

**Reine und mit einfachen Molekülen bedeckte (100)-Oberflächen
von Natriumfluorid, Natriumchlorid und Rubidiumchlorid:
Untersuchungen mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED)
und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS)**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

von Dipl.-Phys. Stephan Härtel

geb. am 21. April 1982 in Staßfurt

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission: Prof. Dr. Dieter Schinzer (Vorsitz)
Prof. Dr. Helmut Weiß (Gutachter)
Prof. Dr. Herbert Pfnür (Gutachter)
Dr. Lutz Hammer (Gutachter)

Eingereicht am: 25.04.2013

Promotionskolloquium am: 25.10.2013

*Leicht schaut's aus,
war aber schwer zu machen!*

frei nach Karl Valentin

Die vorliegende Arbeit wurde von Dezember 2007 bis April 2013 unter der Leitung von Prof. Dr. Helmut Weiß am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg angefertigt.

Obwohl diese Dissertationsschrift ausschließlich Experimente unter Vakuumbedingungen zum Inhalt hat, ist sie dennoch nicht im luftleeren Raum entstanden. Ich möchte ihr daher einige Dankesworte vorausschicken.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Helmut Weiß, der mir nach der Diplomarbeit in seinem Arbeitskreis die Möglichkeit gegeben hat, das zu tun, was ich im Anschluss an mein naturwissenschaftliches Studium gern machen wollte: forschen! Herrn Prof. Dr. Herbert Pfnür und Herrn Dr. Lutz Hammer bin ich für die Übernahme der Koreferate sehr verbunden.

Zu sehr großem Dank bin ich Priv.-Doz. Dr. Jochen Vogt verpflichtet, von dem ich über mehrere Jahre in täglicher Zusammenarbeit lernen durfte, was es heißt, „Wissenschaft zu machen“.

Große Freude haben mir auch die gemeinsamen Experimente mit unseren Studierenden Anne Möller und Mirko Langer bereitet, deren Ergebnisse zum Teil Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

Zu wissenschaftlicher Arbeit gehört aber auch mehr als nur Messen, Auswerten und Interpretieren. Ein angenehmes, kollegiales Umfeld ist ihrem Gelingen mit Sicherheit nicht abträglich. In diesem Sinne bedanke ich mich bei allen Mitstreitern aus der Physikalischen Chemie und dem ganzen Chemischen Institut, in dem ich mich über die gesamte Zeit sehr wohl gefühlt habe. Namentlich seien noch zwei Kollegen genannt: Jürgen Weißenborn, der mir bei vielen kleinen Basteleien behilflich war, und Dr. Lama Naji, unter deren Leitung es eine Freude war, das physikalisch-chemische Praktikum zu betreuen.

Kurzzusammenfassung

Die Untersuchungsgegenstände der vorliegenden Arbeit sind reine und mit einfachen Molekülen bedeckte (100)-Oberflächen ausgewählter Alkalihalogenide. In der Regel lagen als Ausgangspunkt der Untersuchungen zumindest experimentelle Ergebnisse zu homologen Systemen vor. Die Adsorbate stellen Physisorptionssysteme dar. Als experimentelle Untersuchungsmethoden werden Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS) angewendet.

Eine LEED-I(V)-Analyse der an den reinen (100)-Oberflächen von Natriumfluorid (NaF) und Rubidiumchlorid (RbCl) gewonnenen I(V)-Daten ergibt, dass die NaF(100) quasi unrelaxiert ist, die Schwingungsamplituden der Ionen in den beiden obersten Lagen im Vergleich zum Volumen jedoch signifikant erhöht sind. Die Daten zur RbCl(100) liefern bei der Messtemperatur von 100 K ein überraschendes Ergebnis. Die Schwingungsamplituden der Ionen in der zweiten Lage sind im Vergleich zum Volumen vermindert, was in einer vorherigen Arbeit auch für Rubidiumbromid (RbBr) und Rubidiumiodid (RbI) festgestellt worden ist. Generell fügen sich die LEED-Untersuchungen an den (100)-Oberflächen von NaF und RbCl jedoch in die bereits vorhandenen Kenntnisse zu Alkalihalogenid(100)-Oberflächen ein.

Die CO₂-Adsorption an NaF(100) und RbCl(100) wird komplementär mit FTIRS und LEED studiert. Die zu NaF(100)-CO₂ und RbCl(100)-CO₂ erarbeiteten Phasendiagramme zeigen unterschiedliche Charakteristika. Auf NaF liegt im Monolagenregime eine ungeordnete Adsorption vor, eine Monolage wird nicht ausgebildet. Auf RbCl hingegen existiert eine Monolage hoher Ordnung. Beugungsbilder von CO₂-Multischichten zeigen Überstrukturreflexe mit vierzähliger Symmetrie.

Weiterhin wird die Adsorption von H₂O, SF₆ und O₂ auf der NaCl(100)-Oberfläche studiert, die jeweils bei stark unterschiedlichen Substrattemperaturen stattfindet. Für das Adsorbat NaCl(100)-H₂O wird gefunden, dass es sich bei der in der Literatur beschriebenen Umwandlung der (1×1)-Monolagenstruktur in die c(4×2) um elektronenstimulierte Desorption handelt. Die c(4×2) ist auch im Submonolagenbereich beobachtbar. Die Annahme von einem H₂O-Molekül je (1×1)-Einheitszelle, dessen O-Atom sich leicht versetzt über dem Na⁺ befindet, kann durch die Ergebnisse einer I(V)-Analyse gestützt werden. Für das System NaCl(100)-SF₆ sind die Existenzbereiche der unterschiedlichen Phasen noch nicht abschließend geklärt. Sehr wahrscheinlich wachsen die SF₆-Multischichten in Inseln auf die NaCl(100) auf. LEED-Experimente sprechen bei bestimmten Bedingungen auch für das Vorhandensein einer Monolage, die dem Multischichtwachstum im Phasendiagramm jedoch nicht vorgelagert sein kann. O₂ bildet auf der Oberfläche bei Temperaturen um 30 K eine Monolage aus, deren Bereich jedoch sehr eng ist. Die LEED-I(V)-Analyse ergibt, dass das O₂-Molekül mit der Molekülachse um einen Winkel von ca. 20° gegen die Oberflächennormale geneigt auf der NaCl(100) steht. Das untere O-Atom befindet sich dabei praktisch senkrecht über dem Na⁺.

Schlagworte

Oberflächen, Isolatoren, Physisorption, Beugung langsamer Elektronen, Infrarotspektroskopie

Abstract

The objects of investigation of this work are clean (100) surfaces of selected alkali halides and surfaces covered with simple molecules. Generally as a starting point there were at least investigations at homologous systems available. The adsorbates are regarded to be physisorption systems. As experimental techniques low-energy electron diffraction (LEED) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIRS) are applied.

A LEED I(V) analysis of the experimental I(V) data gained at the clean (100) surfaces of sodium fluoride (NaF) and rubidium chloride (RbCl) yields that the NaF(100) is practically unrelaxed. The vibrational amplitudes of the ions in the two topmost layers are enhanced significantly compared to the bulk. The data of the RbCl(100) measured at a substrate temperature of 100 K lead to a surprising result. The vibrational amplitudes of the ions in the second layer are reduced compared to the bulk which was also found for rubidium bromide (RbBr) and rubidium iodide (RbI) in a former work. In general however, the LEED investigations at the (100) surfaces of NaF and RbCl fit into the results already available for other alkali halide (100) surfaces.

The CO₂ adsorption at NaF(100) and RbCl(100) is studied complementary by FTIRS and LEED. The phase diagrams elaborated for NaF(100)-CO₂ and RbCl(100)-CO₂ show different characteristics. On NaF there is a disordered adsorption at submonolayer coverages. A monolayer is not formed. On RbCl however there exists a monolayer with a long-range order. Diffraction patterns from CO₂ multilayers exhibit superstructure spots with a fourfold symmetry.

Furthermore the adsorption of H₂O, SF₆ and O₂ at the NaCl(100) surface is studied. It takes place at strongly different substrate temperatures for the different simple molecules. For the adsorbate NaCl(100)-H₂O it is found that the transformation of the (1×1) monolayer structure into the c(4×2) which is documented in literature is caused by electron stimulated desorption. The c(4×2) is also visible at submonolayer coverages. The assumption of one H₂O molecule in the (1×1) unit cell whose oxygen atom is situated slightly displaced above the Na⁺ is supported by the results of a LEED I(V) analysis. For the system NaCl(100)-SF₆ the range of existence of the different phases is not finally resolved yet. It is very likely that SF₆ multilayers grow in islands onto the surface. LEED experiments also indicate the existence of a monolayer at specific conditions which is not situated in front of the multilayers in the phase diagram however. O₂ forms a monolayer on the surface at temperatures around 30 K in a very narrow range. The LEED I(V) analysis yields a molecular axis tilted by about 20° against the surface normal with the lower O atom practically perpendicular above the Na⁺.

Key words

surfaces, insulators, physisorption, low-energy electron diffraction, infrared spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLEGENDES ZU ADSORBATSYSTEMEN	5
2.1	Alkalihalogenide und ihre Oberflächen	5
2.1.1	Alkalihalogenide	5
2.1.2	Die Oberflächen der Alkalihalogenide	9
2.2	Grundbegriffe der Adsorption	14
2.3	Verwendete Adsorptive	18
2.3.1	Kohlenstoffdioxid	18
2.3.2	Wasser	21
2.3.3	Schwefelhexafluorid	22
2.3.4	Sauerstoff	24
3	EXPERIMENTELLER AUFBAU UND EXPERIMENTELLE METHODEN	27
3.1	Experimenteller Aufbau	27
3.2	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	31
3.2.1	Grundprinzip	31
3.2.2	LEED im Einsatz zur Erforschung von reinen Oberflächen und Adsorbaten	35
3.2.3	Verwendetes Messgerät, Aufnahme der Beugungsbilder und deren Weiterverarbeitung	40
3.3	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS)	42
3.3.1	Grundprinzip	42
3.3.2	FTIRS im Einsatz zur Erforschung von Oberflächen und Adsorbaten	44
3.3.3	Verwendetes Messgerät, Spektrenaufnahme und –weiterverarbeitung	48
4	UNTERSUCHUNGEN AN REINEN ALKALIHALOGENID(100)- OBERFLÄCHEN	51
4.1	Die reine NaF(100)-Oberfläche	51
4.1.1	LEED-Experimente	52
4.1.2	I(V)-Analyse	55
4.1.3	DFT-Rechnungen von Vogt	60
4.2	Die reine RbCl(100)-Oberfläche	61
4.2.1	LEED-Experimente	61
4.2.2	I(V)-Analyse	64
4.3	Alkalihalogenid(100)-Oberflächen – ein kurzer Überblick	68
4.3.1	Vergleich der Beugungsbilder und I(V)-Kurven	69
4.3.2	Parameter aus den LEED-I(V)-Analysen	72
4.3.3	Ergebnisse der Strukturoptimierung	76
4.3.4	Oberflächen-Debye-Temperaturen und Schwingungsamplituden	78
4.3.5	Ergebnisse zu anderen MX(100)-Oberflächen mit NaCl-Struktur	79

5	CO₂-ADSORPTION AN NAF(100) UND RBCL(100)	81
5.1	Das System NaF(100)-CO₂	83
5.1.1	Adsorptionsphasendiagramm und Multischichten	83
5.1.2	Untersuchung der 2D-Phase.....	88
5.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zum System NaF(100)-CO ₂	92
5.2	Das System RbCl(100)-CO₂	93
5.2.1	IR-Experimente zur Erarbeitung eines Phasendiagramms	93
5.2.2	Diskussion des Submonolagenbereiches.....	97
5.2.3	LEED-Experimente im Bereich der Monolage	97
5.2.4	IR- und LEED-Experimente zum Multischichtenwachstum.....	102
5.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zum System RbCl(100)-CO ₂	107
5.3	Ausblick: CO₂-Adsorption auf verschiedenen MX(100)-Oberflächen	108
6	ADSORPTION AN DER NaCl(100)-OBERFLÄCHE	113
6.1	Das System NaCl(100)-Wasser	114
6.1.1	Bereits vorliegende Erkenntnisse über das Adsorbat	114
6.1.2	LEED-Experimente an verschiedenen Phasenraumpunkten des Adsorbats NaCl(100)-Wasser.....	118
6.1.3	Diskussion der experimentellen Ergebnisse und Aussagen theoretischer Arbeiten	126
6.1.4	LEED-I(V)-Analyse der (1×1)-Überstruktur	129
6.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zum System NaCl(100)-Wasser.....	131
6.2	Das System NaCl(100)-SF₆	133
6.2.1	IR-Experimente am System NaCl(100)-SF ₆	134
6.2.2	LEED-Experimente am System NaCl(100)-SF ₆	140
6.2.3	Fortsetzung der IR-Experimente	144
6.2.4	Quantenchemische Rechnungen	146
6.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zum System NaCl(100)-SF ₆	147
6.3	Das System NaCl(100)-O₂	149
6.3.1	LEED-Adsorptionskurven, Versuch eines Phasendiagramms	150
6.3.2	Experimentelle LEED-I(V)-Kurven.....	153
6.3.3	LEED-I(V)-Analyse.....	155
6.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zum System NaCl(100)-O ₂	158
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	159
	REFERENZEN	165
	Abkürzungsverzeichnis	181
Anhang 1	Einiges über Verbindungen mit Natriumchlorid-Struktur	183
Anhang 2	Interpolationsformeln für die Volumengitterkonstanten von NaF, NaCl und RbCl	187
Anhang 3	Rechenprogramme und Rechnungen im Zusammenhang mit einer LEED-I(V)-Analyse .	188
Anhang 4	Daten zu den erarbeiteten Phasendiagrammen	195
Anhang 5	Übersicht der Videosequenzen auf der beigefügten DVD	197

1 Einleitung

Die Zahl der technischen Anwendungen, die Oberflächeneigenschaften von Festkörpern an sich oder aber von daran adsorbierten Teilchen ausnutzen, ist immens. Entsprechendes Erfahrungswissen wird bereits seit Jahrhunderten genutzt. So ist beispielsweise die Verwendung hochwertiger Spiegel aus mit Zinnamalgam beschichtetem Kristallglas seit der frühen Neuzeit belegt [Hec01, S. 2]. Die Nutzung des Phänomens Adsorption in Form der Reinigung von Wasser mit Hilfe von Sand und Kohle ist bereits aus dem Altertum überliefert. Wie in den meisten anderen Sachgebieten, so befeuerten sich auch im Themenkreis *Oberflächen/Adsorption* in der neuzeitlichen und modernen Entwicklung die „Grundlagenforschung“ und Anwendungen gegenseitig. Auffällig und interessant ist dabei, dass die wissenschaftliche Erforschung des Phänomens Adsorption zeitlich der Erforschung der Festkörperoberflächen an sich deutlich vauseilte. SCHEELE wird oftmals als Begründer der wissenschaftlichen Adsorptionsforschung bezeichnet. Mit seinen Untersuchungen zur Adsorption von Luftbestandteilen an Aktivkohle aus dem Jahr 1773 läutete er eine Epoche verstärkter Tätigkeit auf diesem Gebiet ein, die auch ziemlich schnell zu einer industriellen Nutzung führte: 1808 wurde Rohrzucker erstmals großtechnisch mit Hilfe von Aktivkohle geklärt [Bat01, S. 1]. Zehn Jahre nach SCHEELES frühen Adsorptionsarbeiten entdeckte PRIESTLEY wahrscheinlich als Erster das Phänomen der heterogenen Katalyse bei der Dehydratation von Alkohol zu Ethylen in einem überhitzten Eisenrohr. Im Verlauf des 19. Jahrhunderts wurde die Adsorptionsforschung, angetrieben durch ihre Anwendungsmöglichkeiten, weiter ausgebaut und auch das nötige begriffliche Gerüst entwickelt. DE SUSSURE entdeckte das Phänomen der Adsorptionswärme (1812), OSTWALD prägte den Begriff der Adsorptionsisotherme (1885). GIBBS lieferte 1876 die thermodynamische Beschreibung der Adsorption, die dann zu den Adsorptionstheorien von POLANYI (1914) und LANGMUIR (1916) führten, welche häufig als Ausgangspunkt der modernen Forschung angesehen werden. Die systematische Untersuchung der reinen Festkörperoberflächen setzte hingegen erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts ein. Zwar wurden bald nach der Entdeckung der Röntgenbeugung an Kristallstrukturen im Jahr 1911 die ersten Volumenstrukturen der kristallinen Festkörper aufgeklärt – beginnend mit den Arbeiten von BRAGG zu Natriumchlorid [Bra13] – und Abweichungen von der Volumenstruktur für die Oberflächen vorhergesagt [Mad19]. Auf Grund ungeklärter apparativer und methodischer Probleme (Ultrahochvakuumbedingungen, oberflächensensitive Methoden) wurden Experimente zur Bestimmung der Oberflächenstruktur von Festkörpern jedoch erst ab ca. 1960 durchgeführt. Einen guten Überblick des sich dann sehr dynamisch entwickelnden Gebietes geben SOMORJAI und LI [Som11].

