- /30/ R. Treichler, W. Riedl, P. Feulner, D. Menzel, Bessy Jahresbericht 1983, S. 120
- /31/ E.H.S. Burhop, The Auger Effect and other Radiationless Transitions, Cambridge Univ. Press, N.Y. 1952
- /32/ D. Chatterji, The Theory of Auger Transitions, Academic Press, London 1976
- /33/ N.D. Lang, A.R. Williams, Phys. Rev. B16 (1977) 2408
- /34/ J.C. Fuggle, E. Umbach, P. Feulner, D. Menzel, Surf. Sci. 64 (1977) 69
B.E. Koel, J.M. White, G.M. Loubriel, J. Chem. Phys. 77 (1982) 2665
- /35/ T.D. Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press, N.Y. 1975
- /36/ J. Stöhr, R. Jaeger, Phys. Rev. B26 (1982) 4111
- /37/ T.A. Carlson, M.O. Krause, J. Chem. Phys. 56 (1972) 3206
- /38/ J.J. Czyzewski, T.E. Madey, J.T. Yates, Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 777
- /39/ W.L. Clinton, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 965
- /40/ D.P. Woodruff, Surf. Sci. 124 (1983) 320
- /41/ H. Niehus, Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 292
- /42/ T.E. Madey in: Inelastic Particle-Surface Collisions, Hersg. E. Tag-
lauer, W. Heiland, Springer N.Y. 1981
- /43/ D. Menzel, Surf. Sci. 47 (1975) 370
- /44/ J.E. Houston, T.E. Madey, Phys. Rev. B26 (1981) 554
- /45/ L. Davis, P. Palmberg, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical
Electronics
- /46/ H. Ibach, Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Springer, N.Y.
1977
- /47/ G. Ertl, H. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry Verlag
Chemie, Weinheim 1974
- /48/ D. Menzel, in: Interactions on Metal Surfaces, Springer 1975
- /49/ J.L. Taylor, W.H. Weinberg, Surf. Sci. 78 (1978) L508
- /50/ H. Ibach, W. Erley, H. Wagner, Surf. Sci. 92 (1980) 29
- /51/ R.J. Madix, J.L. Falconer, A.M. Suszko, Surf. Sci. 54 (1976) 6
J.B. Benziger, R.J. Madix, Surf. Sci. 79 (1979) 394
- /52/ K. Christmann, V. Penka, G. Ertl, F. Chehab, ECOSS-6, Europhysics Con-
ference Abstracts, Vol. 8B (1984) S. 44
- /53/ M. Schluter, im Druck
- /54/ M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Steins, J.P. Biberian, L.L. Kesmodel,
I. Bartos, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 103 (1981) 189

- /55/ C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenburg, München 1980
- /56/ K. Heinz, E. Lang, K. Strauss, K. Müller, Appl. Surf. Sci. 11 (1982) 611
- /57/ T.E. Jackson, K. Griffiths, J.A. Davies, P.R. Norton, J. Chem. Phys. 79 (1983) 3529
- /58/ P.A. Thiel, R.J. Behm, P.R. Norton, G. Ertl, J. Chem. Phys. 78 (1983) 7448
- /59/ H. Niehus, B. Krah-Urbán, Rev. Sci. Instr. 52 (1981) 56
- /60/ B.A. Gottwald, Vakuum Technik 4 (1973) 106
- /61/ G. Comsa, J.K. Fremerey, B. Lindenau, G. Messer, P. Röhl, J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 642
- /62/ H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci. 102 (1981) L14
- /63/ E. Bauer, H. Poppa, Surf. Sci. 88 (1979) 31
- /64/ U. Schwalke, H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci. 137 (1984) 23
- /65/ R.J. Gorte, L.D. Schmidt, J.L. Gland, Surf. Sci. 109 (1981) 367
- /66/ H.P. Bonzel, G. Pirug, Surf. Sci. 62 (1977) 45
- /67/ T.E. Madey, Surf. Sci. 94 (1980) 483
- /68/ E.W. Plummer, G. Loubriel, D. Rajoria, M.R. Albet, L.G. Sneddon, W.R. Salaneck, J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom. 19 (1980) 35
- /69/ R. Jaeger, R. Treichler, J. Stöhr, Surf. Sci. 117 (1982) 555
Die Energie des 6σ Orbitals wurde aus der Lage 6σ "shape resonance" von NO/Ni abgeschätzt.
- /70/ T.E. Madey, J.T. Yates, A.M. Bradshaw, F.M. Hoffmann, Surf. Sci. 89 (1979) 370
- /71/ J.L. Gland, B.A. Sexton, Surf. Sci. 94 (1980) 355
R.J. Gorte, J.L. Gland, Surf. Sci. 102 (1981) 348
- /72/ Craig, Surf. Sci. 110 (1981) 75
- /73/ D. Dahlgren, J.C. Hemminger, Surf. Sci. 123 (1982) L739
- /74/ J. Segner, W. Vielhaber, G. Ertl, Israel Journal of Chemistry 22 (1982) 375
- /75/ U. Schwalke, H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci. (1984), im Druck
- /76/ A. Cornu, R. Massot, Compilation of Mass Spectra Data, Heyden, London, 1975
- /77/ J.C. Fuggle, D. Menzel, Surf. Sci. (1979) 1
- /78/ M. Kiskinova, G. Pirug, H.P. Bonzel, Surf. Sci. 140 (1984) 1
- /79/ D.C. Fost, C.A. McDowell, N.P.C. Westwood, J. Electr. Spec. Rel. Phenom. 10 (1977) 293
- /80/ L. Pauling, Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, 1968

- /81/ D. Edwards, Surf. Sci. 54 (1976) 1
- /82/ M.W. Lesley, L.D. Schmidt, Chem. Phys. Lett. 102 (1983) 459
- /83/ G. Ertl, P.R. Norton, J. Rüstig, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 177
- /84/ G. Glupe, W. Melhorn, Phys. Lett. 25A (1967) 274
- /85/ M.L. Knotek, V.O. Jones, V. Rehn, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 300
- /86/ M.L. Knotek in: Desorption Induced by Electronic Transitions DIET I,
Springer, New York 1983

Danksagung

Herrn Professor Dr. George Comsa danke ich verbindlichst für die Möglichkeit, die Arbeit im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchführen zu können. Seine stete Diskussionsbereitschaft sowie die Möglichkeit, Tagungen zu besuchen, haben mir sehr geholfen meine wissenschaftlichen Kenntnisse zu erweitern.

Herrn Dr. Horst Niehus sei besonders für die zahlreichen Anregungen und fördernden Diskussionen gedankt.

Den Angestellten beider Institutswerkstätten danke ich für die schnelle und sorgfältige Durchführung der Arbeiten.

Frau Ruth Hoven gilt mein Dank für die ausgeführten Fotoarbeiten.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dietlinde Krüger für die Ausdauer und die große Sorgfalt bei der Reinschrift dieser Arbeit.