Das Ziel der modernen Oberflächenforschung besteht in erster Linie in der Aufklärung von Oberflächenstrukturen und -prozessen auf atomistischer bzw. molekularer Skala.¹ Für das

¹ Dessen ungeachtet existieren sehr wohl wichtige Anwendungsbereiche für Oberflächeneffekte auf größerer Skala. So benötigt man für eine Oberfläche, die als hochwertiger Spiegel dienen soll, ein Material mit möglichst hohem Reflexionsgrad und sie darf außerdem nur Unebenheiten aufweisen, die klein gegen die Wellenlänge des Lichts sind ($\sim 10^{-9}$ bis 10^{-8} m). Die innerhalb der Bionik erarbeiteten Anwendungen von Lotus- und Haihaut-Effekt bedienen sich Oberflächenstrukturen im Mikrometerbereich [Nac98, S. 94ff.].

epitaktische Wachsen von Schichtstrukturen in der Halbleiterindustrie beispielsweise ist das Wissen um die vorhandene Gitterfehlpassung zwischen Substrat und aufzuwachsener Schicht sowie um etwaige Oberflächenrekonstruktionen unentbehrlich [Ick83, S. 72ff.]. Metalloberflächen dienen häufig als Katalysatoren heterogener Katalysen. Einer der prominentesten Vertreter ist hier wohl der Platin-Rhodium-Abgaskatalysator. Die Isolatoren konnten sich mit ihren Oberflächen bisher kein ähnlich großes Anwendungsfeld wie die Metalle und Halbleiter erschließen. Auch setzte die Erforschung der Isolatoroberflächen später ein bzw. war zunächst weniger intensiv als die an den Oberflächen der Metalle und Halbleiter. Dies lag nicht nur im geringeren Anwendungsfeld der Oberflächen dieser Materialien begründet sondern vielmehr auch in spezifischen experimentellen Problemen. Beispielsweise war Elektronenbeugung an Isolatoroberflächen auf Grund des Aufladungsproblems lange Zeit nur rudimentär möglich. Die experimentellen Probleme wurden sukzessive gelöst, so dass die einschlägigen Oberflächenuntersuchungsmethoden heute auch für die Isolatoroberflächen zur Verfügung stehen.

Die in der vorliegenden Arbeit als Substrate verwendeten Materialien Natriumfluorid (NaF), Rubidiumchlorid (RbCl) und Natriumchlorid (NaCl) sind Repräsentanten einer besonders wichtigen Klasse von Isolatoren. Sie gehören zu den Alkalihalogeniden, einer Stoffgruppe, die zwei besondere Eigenschaften in sich vereinigt. Zum einen kristallisieren fast alle Alkalihalogenide in der NaCl-Struktur. Diese stellt eine sehr einfache und besonders häufig auftretende Struktur unter den binären Verbindungen dar. Zum anderen werden die Alkalihalogenide in der Literatur mitunter als das „Idealbild eines Ionenkristalls“ bezeichnet [Ash01, S. 481], weil die den Kristall zusammenhaltenden Kräfte von der Bindungsart Ionenbindung dominiert werden (siehe auch Anhang 1). Dies führt u. a. dazu, dass Teilchenadsorption an den natürlichen Oberflächen NaF(100), RbCl(100) und NaCl(100) im Wesentlichen durch physikalische Bindungen zu Stande kommt. Ein Adsorbat aus Alkalihalogenidsubstrat und adsorbierten Molekülen bildet somit ein geeignetes Modellsystem für die Physisorption. Die schwachen Bindungskräfte, die in allen Adsorbaten vorhanden sind, aber häufig von stärkeren Kräften überlagert werden, können hier in Reinform studiert werden. Dieser modellhafte Charakter der betrachteten Adsorbatsysteme – also Systeme bestehend aus Substraten einfacher und hochsymmetrischer Struktur, welche Adsorptive durch physikalische Kräfte binden – ist eine Grundmotivation der vorgelegten Arbeit.

Die vorliegende Arbeit erweitert mit den Untersuchungen zu NaF(100) und RbCl(100) die Kenntnisse über die reinen Oberflächen der Alkalihalogenide und bedient sich hierfür der experimentellen Methode der Beugung langsamer Elektronen (engl. *low-energy electron diffraction*, LEED). Es wird dabei unmittelbar an Arbeiten angeknüpft, die bereits im Arbeitskreis WEIß an den Universitäten Hannover und Magdeburg entstanden sind. So wurden bereits die reinen (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl und KBr [Vog01a; Vog02] sowie RbBr und RbI [Här08] einer LEED-I(V)-Analyse zur Aufklärung der Oberflächenrelaxationen und -schwingungen unterzogen. Da es außerdem Arbeiten zu KI(100) gibt [Oka02], sind damit neun der sechzehn Alkalihalogenide² bezüglich der Struktur ihrer

² Auf Grund ihrer starken Radioaktivität und Seltenheit sowie den damit verbundenen Schwierigkeiten ihrer Darstellung seien Francium und Astat als mögliche Kationen oder Anionen aus den Betrachtungen

(100)-Oberflächen untersucht. Nach der Präsentation der Ergebnisse zu den hier untersuchten reinen Oberflächen folgt daher der Versuch einer Kurzzusammenfassung der bisher untersuchten (100)-Spaltflächen der Alkalihalogenide. Es sei an dieser Stelle explizit hervorgehoben, dass es sich bei den hier verwendeten Oberflächen stets um Einkristallspaltflächen handelt, die durch mechanisches Spalten präpariert worden sind.

Nach dieser wichtigen Vorarbeit an den beiden reinen Oberflächen werden ihre Wechselwirkungen mit Kohlenstoffdioxid (CO_2) studiert. Bei diesem und auch den weiteren Adsorbatsystemen wurde stets versucht, die Untersuchungsmethoden LEED und die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS) zu kombinieren, um ein breiteres Bild der Adsorbateigenschaften zu gewinnen. Die Adsorption von Kohlenstoffdioxid wurde bereits auf mehreren isolierenden Substraten untersucht. Es existieren Arbeiten zu CO_2 auf $\text{KBr}(100)$ [Els95], $\text{MgO}(100)$ [Wei95; Mei96; Red98] und $\text{KCl}(100)$ [Tra11]. Eine sehr umfangreiche Literatur liegt zum System $\text{NaCl}(100)\text{-CO}_2$ vor. Für alle genannten Adsorbate wurde der Charakter der Adsorption eindeutig als Physisorption bestimmt, was u. a. in Adsorptionsenthalpien zwischen 20 und 50 kJ/mol zum Ausdruck kommt. Analoge Ergebnisse können für die zu untersuchenden Systeme $\text{NaF}(100)\text{-CO}_2$ und $\text{RbCl}(100)\text{-CO}_2$ erwartet werden. Einschließlich des letztgenannten Systems werden dann Ergebnisse zur Adsorption von CO_2 an drei verschiedenen Alkalichloriden vorliegen.

Der daran anschließende Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Adsorption der einfachen Moleküle Wasser (H_2O und D_2O), Schwefelhexafluorid (SF_6) und Sauerstoff (O_2) auf der (100)-Oberfläche von NaCl . NaCl nimmt unter den Alkalihalogeniden eine exponierte Stellung ein. Denn gelten die Alkalihalogenide als Prototypen des Ionenkristalls, so wird das Natriumchlorid seinerseits oft als Vertreter der Alkalihalogenide schlechthin betrachtet. Dies ist begründet durch sein großes natürliches Vorkommen sowie die starke Nutzung durch den Menschen. NaCl findet sich in mächtigen Salzlagern auf dem Festland (in Deutschland z.B. bei Staßfurt) und in gelöster Form im Meerwasser (durchschnittlich 3% NaCl -Gehalt) [Hol07, S. 1280]. Das große Vorkommen im Meerwasser ist auch Ursache dafür, dass NaCl das bedeutsamste Aerosol über den Ozeanen und daher die Wechselwirkung einfacher Gase mit dessen Oberfläche für die Klimaforschung von Interesse ist. Aus den genannten Gründen liegen für NaCl im Vergleich zu anderen Alkalihalogeniden besonders viele Adsorptionsstudien mit unterschiedlichen Adsorptiven vor, u. a.³ die Edelgase [Sch94a], H_2 [Bri98], N_2 [Vog11], CO [Ric87; Wei95], N_2O [Wei95; Red03], $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, CO_2 , OCS [Wei95], SO_2 [Hen98], C_2H_2 [Cab10] und CH_4 [Qua92; Sch92; Wei95]. Während aber beispielsweise das bereits erwähnte System $\text{NaCl}(100)\text{-CO}_2$ hinsichtlich der Adsorptionsgeometrie der einzelnen Adsorbatphasen und zugehörigen Absolutbedeckungen im Wesentlichen verstanden ist, verhält es sich mit der Wasseradsorption an $\text{NaCl}(100)$ anders. Trotz mehrerer experimenteller und theoretischer Arbeiten zu diesem Thema gibt es weiterhin Unklarheiten. Für die gesättigte erste Lage wurden zwei verschiedene Strukturen beobachtet – eine (1×1) -

ausgeschlossen, obwohl beide Elemente formal natürlich zu den Alkalimetallen bzw. Halogenen zählen. Die Caesiumhalogenide werden hier ebenfalls nur teilweise berücksichtigt, da sie sich durch eine mehr oder weniger starke Toxizität auszeichnen [Alf11] und daher weitaus seltener Gegenstand von Untersuchungen waren als die übrigen Alkalihalogenide. Außerdem kristallisiert nur CsF in der NaCl -Struktur.

³ Die Literaturfülle kann an dieser Stelle nur angerissen werden. Gerade bei den Adsorptiven Wasser und CO_2 ist sie derart groß, dass auf die Kapitel 5 und 6 der Arbeit verwiesen werden muss.

und eine $c(4\times 2)$ -Struktur. Es konnte gezeigt werden, dass erstgenannte erst durch Elektroneneinfluss (z.B. als Folge von LEED-Experimenten) irreversibel in die $c(4\times 2)$ -Struktur umgewandelt wird. Der Umwandlungsmechanismus ist nicht verstanden. Unklarheit herrscht auch über den Bedeckungsgrad; hier wurden für die erste Lage Wasser in theoretischen Arbeiten zwischen 0,5 und 3 Moleküle je NaCl(100)-Elementarzelle vorgeschlagen. Diese offenen Probleme sollen in der vorliegenden Arbeit einer Auflösung zugeführt werden. Sauerstoff wurde auf wohldefinierten NaCl(100)-Spaltflächen bisher noch nicht untersucht, was angesichts des sehr großen natürlichen Vorkommens erstaunlich ist. In molekularer Form macht O_2 immerhin rund 21 Volumenprozent der Luft aus. Für die Adsorption von molekularem O_2 an NaCl(100) soll in Anknüpfung an die Kenntnisse von der reinen NaCl-Oberfläche [Vog01a] und des homologen Adsorbatsystems NaCl(100)- N_2 [Vog12] eine I(V)-Analyse vorgenommen werden. Ähnlich wie bei O_2 ist die Ausgangsdatenlage bei SF_6 . Auch hier existieren bisher keine Arbeiten zur Adsorption an (100)-Spaltflächen. Die Adsorption an NaCl-Filmen wurde hingegen mit unterschiedlichen Methoden (TPD, XPS, UPS sowie XAES) untersucht [Kle93a; Kle93b]. Der Einsatz von FTIRS und LEED soll eine breite Datenlage zur SF_6 -Adsorption an NaCl(100)-Spaltflächen schaffen und gegebenenfalls Unterschiede zu den Film-Studien aufzeigen.

Im nachfolgenden Kapitel 2 werden die grundlegenden Bestandteile der behandelten Adsorbatsysteme detailliert vorgestellt, bevor im Kapitel 3 der apparative Aufbau und die experimentellen Methoden beschrieben werden. Dort werden die Eignung und die Stärke der beiden Methoden **Beugung langsamer Elektronen** sowie **Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie** für die zu untersuchenden Systeme herausgestellt. Anschließend folgt die Präsentation und Diskussion der gewonnenen Ergebnisse nach dem oben bereits angedeuteten Gang. Die Arbeit schließt mit der Zusammenfassung der erarbeiteten Kernpunkte und zeigt dabei weiterführende Fragestellungen auf, die sich neu ergeben haben.

2 Grundlegendes zu Adsorbatsystemen

In diesem Kapitel soll der Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen vorgestellt werden. In einer ersten einfachen Betrachtungsweise „besteht“ ein Adsorbat aus drei Komponenten: der Oberfläche eines Festkörpers (in dieser Arbeit ist das immer ein Alkalihalogenid), den daran adsorbierten Teilchen und den Wechselwirkungen, die die beiden Erstgenannten in dem als Adsorption bezeichneten Phänomen zusammenhalten. Dieser Betrachtung folgend werden zunächst die **Alkalihalogenide und ihre Oberflächen** behandelt und daran anschließend einige Begriffe und Modellvorstellungen der **Adsorption** skizziert. Es folgen dann die für die Arbeit wesentlichen Aspekte der **verwendeten Adsorptive**.

2.1 Alkalihalogenide und ihre Oberflächen

2.1.1 Alkalihalogenide

Als Alkalihalogenide werden die chemischen Verbindungen bezeichnet, die aus Kationen M^+ der Elemente der I. Hauptgruppe („Alkalimetalle“) und aus Anionen X^- der Elemente der VII. Hauptgruppe („Halogene“) aufgebaut sind. Die Alkalihalogenide können somit als eine Untergruppe der Salze aufgefasst werden. Sie bilden Ionenkristalle vom Typ MX, deren Bindungskräfte annähernd reine Ionenbindungen sind. Alle Lithium-, Natrium-, Kalium- und Rubidiumhalogenide sowie Caesiumfluorid kristallisieren unter Normbedingungen in der Natriumchlorid-Struktur [Ash01, S. 481], bei der im Volumen ein Kation jeweils oktaedrisch von sechs Anionen umgeben ist und umgekehrt (siehe Abb. 2.1).⁴ Insgesamt kristallisieren über 200 binäre Verbindungen in dieser Struktur [Sma97, S. 30], was sie zu der am häufigsten auftretenden Struktur von kristallinen Festkörpern überhaupt macht. Im Anhang 1 findet sich dazu eine Übersicht, die einen Eindruck von der Vielfalt der Verbindungen mit NaCl-Struktur geben soll.

In der Natur vorkommende makroskopische Salzkristalle sind in der Regel polykristallin. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind jedoch ausschließlich Einkristalle bzw. deren Oberflächen. Einkristalle sind nicht nur für viele technische Anwendungen von höchstem Interesse, sondern auch für die Erforschung des kristallinen Zustands an sich, da sie als „Bausteine“ auch der Polykristalle aufgefasst werden können. Makroskopische Einkristalle der Alkalihalogenide können durch unterschiedliche Verfahren gezüchtet werden. So ist die Zucht mittels **Molekularstrahlepitaxie** (engl. *molecular-beam epitaxy*, MBE) [Yan90] als auch durch **gerichtetes Erstarren aus der Schmelze** möglich [Vos66]. Dabei gibt es jeweils mehrere technische Realisierungsmöglichkeiten, die entsprechend der Anforderungen an die Kristallreinheit und -abmessungen ausgewählt werden. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Einkristalle wurden von der Firma KORTH erworben und durch Erstarren aus der Schmelze nach dem Bridgman-Verfahren (NaF) bzw. dem Kyropoulos-Verfahren (NaCl,

⁴ Unter extremen Drücken vollziehen viele Alkalihalogenide einen Phasenübergang zur Caesiumchlorid-Struktur. Rubidiumchlorid beispielsweise bildet die CsCl-Struktur oberhalb von 0,5 GPa aus [And85; Ono92].

RbCl) gezogen [Kor12]. Abb. 2.2 zeigt einen NaCl-Einkristall und ein davon abgespaltetes Stück, wie es für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit verwendet worden ist. Wie NaCl sind auch die anderen Alkalihalogenide im Bereich des sichtbaren Lichts transparent.

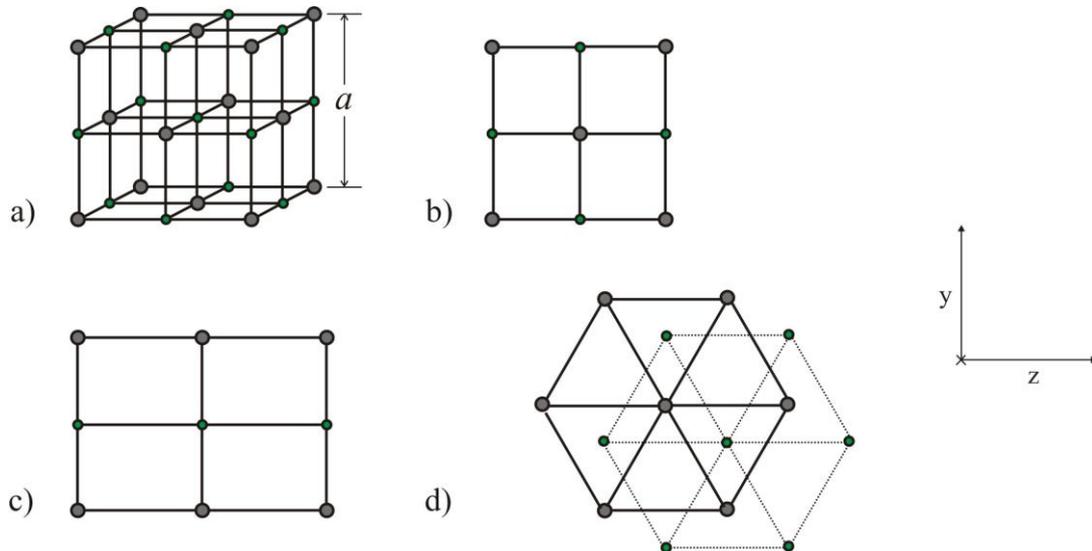


Abb. 2.1 Die a) Natriumchlorid-Struktur (räumlich) und ihre niedrig indizierten Gitterebenen (in der Draufsicht). Die Gitterebenen sind die potenziellen Kristalloberflächen. Die b) (100)-Oberfläche ist die wesentliche Oberfläche für experimentelle Arbeiten. Nur sie kann durch mechanisches Spalten erhalten werden. Die c) (110)-Oberfläche ist energetisch weniger günstig. Bei der d) (111)-Oberfläche sind zwei Terminierungen möglich: die reine X^- -Terminierung sowie die reine M^+ -Terminierung. Es sind makroskopische NaCl-Einkristalle mit (111)-Oberflächen bekannt [Rad03].



Abb. 2.2 Kommerziell gezüchteter NaCl-Einkristall sowie ein zum Experiment verwendetes Spaltstück im Größenvergleich mit einer 50-Eurocent-Münze.

Eine sehr ausführliche Übersicht zu den unterschiedlichsten Eigenschaften sämtlicher Alkalihalogenide bietet das Werk *Alkali halides: A Handbook of Physical Properties* von SIRDESHMUKH et al. [Sir01], in welchem die Literatur zum Thema vom Jahr 1950 bis 2000 gesichtet und verarbeitet worden ist. Hier sollen lediglich einige Bemerkungen zu den in der vorliegenden Arbeit als Substrat verwendeten Materialien Natriumfluorid (NaF), Natriumchlorid (NaCl) und Rubidiumchlorid (RbCl) mit ihren für die durchgeführten Experimente relevanten Eigenschaften gemacht werden. Ganz allgemein hängen die Eigenschaften der Alkalihalogenide natürlich maßgeblich von den konkreten Ionenspezies ab, die den Kristall aufbauen. Die Radien und Massen der M^+ - und X^- -Ionen wachsen mit steigender Periode (Li^+

– Na⁺ – K⁺ – Rb⁺ bzw. F⁻ – Cl⁻ – Br⁻ – I⁻). Damit steigen auch die Polarisierbarkeiten, wogegen die spezifischen Ionenladungen abnehmen. Eine Zusammenstellung dieser Eigenschaften der Ionen der Alkalihalogenide gibt Tab. 2.1. NaF hat dabei (ebenso wie KCl und RbBr) die Besonderheit, isoelektronisch zu sein, d. h. Kation und Anion besitzen dieselbe Elektronenanzahl. Die Ioneneigenschaften beeinflussen direkt die makroskopischen Eigenschaften der aus ihnen aufgebauten Alkalihalogenide. In Tab. 2.2 sind einige wesentliche Eigenschaften von NaF, NaCl und RbCl vergleichend aufgeführt. In der ersten Zeile sieht man den Grad der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten. Aus der Volumengitterkonstante a lässt sich nach einer einfachen geometrischen Betrachtung die Oberflächengitterkonstante b berechnen. Nimmt man in erster Näherung an, dass jeweils ein Molekül pro Oberflächeneinheit zelle adsorbieren kann, erhält man die Zahl der Adsorptionsplätze. Auf diesen Sachverhalt wird ausführlicher in Unterkapitel 2.2 eingegangen. Aus den Werten für Debye-Temperatur, Gitterenergie, Schmelzpunkt und Wasserlöslichkeit ist zu ersehen, dass NaF das härteste der betrachteten Substrate ist. Außerdem sind die Materialien nicht nur im sichtbaren Spektralbereich transparent (siehe Abb. 2.2), sondern auch in weiten Bereich des Infraroten. Diese Eigenschaft ermöglicht es prinzipiell, die Wechselwirkung der Oberflächen mit Molekülen mittels Infrarotspektroskopie in Transmissionsgeometrie zu untersuchen.

Tab. 2.1 Einige Eigenschaften der relevanten Ionenspezies.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Radius in Å [Sha76]	0,9	1,16	1,52	1,66	1,19	1,67	1,82	2,06
Masse in u	7	23	39	85	19	35,5	80	127
Elektronenanzahl	2	10	18	36	10	18	36	54
Spezifische Ladung in e/u	0,143	0,043	0,026	0,012	-0,053	-0,028	-0,013	-0,008
Polarisierbarkeit in Å³ [Ash01, S. 692]	0,03	0,2	0,9	1,7	1,2	3	4,5	7

Die drei letztgenannten Größen in Tab. 2.2 sind Beispiele für Eigenschaften, die mit Hilfe der elektronischen Bandstruktur des jeweiligen Festkörpers verstanden werden können. Die elektronische Struktur ist außerdem von besonderer Bedeutung für die LEED-Experimente. Hier besteht die Frage, wie die beiden unterschiedlichen Ionenspezies mit von außen in den Kristall eindringenden Elektronen wechselwirken. Wie bei allen anderen Materialien auch können „langsame“ Elektronen nur wenige Lagen tief in Alkalihalogenidkristalle eindringen, was die **Beugung langsamer Elektronen** (engl. *low-energy electron diffraction*, LEED) zu einer geeigneten Methode der Oberflächenforschung macht. Für die Alkalihalogenide NaF und NaCl wurde dieses Eindringverhalten u. a. von BATTYE et al. bestätigt [Bat76]. Theoretisch wird das Streuverhalten der einzelnen Oberflächenionen durch die so genannten **Streuphasen** beschrieben. Nähere Einzelheiten zur Verwendung der Streuphasen in den Rechnungen der LEED-I(V)-Analysen folgen in Unterkapitel 3.2 und Anhang 3.

Tab. 2.2 Wesentliche Eigenschaften der in der Arbeit verwendeten Alkalihalogenide.

	NaF	NaCl	RbCl
Volumengitterkonstante⁵			
<i>a</i> in Å [LaB73]			
25 K	4,607	5,595	6,533
RT	4,632	5,640	6,580
Oberflächengitterkonstante <i>b</i> in Å bei RT	3,275	3,988	4,653
Adsorptionsplätze in $10^{14}/\text{cm}^2$ bei RT	9,32	6,29	4,62
rms-Schwingungsamplituden <i>u</i> im Volumen in Å bei 25 K [Gup75]			
M ⁺	0,108	0,126	0,110
X ⁻	0,112	0,109	0,122
Dichte in g/cm³ [Kor12]	2,79	2,164	2,8
Debye-Temperatur Θ_D in K [Ash01, S. 584]	492	321	165
Gitterenergie in kJ/mol [Ash01, S. 513]	897	765	668
Schmelzpunkt in °C [Kor12]	993	801	715
Löslichkeit in Wasser [Kor12]	4,22g / 100g bei 18°C	35,7g / 100g bei 0°C	77g / 100g
Wellenzahlbereich hoher IR-Transmission (> 90%) in cm⁻¹	1 100 – 4 000 [Kor12]	300 – 10 000 [Kor12]	500 – 4 000 [Cry12]
thermische Leitfähigkeit in W/(m K) bei 300 K	18,4	7,07 [Häk86]	2,82 [And85]
Bandlücke in eV [Poo75]	11,7	8,6	8,2

⁵ Interpolationsformeln für die Volumengitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur finden sich in Anhang 2.

2.1.2 Die Oberflächen der Alkalihalogenide

Die (100)-Oberfläche der Natriumchlorid-Struktur (siehe Abb. 2.1) kann sehr einfach durch mechanisches Spalten erhalten werden, weshalb sie oft auch als **natürliche Spaltfläche** oder **natürliche Oberfläche** dieser Kristallstruktur bezeichnet wird. Nach theoretischen Betrachtungen können die anderen niedrig indizierten Gitterebenen (110) und (111) allenfalls als Scheinoberflächen ausgebildet werden, da sie instabil sind [Tas79; Hel94, S. 70]. Es existieren jedoch experimentelle Belege über makroskopische NaCl-Einkristalle und dünne Filme mit (110)- und (111)-Oberflächen [Rad03]. Diese Oberflächen können aber nicht durch Spalten erhalten werden und sind wegen ihrer Instabilität schwer zu handhaben. Sie werden hier nicht weiter behandelt. Die als ideal angenommenen (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide weisen spezifische Oberflächen S_m im Bereich von 2 bis 3 cm²/g auf.

Die kristallographische Beschreibung einer Oberfläche erfolgt in Analogie zum Volumen: das gesamte Oberflächengitter \mathbf{g} wird durch Translationen einer zweidimensionalen Basis nach der Linearkombination

$$\mathbf{g} = m \mathbf{a}_1 + n \mathbf{a}_2 \quad \text{mit} \quad m, n \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

aufgebaut. Die zweidimensionalen Vektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 sind die Spannvektoren der Basis. Nach ihrem Längenverhältnis und den möglichen Winkeln, die \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 miteinander einschließen können, werden fünf Fälle einer möglichen Basis – die so genannten **Bravais-Gitter** für Oberflächen – unterschieden (siehe Abb. 2.3). Die Alkalihalogenide besitzen die quadratische Basis.

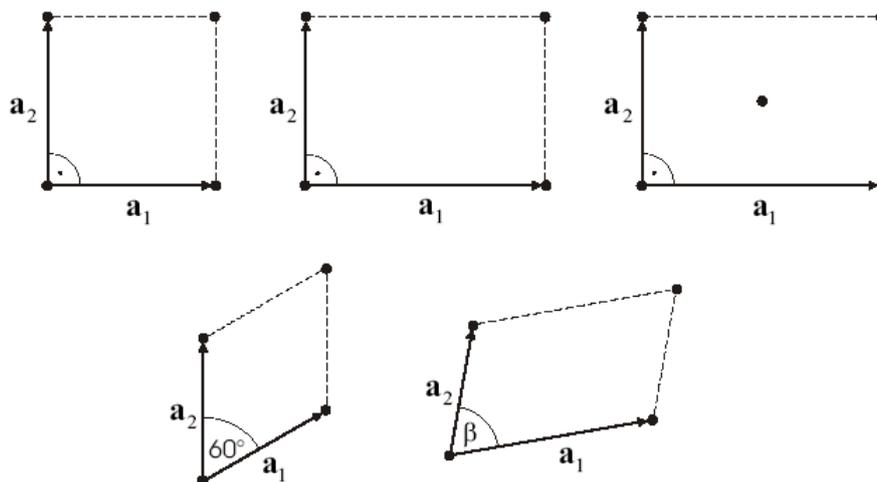


Abb. 2.3 Die fünf Bravais-Gitter der Oberfläche: quadratisch, rechteckig, zentriert rechteckig, hexagonal, schiefwinklig.

Die skizzierte mathematische Beschreibung repräsentiert eine ideale Oberfläche. Durch den Symmetriebruch, der an einer Oberfläche vorliegt, wird eine durch Kristallwachstum entstandene oder frisch präparierte (100)-Oberfläche eines Kristalls mit NaCl-Struktur in der

Regel jedoch nicht die in Abb. 2.1 bzw. Abb. 2.3 dargestellte Idealstruktur aufweisen, sondern es werden sich Abweichungen davon ergeben. MADELUNG war einer der Ersten, der auf diesen Umstand hinwies [Mad19]. In seinen theoretischen Betrachtungen zu diesem Oberflächentyp schloss er aus Symmetriegründen Verschiebungen in y- und z-Richtung aus und errechnete mit einem einfachen Modell, dass die Kationenspezies entlang der x-Achse um eine gewisse Länge nach außen relaxiert, die Anionenspezies hingegen in Richtung Volumen. Ein Ergebnis, das sich später als falsch herausstellte. An diese frühe Arbeit schlossen sich insbesondere ab den 60er Jahren zahlreiche weitere an, die das Problem häufig auf Grundlage des **Schalenmodells** eines Ions angingen. Die Polarisierbarkeit der Ionen wird darin durch einen positiven Ionenrumpf, der mittels isotroper elastischer Kräfte eine massenlose, negativ geladene Schale (Valenzelektronen des Ions) bindet, modelliert. In den Schalenmodellrechnungen wird die Energie einer Ionenanordnung unter Betracht der Coulomb-Anziehung, der kurzreichweitigen Abstoßung sowie der Polarisierbarkeit der Ionen minimiert. Exemplarisch seien hier die Arbeiten von BENSON und CLAXTON [Ben68] sowie von DE WETTE et al. [Wet85] genannt, die in dieser Arbeit neben anderen als theoretische Vergleichswerte herangezogen werden. Eine neuere Entwicklung der theoretischen Behandlung stellt die **Dichtefunktional-Theorie (DFT)** dar. Dieses quantenmechanische Näherungsverfahren ist ein Ansatz zur Verbesserung der Hartree-Fock-Theorie, da in ihr die Elektronenkorrelation berücksichtigt wird. Die innerhalb der DFT zu lösende Gleichung ist eine modifizierte Form der Schrödinger-Gleichung, die so genannte Kohn-Sham-Gleichung,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{ext} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{XC}(n(\mathbf{r})) \right] \psi_a(\mathbf{r}) = E_a \psi_a(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

die sich von der innerhalb der Hartree-Fock-Theorie zu lösenden Gleichung (Roothaan-Hall-Gleichung) strukturell nur durch den letzten Term V_{XC} , das Austausch-Korrelations-Potenzial, unterscheidet. V_{XC} ist in der Regel unbekannt. Die in der Gleichung neu auftretende Größe $n(\mathbf{r})$ ist die experimentell messbare Elektronendichte, die auch als die Summe der besetzten Orbitale darstellbar ist:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_a^n \psi_a^* \psi_a \quad (2.3)$$

Mit einem geeignet gewählten Wert für $n(\mathbf{r})$ wird z. B. über die lokale Dichteanäherung (engl. *local density approximation*, LDA) oder die Gradientennäherung (engl. *generalized gradient approximation*, GGA) zunächst $V_{XC}(n(\mathbf{r}))$ bestimmt und anschließend aus Gl. (2.2) der Satz der DFT-Orbitale ψ_a . Mit Gl. (2.3) erhält man dann einen neuen Wert für $n(\mathbf{r})$. Die Prozedur wird bis zur Selbstkonsistenz von $n(\mathbf{r})$ und V_{XC} wiederholt. Damit ist dann die Grundzustandsenergie des Systems berechenbar [Sch94b, S. 202ff.]. LI untersuchte mit DFT eingehend die Eigenschaften einer reinen und wasserbedeckten NaCl(100)-Oberfläche [Li07; Li09]. Die Bedeutung eines kombinierten Einsatzes von DFT und LEED im Rahmen von Oberflächenuntersuchungen wurde von HEINZ et al. herausgestellt [Hei08].

Experimentell konnten Abweichungen der (100)-Oberfläche von der Volumenstruktur bereits an den Alkalihalogeniden LiF [Sch10], NaCl [Vog01b], RbBr und RbI bestätigt werden

[Oka02; Här08]. Die gemessenen Effekte sind jedoch sehr klein und stehen damit im Einklang mit den erwähnten Schalenmodell- und DFT-Rechnungen. Zum einen tritt eine **Relaxation** auf, wie sie prinzipiell an sehr vielen Oberflächen zu beobachten ist. Es handelt sich dabei um eine Lagenabstandskontraktion, die einfach durch die asymmetrische Umgebung der Oberflächenteilchen hervorgerufen wird. Dieser Effekt kann sich durchaus einige Lagenabstände ins Kristallinnere fortpflanzen, wird dabei jedoch zunehmend schwächer. Der i -te Lagenabstand d_i in einer Oberfläche wird in der vorliegenden Arbeit durch den Ausdruck

$$d_i = \frac{1}{2}(x_{M,i+1} + x_{X,i+1} - x_{M,i} - x_{X,i}) \quad (2.4)$$

beschrieben. Die indizierten x -Größen sind die Positionen der Kationen (M) und Anionen (X) entsprechend dem Koordinatensystem in Abb. 2.1. Zur besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Systeme wird gelegentlich die Differenz von d_i mit dem Volumenlagenabstand d_V gebildet (= **Lagenabstandsveränderung**) und diese dann noch auf den Volumenlagenabstand normiert. Diese Größe sei als **relative Lagenabstandsveränderung** e bezeichnet:

$$e_i = (d_i - d_V) / d_V \quad (2.4 \text{ a})$$

Bei den Alkalihalogeniden und anderen binären Verbindungen ist der Relaxationseffekt in einer besonderen Art und Weise ausgeprägt, die in der Literatur häufig als **Rumpling** oder **Buckling** bezeichnet wird und in Abb. 2.4 dargestellt ist. Da sich die Oberflächenionen jeweils im elektrischen Feld ihrer Nachbarn befinden, jede Spezies jedoch eine eigene Polarisierbarkeit aufweist, können zusätzliche Kräfte auftreten, die die Relaxation modifizieren. Bei einigen binären Verbindungen relaxiert das Anion in Folge dessen im Vergleich mit einer unrelaxierten Oberfläche leicht ins Vakuum, das Kation hingegen leicht in Richtung Volumen.

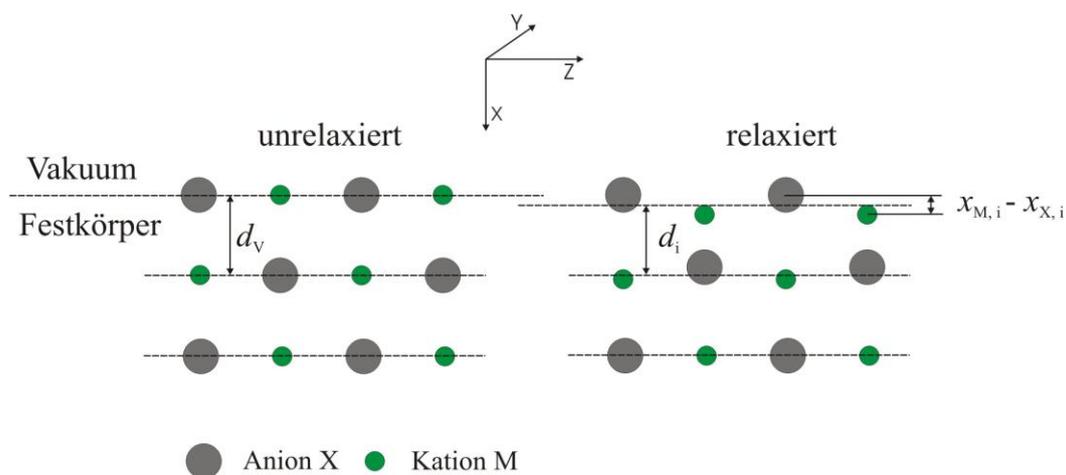


Abb. 2.4 Die an mehreren MX(100)-Oberflächen beobachteten Strukturveränderungen: Rumpling und Lagenabstandskontraktion. – Das hier eingezeichnete Koordinatensystem wurde nach der in der Oberflächenkristallographie häufig üblichen Weise mit der x -Achse senkrecht zur Oberfläche orientiert. Positive x -Werte liegen im Kristallinneren vor.

Mit den Ionenpositionen wird das Rumpling δ_i der i -ten Lage eines Alkalihalogenids zweckmäßig folgendermaßen definiert:

$$\delta_i = \frac{1}{2}(x_{M,i} - x_{X,i}) \quad (2.5)$$

Auch hier kann für eine bessere Vergleichbarkeit noch auf den Volumenlagenabstand d_V normiert werden und man erhält das **relative Rumpling** ε_i der i -ten Lage

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2}(x_{M,i} - x_{X,i})/d_V \quad (2.5 a)$$

Mit diesen Definitionen erhält man einen positiven Wert für das Rumpling, wenn das Anion wie oben beschrieben in Richtung Vakuum, das Kation in Richtung Volumen relaxiert. Laterale Abweichungen von der Volumenstruktur (**Rekonstruktionen**) werden auf Grund der Kristallsymmetrie für die Alkalihalogenide nicht erwartet und sind bisher weder in experimentellen noch in theoretischen Arbeiten ermittelt worden.

Zusätzlich zu den strukturellen Veränderungen an einer Oberfläche liegt auch ein im Vergleich zum Volumen verändertes Schwingungsverhalten der Teilchen nahe. Die Schwingungsamplituden werden erhöht sein. Einen der ersten experimentellen Belege für diese Vermutung lieferten MACRAE und GERMER mit ihren LEED-Experimenten an Ni(110)-Oberflächen [Rae62], denen bald theoretische Betrachtungen der Problematik folgten (siehe z.B. [Cla65; All69]). Die temperaturabhängigen rms-Volumenschwingungsamplituden⁶ u der Ionen der Verbindungen NaF, NaCl und RbCl nach GUPTA [Gup75] sind in Abb. 2.5 dargestellt. Sie besitzen bei 20 K Werte von etwa 5% des jeweiligen Lagenabstandes und bei Raumtemperatur von etwa 8%, wachsen mit der Temperatur also deutlich stärker als die Gitterkonstanten. Für NaF sind die Schwingungsamplituden von Kation und Anion über den gesamten Temperaturbereich nahezu deckungsgleich, für RbCl gilt das oberhalb von etwa 100 K. Unterhalb von 100 K besitzt das Cl^- größere Amplituden als das Rb^+ . Bei NaCl hat das Na^+ durchgängig etwa um 0,02 Å größere Schwingungsamplituden als das Cl^- . Die im Vergleich zum Volumen veränderten Schwingungsamplituden und Ionenpositionen für die reinen Oberflächen NaF(100) und RbCl(100) zu quantifizieren, ist ein Teilaspekt der vorgelegten Arbeit.

Abschließend sei noch auf das durch die Oberflächenionen in der Umgebung hervorgerufene Potenzial $V(x, y, z)$ eingegangen. Es ergibt sich als die Summe aller Coulombpotenziale des unendlich ausgedehnten Halbraums und hängt aber natürlich auch von dem jeweiligen Teilchen ab, das über eine Oberfläche gebracht wird. Eine grafische Darstellung des Potenzials V für eine negative Punktladung in einem Abstand von 3 Å von einer NaCl(100)-Oberfläche ist in Abb. 2.6 gegeben. Ein Schnitt durch die Fläche entlang der Na^+ - Cl^- -

⁶ Das Kürzel „rms“ steht hier wie allgemein in diesem Zusammenhang üblich für „root mean square“. Die Definitionsgleichung für die rms-Amplituden mit ihren Komponenten senkrecht und parallel zu den Oberflächenvektoren lautet: $u = \sqrt{\langle u_{\perp} \rangle^2 + 2 \cdot \langle u_{\parallel} \rangle^2}$

Verbindungsline ergibt eine sinusähnliche Funktion mit den Minima/Maxima senkrecht über den Na^+/Cl^- -Ionen. Diese so genannten Potenzialenergieoberflächen (engl. *potential energy surface*, PES) sind ein für Adsorptionsvorgänge herausragend wichtiger Aspekt. Ihre lokalen Minima definieren mögliche **Adsorptionsplätze** und die Tiefe der Minima entspricht der Bindungs- bzw. Adsorptionsenergie [Bor05, S. 30].

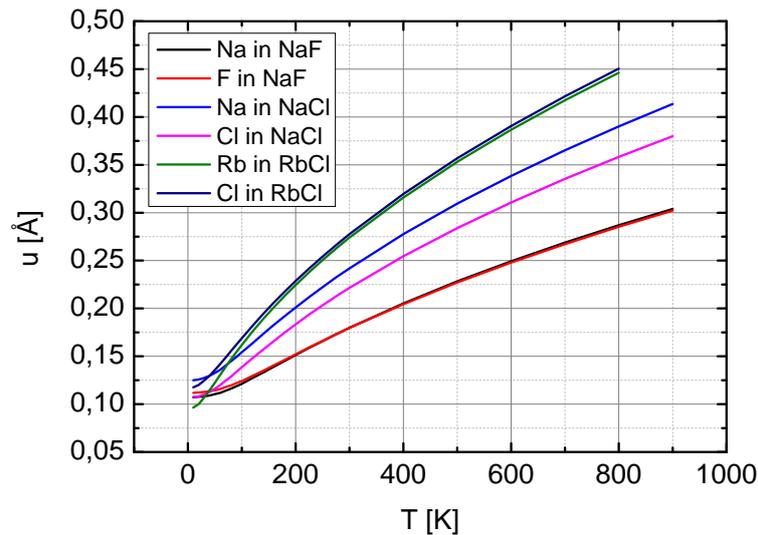


Abb. 2.5 rms-Volumenschwingungsamplituden u der untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur nach Berechnungen von GUPTA [Gup75].

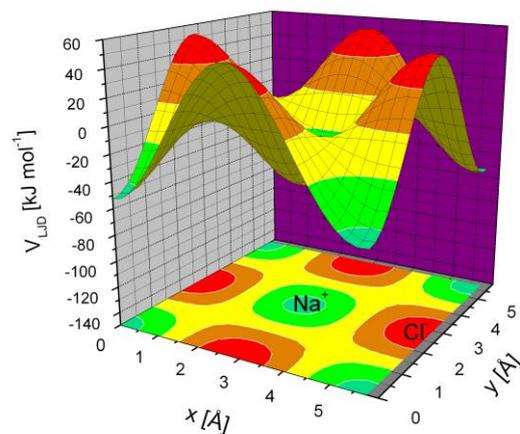


Abb. 2.6 Potenzialenergieoberfläche einer negativen Punktladung über einer $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche. Die Abbildung ist einer Arbeit von VOGT entnommen [Vog08].

2.2 Grundbegriffe der Adsorption

In der vorliegenden Arbeit wurden neben reinen Einkristallspaltflächen vor allem auch Adsorbatsysteme untersucht. Als Adsorptive wurden Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasser (H_2O und D_2O), Schwefelhexafluorid (SF_6) und Sauerstoff (O_2) verwendet. In diesem Unterkapitel werden zunächst in aller Kürze einige wichtige Aspekte von Sorptionsprozessen behandelt, bevor im nächsten Unterkapitel die einzelnen Adsorptive genauer beschrieben werden.

Festkörperoberflächen können nur sehr kurzzeitig oder mit starkem apparativen Aufwand (Aufbewahrung im Ultrahochvakuum) rein gehalten werden. In der Regel werden sich Stoffe aus der den Festkörper umgebenden Gasphase an seine Oberfläche anlagern. Dieser ganz allgemein als Adsorption bezeichnete Vorgang kann gezielt ausgenutzt werden (z.B. heterogene Katalyse) oder auch unerwünschte Folgen haben (z.B. Korrosion). Aus beiderlei Sicht ist ein genaues Studium von Adsorptionsvorgängen unentbehrlich. Es hat sich für Adsorptionsphänomene weitgehend eine einheitliche Begrifflichkeit durchgesetzt, die auch hier Verwendung findet. Danach werden der Festkörper, an dem Teilchen adsorbieren, als **Adsorbens** oder **Substrat** und die Teilchen selbst als **Adsorptiv** bezeichnet. Das Gesamtgebilde aus Festkörperoberfläche und den daran gebundenen Teilchen ist das **Adsorbat**. Ausmaß und Art der Adsorption wird von mehreren Faktoren beeinflusst [Wed87, S. 387]:

- von den Eigenschaften des Adsorbens',
- von der Struktur der Oberfläche,
- von den Eigenschaften des Adsorptivs,
- vom Druck p des Adsorptivs in der Gasphase,
- von der Temperatur T ,
- von der Gegenwart anderer Adsorptive.

Denselben Aspekten unterliegt auch der konkurrierende Prozess der **Desorption**, die Loslösung adsorbierter Teilchen aus dem Adsorbat, der stets parallel zur Adsorption auftritt. Die obige Aufzählung macht deutlich, dass vor der Untersuchung eines Adsorbats das Studium der entsprechenden reinen Oberfläche und der verwendeten Adsorptive stehen muss. Die aus der Gasphase pro Zeiteinheit auf das Adsorbens treffenden Teilchen mit Anzahl N bleiben in Abhängigkeit von den aufgezählten Bedingungen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an der Oberfläche haften bzw. werden an ihr gebunden. Sie besetzen somit einen bestimmten Adsorptionsplatz. Man unterscheidet dabei **molekulare Adsorption** (auch **assoziative Adsorption**), bei der sämtliche innermolekulare Bindungen des Adsorptivteilchens erhalten bleiben, und **dissoziative Adsorption**, bei der durch die Adsorption aus einem Adsorptivteilchen mindestens zwei adsorbierte Teilchen werden. Der Bindungsabstand Substrat-adsorbiertes Teilchen („Bindungshöhe“) ist ein wichtiger Systemparameter. Die Haftwahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses wird in der Regel mit dem Haftkoeffizienten $S = S(T, \theta)$ quantifiziert. Die Adsorptionsrate R_{ads} ergibt sich dann einfach als Produkt zu

$$R_{ads} = S \cdot N = S \cdot \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.6)$$

Der für N eingesetzte Ausdruck lässt sich leicht aus der kinetischen Gastheorie ableiten. Nach dem Verstreichen einer mittleren **Verweilzeit** desorbieren die Teilchen wieder. So stellt sich für die jeweiligen Bedingungen ein **Adsorption-Desorption-Gleichgewicht** oder **kinetisches Gleichgewicht** sowie ein fester **Bedeckungsgrad** θ (auch **Bedeckung** oder **Belegung**) der Oberfläche ein:

$$\theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze}} \quad (2.7)$$

Die Definition des Bedeckungsgrades ist nicht unproblematisch, wie beispielsweise CHRISTMANN sowie HENZLER und GÖPEL feststellen [Chr91, S. 18; Hen94, S. 381], da ohne weiteres nicht allgemein gesagt werden kann, wie viele Adsorptionsplätze auf einer bestimmten Oberfläche vorhanden sind. Eine Möglichkeit besteht in der experimentellen Bestimmung einer eventuell existenten Sättigungsbedeckung θ_{sat} . Geht man davon aus, dass bei dieser Sättigungsbedeckung alle vorhandenen Adsorptionsplätze besetzt sind ($\theta = 1$) und die Sättigungsbedeckung eindeutig mit einer dem Experiment zugänglichen Größe verknüpft ist, so kann aus dem Messwert der Größe die Anzahl der adsorbierten Teilchen und somit die Anzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze abgeschätzt werden. Nach dieser Herangehensweise werden qualitativ häufig drei grobe Fälle einer Bedeckung unterschieden:

- $\theta = 1$: Dieser Fall der bereits angesprochenen Sättigungsbedeckung wird in der Regel auch als **Monolage** bezeichnet.⁷
- $\theta < 1$: Bei Vorliegen einer **Submonolage** sind mögliche Adsorptionsplätze unbesetzt. In diesem Fall können die adsorbierten Teilchen lateral auf der Oberfläche diffundieren. Spielen dabei die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen keine Rolle, so spricht man von einem **Gittergas**, sonst von einer zweidimensionalen Flüssigkeit oder einem zweidimensionalen Kondensat.
- $\theta > 1$: **Multischichten** (= „aufgewachsener Festkörper“). Unter geeigneten p - T -Bedingungen können sich adsorbierte Schichten auch übereinander ausbilden, was einem aufwachsenden Festkörper entspricht. Das Aufwachsen auf die Substratoberfläche kann Lage für Lage (**Frank-van der Merve-Modus, FM-Modus**) oder aber in Inseln (**Volmer-Weber-Modus, VW-Modus**) erfolgen, je nach dem ob die Wechselwirkung Substrat-Adatom oder aber Adatom-Adatom stärker ist. Eine Mischform (**gemischtes Schicht- und Inselwachstum** bzw. **Stranski-Krastanov-Modus, SK-Modus**) ist möglich, wenn durch Gitterfehlpassungen nach anfänglichem Schichtwachstum dreidimensionale Inseln zu wachsen beginnen. Die Gitterfehlpassung f wird durch

⁷ Es gibt aber durchaus auch andere Ansichten. HENZLER und GÖPEL bringen als Beispiel das System Ni(111)/H, bei dem sich eine Sättigungsbedeckung bei einem H-Atom pro drei Ni-Atomen einstellt. Die beiden Autoren sprechen in diesem Zusammenhang von einer Sättigungsbedeckung bei einer Drittel-Monolage, da für sie die kleinste ganzzahlige Formeleinheit der Substratverbindung maßgeblich ist.

$$f = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Schicht}}}{a_{\text{Schicht}}} \quad (2.8)$$

über die Gitterkonstanten a definiert.

Nach der Art der Bindungskräfte zwischen Adsorptiv und Adsorbens unterscheidet man **Physisorption** und **Chemisorption**, wobei sich die Physisorption durch deutlich geringere Bindungsenergien auszeichnet. Als grobes energetisches Maß für die Grenze zwischen diesen beiden Adsorptionsarten findet sich in der Literatur der Wert von 50 kJ/mol bzw. 0,5 eV/Teilchen [Des93, S. 381; Hen94, S. 363], manchmal auch 0,3 eV/Teilchen [Bor05, S. 30]. Die bei der Adsorption freiwerdende Bindungsenergie wird auch Adsorptionsenthalpie oder Adsorptionswärme genannt. Angegeben wird die Adsorptionswärme oft als **isostere Adsorptionswärme** q_{st} , da sie bedeckungsabhängig ist, also $q_{st} = q_{st}(\theta)$, und Vergleichbarkeit von q -Werten nur bei gleichen Bedeckungen (= Isosterie) gegeben ist.

Die Untersuchung eines Adsorbats richtet sich nun auf die eben besprochenen Sachverhalte und Größen. Zusammenfassend können folgende wesentliche Fragen formuliert werden:

1. Welcher Bedeckungsgrad liegt unter bestimmten Bedingungen vor?
2. Liegt ein Hystereseverhalten vor, also ein unterschiedliches Verhalten für Adsorption und Desorption?
3. Liegt dissoziative oder molekulare Adsorption vor?
4. Wie stark ist die Bindungsenergie?
5. Wie sind die adsorbierten Teilchen räumlich orientiert?
6. Welche Kinetik tritt bei der Ausbildung der Bedeckung auf?
7. An welcher Substratstelle ist ein Teilchen adsorbiert?

Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Adsorbaten müssen also nach ihrer Aussagekraft bezüglich dieser Fragen ausgewählt werden. In der vorliegenden Arbeit fanden wie bereits erwähnt **Beugung langsamer Elektronen (LEED)** und **Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS)** Anwendung. Ihre besondere Eignung wird in Kapitel 3 diskutiert. Allgemein bietet sich als Zugang zum Studium des Adsorptionsverhaltens eines Systems die – ggfs. auch zeitabhängige – Messung der Bedeckung θ bzw. einer dazu proportionalen Größe A an. Da die Bedeckung vom Gasdruck p und der Systemtemperatur T abhängt, können **Adsorptionsisothermen** oder **Adsorptionsisobaren** gemessen werden. Aus Sicht einer nachfolgenden theoretischen Behandlung ist die Messung von Isothermen zu bevorzugen, da für diesen Fall die meisten Modellierungsvorschläge vorliegen. Eine Klassifizierung von Adsorptionsisothermen findet sich z.B. bei HENZLER und GÖPEL [Hen94, S. 393]. Einige Fälle sollen im Folgenden vorgestellt werden. Das einfache Modell von LANGMUIR zur Beschreibung der 2D-Adsorption geht davon aus, dass alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und die Adsorptionswahrscheinlichkeit nicht davon abhängt, ob Nachbarplätze besetzt sind oder nicht. Wechselwirkungen zwischen Nachbarn werden also vernachlässigt und die Adsorptionsenthalpie somit als bedeckungsunabhängig angenommen. Die aus diesen Annahmen resultierende Langmuir-Adsorptionsisotherme wird durch die Gleichung

$$p = K \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad \text{bzw.} \quad \theta = \frac{p}{K+p} \quad (2.9)$$

beschrieben. K ist das Verhältnis k_a/k_d der Geschwindigkeitskonstanten k für Adsorption und Desorption. Es existieren zahlreiche Vorschläge, die von LANGMUIR gemachten, starken Vereinfachungen zu eliminieren. Das Fowler-Modell modifiziert Gl. (2.9) dahin gehend, dass hier die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen über einen exponentiellen Faktor berücksichtigt werden

$$p = K \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(-\frac{c\omega}{RT}\theta\right) \quad (2.10)$$

c ist die Anzahl der möglichen Nachbarn und ω die Wechselwirkungsenergie. Für sehr kleine Bedeckungen gehen beide Modelle asymptotisch in die Henry-Isotherme über, die für diesen Fall einfach eine direkte Proportionalität zwischen θ und p annimmt. Eine Abnahme der isosteren Adsorptionswärme bei wachsender Bedeckung wird linear durch die Temkin-Isotherme

$$\theta = K \cdot \ln(n \cdot p) \quad (2.11)$$

und logarithmisch durch die Freundlich-Isotherme

$$\theta = K \cdot \sqrt[n]{p} \quad (2.12)$$

modelliert. Die Größe n ist jeweils ein Modellparameter. Multischichtenwachstum kann durch die BET-Isotherme (nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER) beschrieben werden

$$\theta = \frac{p}{(p_{\text{sat}} - p) \left(K + (1-K) \frac{p}{p_{\text{sat}}} \right)} \quad (2.13)$$

die eine Aufsummierung von Langmuir-Isothermen darstellt. p_{sat} ist der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei der Messtemperatur.

Aus experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen können die **Adsorptionsisosteren** $\theta(p, T)$, die Kurven gleicher Bedeckung, konstruiert werden. Für die Isosteren gilt ein Analogon zur Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\ln(p/p_0) = -\frac{q_{\text{st}}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{ad}}}{R} \quad \text{bzw.} \quad \lg(p/p_0) = -\frac{q_{\text{st}}}{\ln 10 \cdot R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{ad}}}{\ln 10 \cdot R} \quad (2.14)$$

p_0 ist der Standard-Druck. Aus Gl. (2.14) können über eine lineare Regression die isostere Adsorptionswärme q_{st} und die Entropie ΔS_{ad} bestimmt werden. Für die Darstellung von Messergebnissen in Phasendiagrammen bietet sich formal oftmals die Formulierung mit dem dekadischen Logarithmus (\lg) an, da Gasdrücke p in dem hier interessierenden Druckbereich fast immer als Vielfache einer Zehnerpotenz angegeben werden.

2.3 Verwendete Adsorptive

In Abb. 2.7 a) sind die einzelnen als Adsorptive eingesetzten Moleküle im Kalottenmodell maßstabgerecht im Vergleich mit der NaCl(100)-Oberfläche dargestellt und in Tab 2.3 einige wichtige Eigenschaften der Adsorptive vergleichend aufgezählt. Die Siedetemperatur kann als grobes Maß betrachtet werden, um ihre Adsorbierbarkeit zu kennzeichnen. Noch besser dazu geeignet ist der Sublimationsdruck. Die Sublimationsdruckkurven der einzelnen Stoffe sind in Abb. 2.7 b) grafisch dargestellt. Hieraus wird unmittelbar anschaulich, dass Sauerstoff die höchsten Werte aufweist und für Sauerstoffadsorptionsexperimente sehr niedrige Substrattemperaturen nötig sein werden. Die Kurven für Kohlendioxid und Schwefelhexafluorid liegen dicht beieinander und in etwa mittig zwischen Sauerstoff und Wasser.

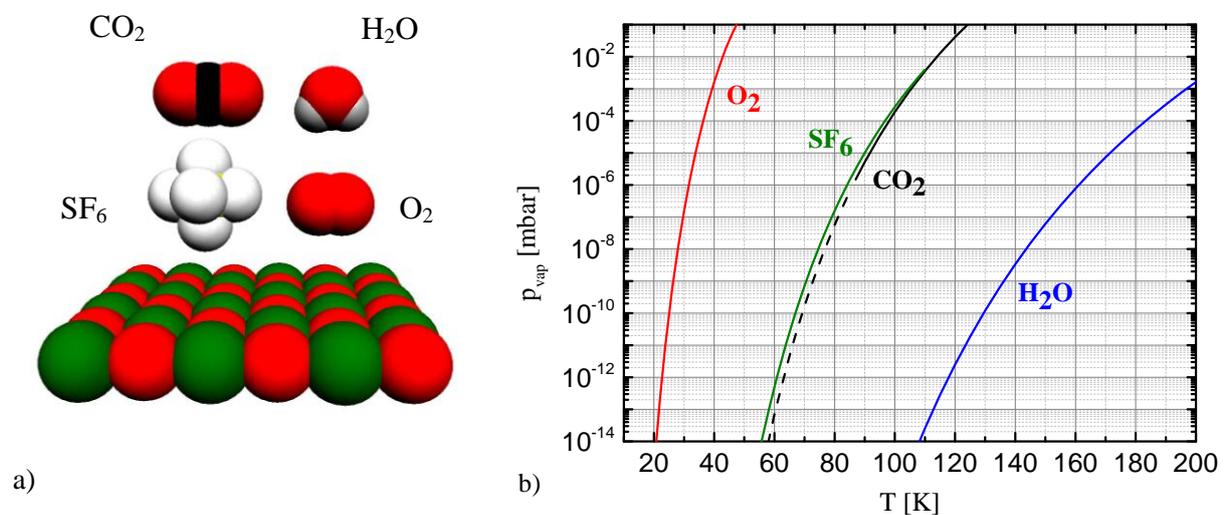


Abb. 2.7 a) Die verschiedenen Adsorptivmoleküle CO₂, H₂O, SF₆ und O₂ im maßstabgerechten Vergleich mit der NaCl(100)-Oberfläche. b) Die Sublimationsdruckkurven von O₂ [Ver91, S. 222], SF₆ [Gud09], CO₂ [LaB72] und Wasser [Wag11].

2.3.1 Kohlenstoffdioxid

Als Bestandteil der Luft, Stoffwechselprodukt der Organismen und wichtigstes Treibhausgas ist die Erforschung des Kohlenstoffdioxids (CO₂) von generellem und seiner adsorptiven Eigenschaften von besonderem Interesse. Das dreiatomige, lineare Molekül besitzt den Symmetriotyp $D_{\infty h}$ und somit als Symmetrieelemente ein Inversionszentrum im Schwerpunkt, eine ∞ -zählige Drehachse längs der Molekülachse sowie eine zweizählige Drehachse senkrecht dazu.⁸ CO₂ ist also vergleichsweise einfach gebaut und somit aus experimenteller als auch theoretischer Hinsicht von Bedeutung. Das in der Natur am häufigsten vorkommende Isotopomer ist ¹²C¹⁶O₂. Der Tripelpunkt der Verbindung liegt bei 5,11 bar und 216,8 K [Atk90, S. 151], flüssiges CO₂ kann daher erst oberhalb dieses Druckes auftreten.

⁸ In dieser Arbeit werden die Symmetriesymbole nach SCHOENFLIES verwendet.

Tab. 2.3 Wesentliche Eigenschaften der in der Arbeit verwendeten Adsorptive. – Bei den Feldern mit Strich konnten keine Literaturwerte gefunden werden. Für D₂O wurden in der Arbeit dann falls notwendig die H₂O-Werte angenommen.

	CO ₂	H ₂ O	D ₂ O	SF ₆	O ₂
Symmetriegruppe	D _{∞h}	C _{2v}	C _{2v}	O _h	D _{∞h}
Masse [u]	44	18	20	146	32
Bindungslänge [Å]	1,16 [Gme70]	0,957 [Thi87]	0,9575 [Gme64]	1,56 [Gme63a]	1,21 [Rie04]
Bindungsenergie [kJ/mol]	532,5 [Gme70]	498 [Thi87]	-	355 [Gme63a]	489,8 [Gme58]
van-der-Waals-Radius <i>r</i> [Å]	1,62 [Atk90] ⁹	1,45 [Thi87]	1,45 [Thi87]	2,49 [Gme63a]	1,46; 1,49; 1,87 [Bet90,S.79]
Siedetemperatur bei Standarddruck [°C]	Nicht existent.	100	101,4 [Gme64]	-68 [Gme63a]	-182,97 [Gme58]
perman. Dipolmoment in Gasphase [10 ⁻³⁰ Cm]	0	6,10 [Thie87]	6,24±0,07 [Gme64]	0	0
Quadrupolmoment [10 ⁻²⁶ esu·cm ²]	-4,3 ± 0,3 [Gme70]	-5,801 [Gme63b]	-	0 [Gme63a]	11,2 [Gme58]
Polarisierbarkeit [Å ³]	2,635 [Gme70]	1,44 [Thi87]	-	-	1,60 [Gme58]
Gitterkonstante <i>a</i> des Molekülkristalls [Å] bei		<i>Da die Molekülkristalle in diesen Fällen nicht einfach ein kubisches Gitter aufweisen, wird hier auf die Wiedergabe von Gitterkonstanten verzichtet.</i>			
30 K	5,544				
60 K	5,557				
90 K	5,578				
Relativionisierungswahrscheinlichkeit C _{rel} bezogen auf N ₂ [Var01]	1,4	1	1	2,3	1

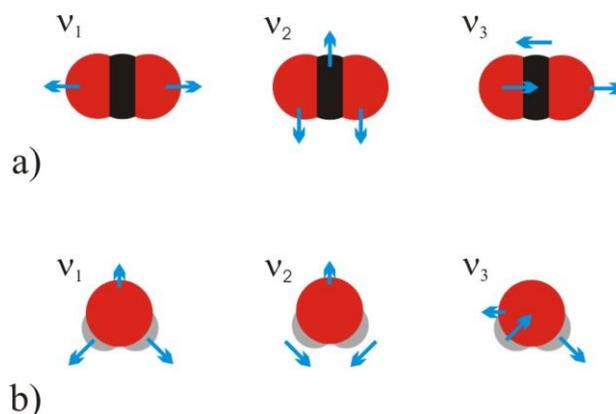


Abb. 2.8 a) Schwingungsmoden von CO₂, b) Schwingungsmoden von Wasser.

⁹ Der van-der-Waals-Radius *r* wurde aus dem in [Atk90, S. 34] gegebenen van-der-Waals-Parameter *b* nach $r = (3b/16\pi N_A)^{1/3}$ berechnet.

Tab. 2.4 Einige spektroskopische Eigenschaften von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (I ist die Intensität). Die Werte sind einer Zusammenstellung in der Arbeit von KÜHNEMUTH entnommen [Küh92].

Schwingungsmodus von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$\nu_{\text{gas}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{gas}} /$ 10^3 cm/mol	$\nu_{\text{fest}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{fest}} /$ 10^3 cm/mol	$I_{\text{fest}} / I_{\text{gas}}$
ν_1 (IR-inaktiv)	1285,4	0	1277	0	-
ν_2	667,4	5400	654,9	7700	1,43
ν_3	2349,1	66500	2344,8	45900	0,69

Das freie CO_2 -Molekül besitzt vier Normalschwingungen (siehe Abb. 2.8), von denen drei IR-aktiv sind. Die symmetrische Streckschwingung ν_1 ist IR-inaktiv, die Biegeschwingung ν_2 ist zweifach entartet. Die intensivere der beiden IR-aktiven Schwingungsmoden ist die asymmetrische Streckschwingung ν_3 , weshalb diese bei der Auswertung der hier vorgenommenen Experimente häufig größere praktische Bedeutung hat. Einige spektroskopische Eigenschaften von gasförmigem und festem $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ sind in Tab. 2.4 zusammengestellt. Ein Gasphasenspektrum findet sich beispielsweise bei GOTTWALD und WACHTER [Got97, S. 25].

Die Sublimationsdruckkurve zwischen gasförmiger und fester Phase von CO_2 wird durch den Ausdruck

$$\lg\left(\frac{p}{p^0}\right) = -0,0039 \cdot \{T\} + 0,87 \cdot \lg\{T\} - \frac{1408}{\{T\}} + 9,005 \quad (2.15)$$

angenähert [LaB72], was beispielsweise bei 70 K Substrattemperatur einem Druck von $1,7 \cdot 10^{-10}$ mbar entspricht (siehe auch Abb. 2.7).

Der CO_2 -Festkörper ist ein reiner Molekülkristall, der in einer kubischen Struktur mit der Raumgruppe T_h^6 kristallisiert. Das Gitter des Molekülkristalls ist in Abb. 2.9 a) dargestellt. Dies ist die einzige kristalline Modifikation bei moderatem Druck. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante $a(T)$ in Å kann nach [Gme70] im Bereich von 20 bis 114 K durch das Polynom

$$a(T) = 5,540 + 4,679 \cdot 10^{-6} \{T^2\} \quad (2.16)$$

angenähert werden. Einige Werte bei ausgewählten Temperaturen sind in Tab. 2.3 angegeben.

CO_2 auf dem Substrat $\text{NaCl}(100)$ gehört zu den bestuntersuchten Physisorptionssystemen überhaupt. Daher besitzt CO_2 bei Experimenten an NaCl eine große Bedeutung als Referenzadsorptiv. In Abhängigkeit von Substrattemperatur und Gasdruck bildet es unterschiedliche Phasen auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche aus: eine Gittergasphase, die Monolage und Multischichten, von denen einige Forscher annehmen, dass sie identisch mit dem CO_2 -Festkörper sind [Hus98]. Das IR-Spektrum der Monolage ist dominiert durch das Dublett der ν_3 -Absorption bei 2339 und 2349 cm^{-1} , wie in Abb. 2.9 b) dargestellt. Durch die Fülle vorliegender Vergleichsdaten können die Halbwertsbreiten der Banden als Maß für die Oberflächengüte einer $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche angesehen werden.

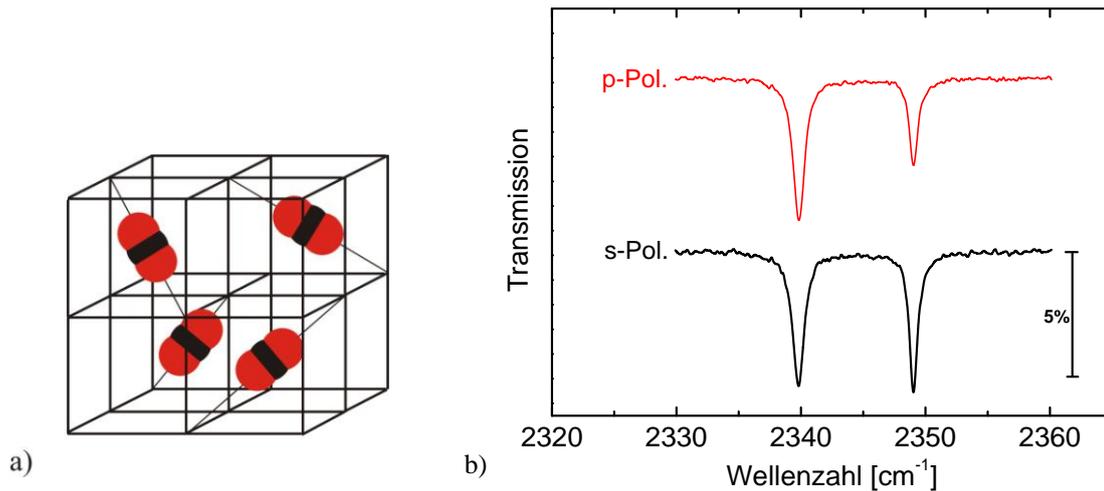


Abb. 2.9 a) Molekülkristall von CO_2 , b) Monolagenspektrum von CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ bei einer Substrattemperatur von 80 K und $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar.

2.3.2 Wasser

Wasser spielt in der Hydrosphäre, Atmosphäre und Biosphäre gleichermaßen eine überragende Rolle. So bedeckt es in Form der Ozeane 71% der Erdoberfläche [Hol07, S. 525] und in seinen verschiedenen Aggregatzuständen ist es an fast allen Wetter- und Klimavorgängen maßgeblich beteiligt. Auf seine Wichtigkeit für alle Erscheinungsformen des irdischen Lebens soll hier nicht eingegangen werden. Wegen seiner Allgegenwart ist das Wasser schließlich auch für die gesamte vom Menschen geschaffene Infrastruktur (Technosphäre) von hoher Bedeutung.

Das dreiatomige, gewinkelte Molekül mit einem Bindungswinkel von $104,5^\circ$ besitzt als Symmetrieelemente zwei senkrecht zueinander stehende Symmetrieebenen, deren Schnittgerade eine zweizählige Rotationsachse darstellt. Der Symmetrietyp ist C_{2v} . Mit den drei Isotopen des Wasserstoffs (^1H , $^2\text{H} = \text{D}$, $^3\text{H} = \text{T}$, letzteres ist instabil) und den sechs Isotopen des Sauerstoffs (^{16}O , ^{17}O und ^{18}O sind stabil; ^{14}O , ^{15}O und ^{19}O sind instabil) sind insgesamt 36 Isotopomere des Wassers denkbar. Auf Grund der Verfügbarkeit sind häufig jedoch lediglich zwei davon relevant. In natürlichem Wasser kommen nur die stabilen Isotopomere vor, im Wesentlichen sind das H_2^{16}O ($> 99,7$ Mol.-%), H_2^{18}O ($\sim 0,2$ Mol.-%), HD^{16}O ($\sim 0,028$ Mol.-%) und D_2^{16}O ($\sim 0,014$ Mol.-%) [Gme64]. Dem H_2^{16}O , dem so genannten „leichten Wasser“, kommt wegen seines großen Anteils die höchste Bedeutung zu. Im Folgenden wird es der Einfachheit halber als H_2O bezeichnet. Von den „schweren Wässern“ ist das D_2^{16}O – im Folgenden als D_2O bezeichnet – praktisch am wichtigsten, obwohl es die kleinste Häufigkeit aufweist. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften weichen am stärksten vom leichten Wasser ab und es lässt sich daher in Trennverfahren (z.B. stufenweise Elektrolyse [Hol07, S. 533]) am einfachsten isolieren. Bei H_2^{18}O ist das deutlich schwieriger. HD^{16}O ist in flüssiger Phase nicht beständig und kann in dieser Form also nicht aufbewahrt werden. Es geht in ein H_2O - HDO - D_2O -Gemisch über. Aus den genannten Gründen wird nachfolgend nur von H_2O und D_2O die Rede sein.

Das freie Wassermolekül besitzt drei Normalschwingungen (siehe Abb. 2.8): die symmetrische Streckschwingung ν_1 , die Biegeschwingung ν_2 und die asymmetrische Streckschwingung ν_3 . Alle drei sind IR-aktiv. Ein IR-Spektrum von in der Erdatmosphäre vorkommendem Wasser findet sich beispielsweise bei BANWELL und MCCASH [Ban99, S. 120]. Einige für die Arbeit relevante spektroskopische Eigenschaften von H_2O und D_2O sind in Tab. 2.5 gegenübergestellt.

Tab. 2.5 Einige spektroskopische Eigenschaften von H_2O und D_2O .

Schwingungsmoden von Wasser	$\nu_{\text{gas}}(\text{H}_2\text{O}) / \text{cm}^{-1}$ [Thi87]	$\nu_{\text{gas}}(\text{D}_2\text{O}) / \text{cm}^{-1}$ [Gme64]	$\nu_{\text{fest}}(\text{H}_2\text{O}) / \text{cm}^{-1}$ [Häs92]	$\nu_{\text{fest}}(\text{D}_2\text{O}) / \text{cm}^{-1}$ [Häs92]
ν_1	3657	2671,46	3400	2520
ν_2	1595	1178,33	1620	1210
ν_3	3756	2788,05	3220	2432

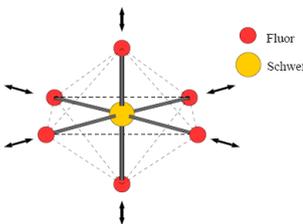
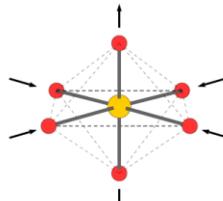
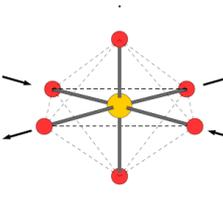
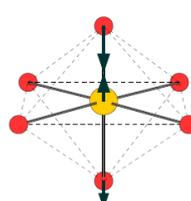
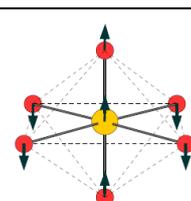
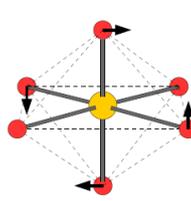
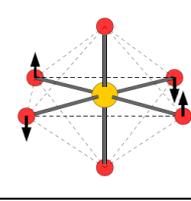
In gasförmiger Phase kann Wasser nicht nur als Monomer auftreten, sondern es wurden bei tieferen Temperaturen Cluster bis hinauf zu Dekameren beobachtet. Es sind zahlreiche Festkörperphasen von Wasser bekannt, von denen die meisten jedoch Hochdruckmodifikationen sind. „Normaleis“ [Hol07, S. 529] weist eine hexagonale Kristallstruktur auf und wird häufig mit I_h bezeichnet. Hier ist jedes O-Atom tetraedrisch von vier anderen O-Atomen umgeben ($d(\text{O}-\text{O}) = 2,765 \text{ \AA}$). Die H-Atome befinden sich ungeordnet dazwischen.

2.3.3 Schwefelhexafluorid

Schwefelhexafluorid (SF_6) ist ein rein anthropogener Stoff, es sind keine natürlichen Quellen bekannt [Sol04]. Es ist ein farb- und geruchloses, nicht entzündbares Gas. Es ist ungiftig, wasserunlöslich und etwa fünfmal schwerer als Luft [Hol07, S. 566]. Interessant für aktuelle Diskussionen ist außerdem, dass SF_6 das spezifisch wirksamste Treibhausgas ist. Es besitzt ein GWP (engl. *global warming potential*) von 22 200 und eine Verweilzeit in der Atmosphäre von 3 200 Jahren [Rie04, S. 364].¹⁰

¹⁰ Der GWP-Wert ist ein Relativwert, der angibt, wie treibhauswirksam ein bestimmtes Gas ist. Als Referenz dient CO_2 , dem der Wert 1 zugeordnet worden ist [Gra94, S. 417]. Hat man dieselbe Masse an SF_6 im Vergleich zu CO_2 , so trägt SF_6 22 200mal stärker zum Treibhauseffekt bei.

Tab. 2.6 Schwingungsmoden von SF₆ und zugehörige Wellenzahlen nach HERZBERG [Her91, S. 4]. Für die IR-Experimente sind die IR-aktiven Moden ν_3 und ν_4 von Belang.

Schwingungsmode (Entartungsgrad)	Darstellung	Wellenzahl in der Gasphase [cm ⁻¹]
ν_1 (1)		774,5 (Raman-aktiv, sehr stark)
ν_{2a} (1)		642,3 (Raman-aktiv, schwach)
ν_{2b} (1)		642,3 (Raman-aktiv, schwach)
ν_3 (3)		948,1 Infrarot-aktiv, sehr stark
ν_4 (3)		615 Infrarot-aktiv, sehr stark
ν_5 (3)		525 (Raman-aktiv, schwach)
ν_6 (3)		351 (Raman-aktiv, sehr schwach)

SF₆ bildet hochsymmetrische Moleküle, bei dem die sechs Fluoratome das Schwefelatom oktaedrisch umgeben (siehe Abb. 2.7 a). Durch diese Anordnung sind die sechs S-F-Bindungen nach außen sterisch abgeschirmt, was zusammen mit der vergleichsweise hohen Bindungsenergie von 317 kJ/mol [Huh93] eine starke Reaktionsträgheit des Stoffs bewirkt. Die Reaktionsträgheit und die sehr guten thermischen und elektrischen Isolatoreigenschaften haben zu breiten technischen Anwendungen von SF₆ geführt. So wird es beispielsweise zur Wärme- und Geräuschkämmung, als Schutzgas über Metallschmelzen, Löschmittel und Dielektrikum in Hochspannungsanlagen eingesetzt [Hol07, S. 566]. Durch die technische Nutzung ist die SF₆-Konzentration in der Atmosphäre seit den 1960er Jahren um zwei Größenordnungen gestiegen, was aber noch immer keinen nennenswerten Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt bedeutet [Rie04, S. 364]. Flüssiges SF₆ kann nur bei Drücken oberhalb von 2,26 bar existieren. Bei Normdruck sublimiert SF₆ unterhalb von 222,4 K in einen Festkörper mit kubisch-raumzentriertem Kristallgitter, welches unterhalb von 96 K [Pow87] bzw. 94 K [Ray82] in eine trikline Struktur übergeht. Die in Abb. 2.7 b) gezeigte Sublimationsdruckkurve wurde aus den Werten in Arbeiten mehrerer Gruppen durch GUDER und WAGNER extrapoliert [Gud09] und ist analytisch durch den Ausdruck

$$\ln\left(\frac{p_{sub}}{0,231429 \cdot 10^6 \text{ Pa}}\right) = -11,6942141 \cdot \left[\left(\frac{T}{223,555 \text{ K}}\right)^{-1,07} - 1\right] \quad (2.17)$$

gegeben.

Zur Untersuchung von adsorbiertem SF₆ eignen sich LEED als auch IR-Spektroskopie. Zum einen ist das Molekül ein vergleichsweise starker Elektronenstreuer. Zum anderen sind die ν₃- und die ν₄-Schwingungsmoden IR-aktiv. Beide sind dreifach entartet. Alle Schwingungsmoden sind in Tab. 2.6 mit den zugehörigen Wellenzahlen dargestellt.

2.3.4 Sauerstoff

Sauerstoff ist das auf der Erde weitestverbreitete Element, wenn alle Verbindungen berücksichtigt werden, in denen er vorkommt [Hol07, S. 498]. Er spielt in der Lithosphäre, Hydrosphäre als auch Biosphäre gleichermaßen eine herausragende Rolle als Verbindungselement. Außerdem kommt er auch molekular in der Atmosphäre vor. In seiner bedeutendsten Modifikation als Disauerstoff (O₂) macht er ca. 21 Volumenprozent der Luft aus, während die Modifikation Ozon (O₃) nur im ppm-Bereich in der Luft vorkommt. Alle weiteren Ausführungen beschränken sich auf den in dieser Arbeit verwendeten Disauerstoff, der häufig auch einfach als **molekularer Sauerstoff** bezeichnet wird.

Molekularer Sauerstoff besteht in der Gasphase aus zweiatomigen, homonuklearen Molekülen (siehe Abb. 2.7 a) mit einer Bindungslänge von 1,21 Å [Rie04, S. 101], die durch eine kovalente Doppelbindung zusammen gehalten werden. Auf Grund der Molekülgeometrie weist O₂ kein permanentes Dipolmoment auf. Infrarotspektroskopie als Untersuchungsmethode scheidet damit im Wesentlichen aus (siehe Unterkapitel 3.3). O₂ besitzt einen von

null verschiedenen Gesamtspin und ist somit paramagnetisch. Das höchste besetzte Orbital ist das zweifach entartete $2p\pi^*$ -Orbital. Je ein Elektron besetzt $2p\pi_x^*$ und $2p\pi_y^*$. Da diese beiden Elektronen nach der Hundschen Regel parallele Spins haben müssen, resultiert der von null verschiedene Gesamtspin. Soll diese in der Regel auftretende Elektronenkonfiguration des Sauerstoffs herausgestellt werden, spricht man von Triplett-Sauerstoff. Der Triplett-Sauerstoff kann zum aggressiven Singulett-Sauerstoff angeregt werden, bei dem die beiden benannten Elektronenspins antiparallel sind. Der nur kurzlebige Singulett-Sauerstoff ist diamagnetisch. Die Sublimationsdrücke des Sauerstoffs liegen deutlich höher als bei den anderen eingesetzten Adsorptiven. Die Sublimationsdruckkurve ist in Abb. 2.10 grafisch dargestellt [Ver91, S. 222]. Es sind drei unterschiedliche Modifikationen des O_2 -Festkörpers bekannt, von denen die Bereiche der monoklinen α - und der rhomboedrischen β -Phase, die oberhalb von 23,88 K auftritt, in der Kurve bei entsprechenden Bedingungen mit angedeutet sind. Die γ -Phase braucht hier nicht betrachtet zu werden, da die für ihre Präparation notwendigen Drücke für die gewählte Experimentieranordnung zu hoch sind (siehe Unterkapitel 3.1). Gute Darstellungen der Gitterstrukturen der einzelnen Festkörperphasen finden sich in einer Arbeit von ERENBURG et al. [Ere11].

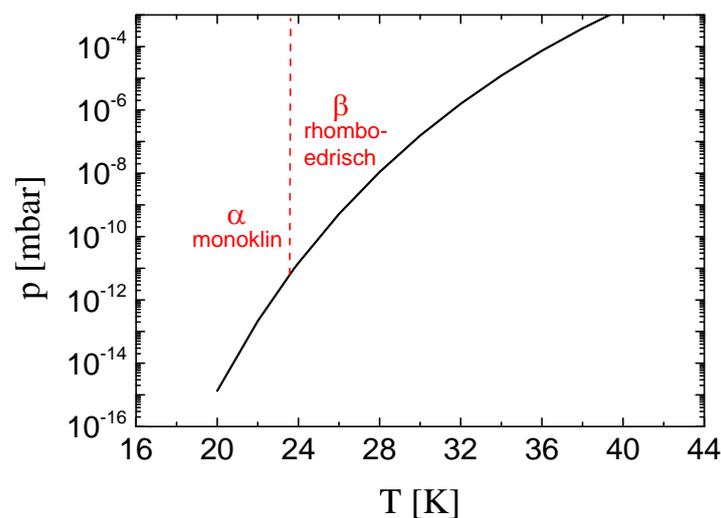


Abb. 2.10 Die Sublimationsdruckkurve von O_2 nach VERKIN [Ver91, S. 222].

3 Experimenteller Aufbau und experimentelle Methoden

Die experimentelle Untersuchung reiner und/oder adsorbatbedeckter Oberflächen von Isolatoreinkristallen erfordert einen hohen apparativen Aufwand. Zur Ausschaltung aller möglichen Störeinflüsse der umgebenden Atmosphäre müssen die Kristalle unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV, $p_{\text{UHV}} < 10^{-7}$ mbar nach DIN 28400) aufbewahrt werden. Tatsächlich kann man durch einfache gaskinetische Rechnungen zeigen, dass ein Atom bzw. Ion einer Kristalloberfläche bei niedrigen UHV-Drücken ($\sim 10^{-10}$ mbar) nur etwa einmal am Tag von einem Restgasteilchen getroffen wird. Außer dieser besonderen Anforderung an den Umgebungsdruck muss eine Probe auf kryogene Temperaturen abgekühlt werden können. Diese Umstände machen die experimentelle Arbeit apparativ sehr komplex. Im vorliegenden Kapitel soll zunächst dieser Aspekt des **experimentellen Aufbaus** näher erläutert und anschließend auf die angewendeten Messmethoden **Beugung langsamer Elektronen (LEED)** und **Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS)** eingegangen werden. Neben den Grundprinzipien der Messmethoden werden auch ihre jeweiligen Stärken für die vorliegenden Untersuchungsgegenstände erläutert. Der kombinierte Einsatz beider Methoden kann ein umfassendes Bild der interessierenden Adsorbate liefern.

3.1 Experimenteller Aufbau

Sämtliche der im Rahmen dieser Arbeit realisierten IR- sowie LEED-Experimente wurden am Ultrahochvakuum-Pumpstand GÜNTHER¹¹ durchgeführt. Abb. 3.1 zeigt eine Außenansicht der zylinderförmigen UHV-Kammer mit einigen Anbauten als auch einen schematischen Querschnitt. GÜNTHER besteht aus einem kommerziellen UHV-Rezipienten (Firma PINK), an den u. a. ein multifunktionaler Probenhalter (siehe Abb. 3.2), ein Tieftemperatur-Kaltkopf (LEYBOLD) sowie zwei Gaseinlässe angebaut sind. Die zu untersuchenden Einkristalle wurden ex situ unter Stickstoffatmosphäre mit einem Spaltmesser von Hand gespaltet (Probenabmessungen ca. 20 mm × 20 mm × 5 mm) und das Spaltstück jeweils derart ausgerichtet am Probenhalter angebracht, dass die Spaltrichtung lotrecht war. Danach wurde der Probenhalter unverzüglich in den Rezipienten eingebaut. Dieser wird mittels der Turbomolekularpumpe Turbovac360 (LEYBOLD) evakuiert, die von einer Drehschieberpumpe (EDWARDS) als Vorpumpe unterstützt wird. Nach dem Einbau eines Kristalls und dem Ausheizen der UHV-Kammer wird im Rezipienten in der Regel ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, bei dauerhaftem Betrieb des Kaltkopfes von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht. Auf diese Weise kann ein Einkristallspaltstück ohne messbare Schädigungen problemlos mehrere Monate im Rezipienten aufbewahrt und zahlreiche Experimente daran durchgeführt werden.

Die Druckmessung in der UHV-Kammer erfolgt mittels eines Bayard-Alpert-Ionisationsvakuummeters von VARIAN, das über den Multi-Gauge Controller L8350301 gesteuert wird [Var01]. Das Kalibriergas ist Stickstoff. Für andere Gase als Stickstoff werden

¹¹ Dieses Akronym steht nach F. TRAEGER für Gerätschaft zum Überstruktur-Nachweis in Tieftemperatur-experimenten mittels Hochauflösender Elektronen-Rückstreuung.

die Druckwerte mit den jeweiligen Relativionisierungswahrscheinlichkeiten C_{rel} bezogen auf Stickstoff korrigiert (siehe Tab. 2.3). Dies erklärt auch die manchmal „krummen“ Druckwerte in den CO_2 - und SF_6 -Experimenten. Zum Schutz vor möglichen Schäden durch Überdruck schaltet sich das Vakuummeterfilament bei Drücken oberhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ Torr ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) automatisch ab. Die Restgaszusammensetzung wird über das Quadrupolmassenspektrometer QMG 112 (BALZERS¹²) kontrolliert [Bal86]. Alle in der Arbeit gezeigten Massenspektren wurden mit diesem Massenspektrometer aufgenommen.

Die Kristalltemperaturmessung wird über den Temperaturregler 330 von LAKESHORE realisiert [Lak94]. Als Sensor dient eine Siliziumdiode, die am Probenhalter aus OFHC-Kupfer angebracht ist. Die Diode kann in einem Temperaturbereich von 1,4 bis 475 K operieren. Die angegebene Obergrenze ist beim Ausheizen der Apparatur zu beachten. Die Messgenauigkeit der Diode beträgt $\pm 0,1$ K.

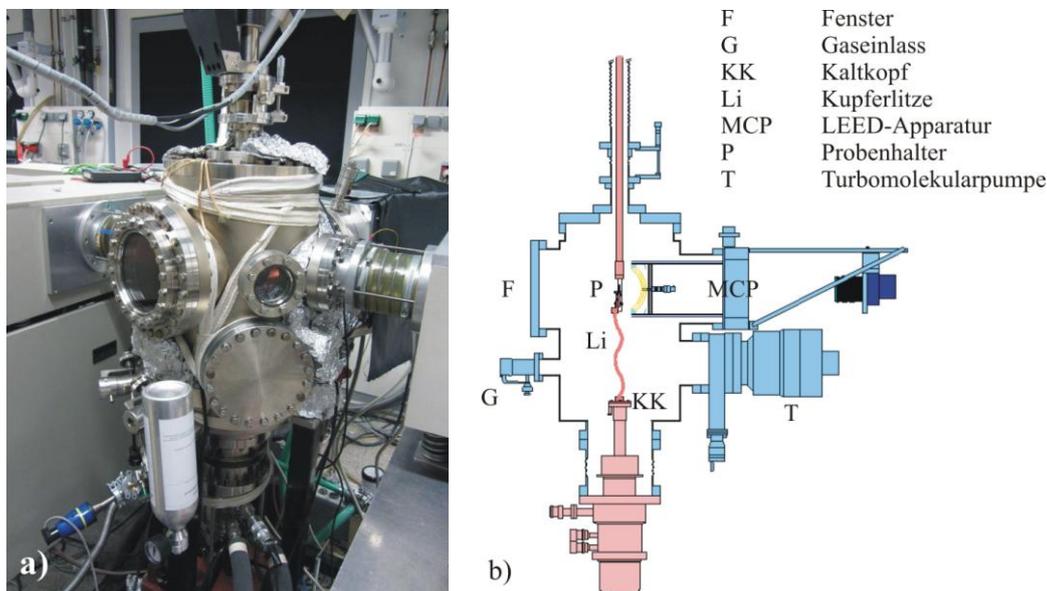


Abb. 3.1 a) Außenansicht der UHV-Kammer GÜNTHER, b) schematischer Querschnitt.

Probenhalter

Der Probenhalter wurde im Arbeitskreis WEIß von HENNING und VOGT [Vog01b] entwickelt (siehe Abb. 3.2). Er besteht im Wesentlichen aus einem aus mehreren Teilen zusammengesetzten rechteckigen Edelstahlrahmen (1), der mit Hilfe von vier gespitzten M3-Schrauben (2) den eigentlichen Probenhalter aus OFHC-Kupfer¹³ (thermische Leitfähigkeit $\lambda_{\text{Cu}} \approx 400 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ bei 273 K [Ash01, S. 26]) hält. Auf diesem Kupferblock wird die präparierte Einkristallprobe (3) auf einer ausgesägten Stufe platziert und mittels eines Klemmmechanismus (4) befestigt. Weiterhin sind an diesem Kupferblock eine Probenheizung sowie

¹² Die Abteilung zur Messtechnik der Firma BALZERS ist mittlerweile in der Firma INFICON aufgegangen (Stand: Juni 2012).

¹³ oxygen-free high thermal conductivity-Kupfer.

eine Siliziumdiode von LAKESHORE (5) zur Temperaturmessung angebracht. Die Probenheizung ist ein kleinerer Kupferblock (6) mit einer zylinderförmigen Längsbohrung, durch die eine mit Macore-Keramik ummantelte Wendel aus Wolframdraht geführt ist. Die Enden des Heizdrahtes werden mit den elektrischen Zuführungen (7) kontaktiert. Über eine Kupferlitze ist der Probenhalter mit dem Tieftemperatur-Kaltkopf verbunden. Dazu ist an ein Ende der Litze ein weiterer Kupferblock geschraubt, der ebenfalls am eigentlichen Probenhalter festgeklemmt wird. Die Litze ist in der Abbildung nicht zu sehen, da diese Nahaufnahmen am ausgebauten Probenhalter gemacht worden sind. Der Probenhalter kann manuell in der Höhe (Genauigkeit 0,5 mm) und im Azimutwinkel (Genauigkeit 1°) verstellt werden.

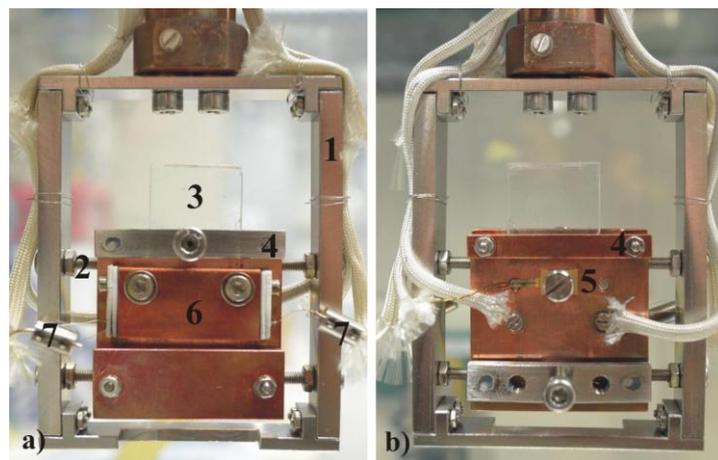


Abb. 3.2 Der von HENNING und VOGT konzipierte Probenhalter mit eingebautem NaCl-Kristall. a) Die in der Regel von der LEED-Apparatur abgewandte Seite mit dem Heizungsblock, b) andere Seite. – Die zu den Zahlen gehörigen Komponenten sind im Text erläutert.

Tieftemperatur-Kaltkopf

Der Tieftemperatur-Kaltkopf RGD 5/100 T von LEYBOLD ist ein zweistufiger Refrigerator, der den GIFFORD-MCMAHON-Kreisprozess realisiert [BS90, S. 820]. Bei Dauerbetrieb wird am Kaltkopf eine Temperatur von ca. 10 K erreicht. Über die Kupferlitze ist er mit dem Probenhalter verbunden und kühlt so den Kristall. Mit dieser Anordnung konnten Kristalltemperaturen bis hinunter zu 20 K erreicht werden.

Gaseinlass

Für Adsorptionsexperimente müssen Gase in die UHV-Kammer eingebracht werden können. GÜNTHER ist dazu mit zwei Ganzmetall-Dosierventilen UDV 040 (BALZERS) ausgestattet, über die die Adsorptive manuell in den Rezipienten eingelassen werden können [Inf12]. Somit ist auch die Durchführung von Koadsorptionsexperimenten mit zwei verschiedenen Gasen möglich. Problematisch an diesem Vorgehen ist bei Adsorptionsexperimenten, dass sich das Gas im Rezipienten auf Raumtemperatur befindet, der Kristall hingegen auf einer

deutlich tieferen. Adsorptiv und Adsorbens sind also nicht im thermischen Gleichgewicht. Diesem Umstand geschuldete Folgerungen werden an den entsprechenden Stellen im Ergebnisteil (Kapitel 5 und 6) erläutert.

Umsetzung der Experimente

Auf Grund der beschriebenen Gestaltung des Probenhalters sind IR-Spektroskopie-Experimente in Transmissionsgeometrie möglich. Für die IR-Experimente wurde GÜNTHER mit dem Michelson-Interferometer IFS 120 HR von BRUKER kombiniert [Bru91]. Gleichzeitig sind jedoch auch LEED-Experimente möglich. Die LEED-Messungen wurden mit einer Microchannelplate-LEED-Apparatur der Firma OMICRON durchgeführt. Der Gesamtaufbau ist in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt. Die Messgeräte werden in den beiden folgenden Unterkapiteln ausführlicher beschrieben.

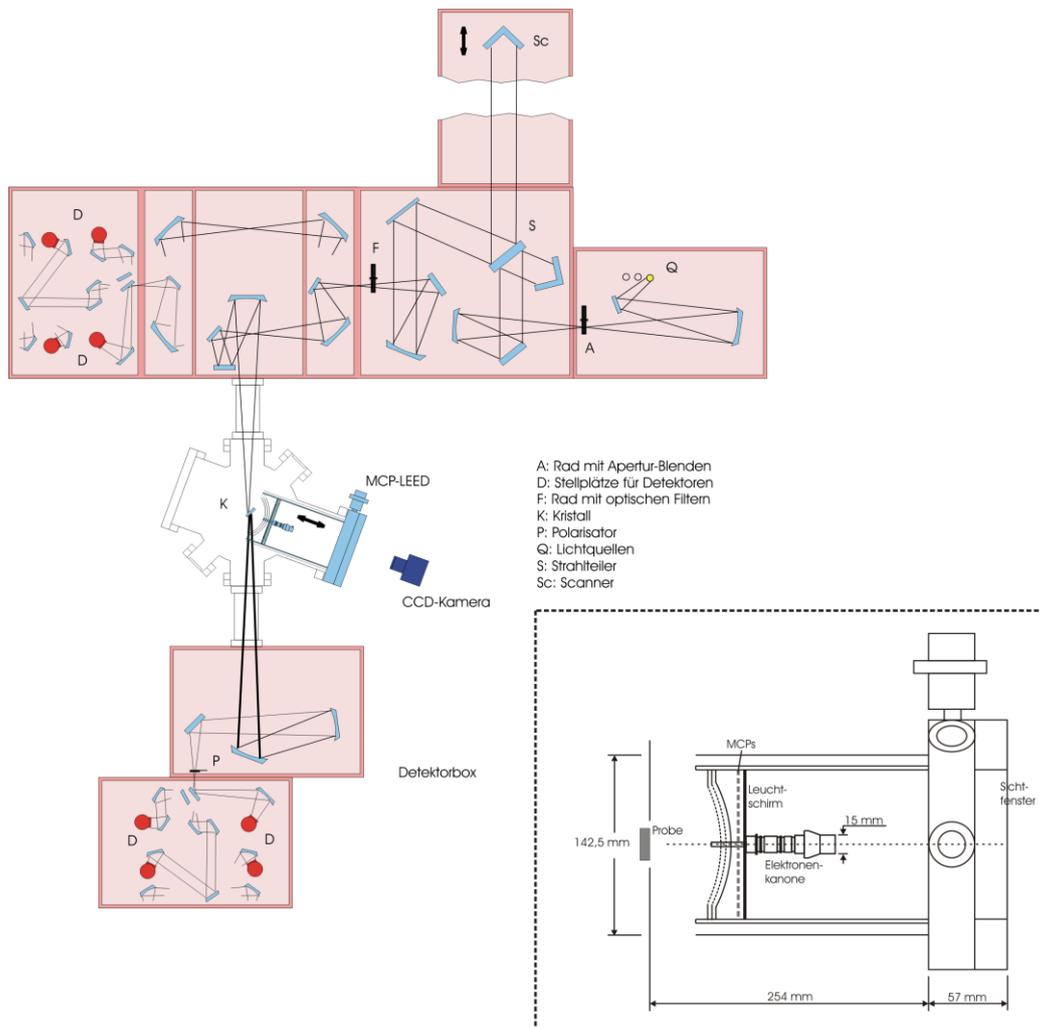


Abb. 3.3 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Experimente. – Der UHV-Pumpstand GÜNTHER ist mit dem Michelson-Interferometer IFS 120 HR und einer MCP-LEED-Apparatur kombiniert. Letztere ist im Ausschnitt rechts unten nach [Omi95] noch einmal vergrößert dargestellt.

3.2 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

3.2.1 Grundprinzip

Bei der Beugung langsamer Elektronen (engl. *low-energy electron diffraction*, LEED) wird mit Hilfe eines monoenergetischen Elektronenstrahls niedriger Energie, der an einer Festkörperoberfläche elastisch gestreut worden ist, eine indirekte Abbildung dieser Oberfläche erzeugt. Bedingung für diese Abbildung vom Orts- in den Impulsraum ist eine langreichweitige Ordnung der Oberflächenteilchen über einen möglichst großen Bereich, d. h. eine einkristalline Probe.

Die Methode nutzt die Welleneigenschaft von Elektronen aus, die erstmalig im Jahr 1924 von DE BROGLIE postuliert [Bro24] und drei Jahre später zuerst von DAVISSON und GERMER experimentell bestätigt worden ist [Dav27]. Ihre Oberflächenempfindlichkeit ist bedingt durch die Verwendung „langsamer“ – also niederenergetischer – Elektronen. In der Regel werden mit diesem Begriff Elektronen mit einer kinetischen Energie E bis ungefähr 500 eV bezeichnet. Mit einer Primärelektronenenergie in diesem Bereich dringen Elektronen bis zu 10 Å in einen Festkörper ein, was in etwa drei Teilchenlagen entspricht. Den ersten experimentellen Nachweis für diese Größenordnung der Eindringtiefe brachte FARNSWORTH [Far36]. In zahlreichen Experimenten wurde gefunden, dass die Eindringtiefe der Elektronen ferner nur von deren Energie, aber kaum vom beschossenen Material abhängt. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Alkalihalogenide zeigen diesbezüglich also dasselbe Verhalten [Bat76] wie beispielsweise Edelmetalle. Die in Abb. 3.4 a) dargestellte Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Elektronenenergie ist daher eine Universalkurve. Außerdem ist für die indirekte Abbildung wichtig, dass die Elektronenwellenlängen λ bis zu einer Energie von ca. 500 eV nach der de-Broglie-Beziehung

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2m_e E}} \quad (3.1)$$

im Ångström-Bereich liegen und damit von der Größenordnung typischer Gitterkonstanten sind (h ... PLANCKsches Wirkungsquantum, m_e ... Ruhmasse des Elektrons).

Für die auf den Einkristall einfallende, monoenergetische Elektronenwelle ψ_{ein} , die mathematisch als ebene Welle

$$\psi_{\text{ein}} = A_0 \cdot \exp(i \mathbf{k}_0 \mathbf{r}) \quad (3.2)$$

mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_0 beschrieben wird, wirken die Oberflächenteilchen als Streuzentren. Der Gang der Elektronenwelle im Kristall kann anhand von Abb. 3.4 b) nachvollzogen werden. Mit gewissen Wahrscheinlichkeiten kann die Welle unterschiedlichsten Streupfaden folgen. Mehrfachstreuprozesse sind bei der Wechselwirkung zwischen Elektronenwelle und Oberfläche wesentlich. Aus diesem Grund ist eine adäquate theoretische Beschreibung eines LEED-Experiments mittels der **kinematischen Streutheorie** nicht möglich. Diese geht von

genau einem Stoß zwischen Elektronenwelle und Oberfläche aus, der zudem ideal elastisch erfolgt. Nur mit der **dynamischen Streutheorie**, die Mehrfachstreuprozesse eines einfallenden Elektrons berücksichtigt, ist eine befriedigende Behandlung des Problems möglich.¹⁴ Die elastisch rückgestreuten Elektronen interferieren und erzeugen nach dem Verlassen des Kristalls die für die jeweilige Oberfläche charakteristischen Beugungsreflexe, die dann noch geeignet detektiert werden müssen. Die Detektion erfolgt z. B. mit Hilfe eines Leuchtschirms. Von der Gesamtheit der rückgestreuten Elektronen ist jedoch nur ein kleiner Teil elastisch, der überwiegende Teil hingegen inelastisch gestreut worden. LAGALLY und MARTIN geben in einer Arbeit die Energieverteilung der Sekundärelektronen an, die von einem Primärelektronenstrahl der Energie E_P ausgelöst worden sind [Lag83]. Die Verteilung ist in Abb. 3.4 c) wiedergegeben.

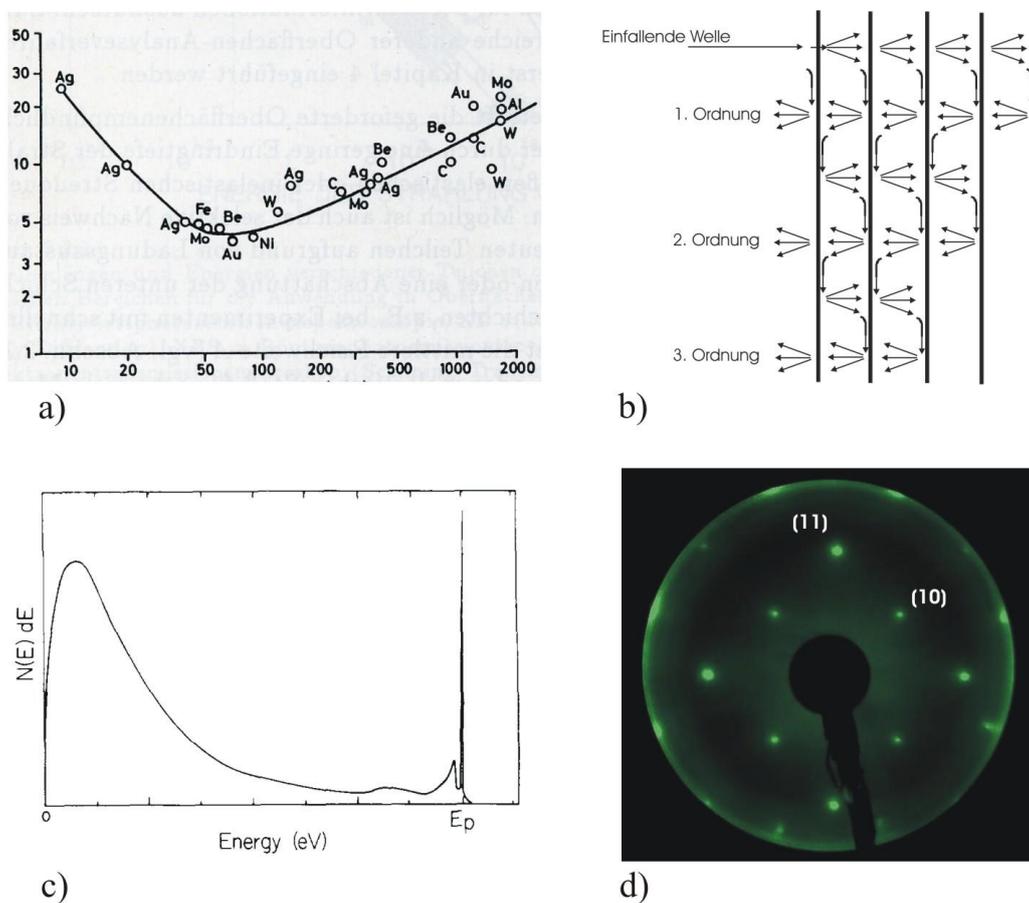


Abb. 3.4 Grundaspekte von LEED: a) Universalkurve nach HENZLER und GÖPEL [Hen94, S. 100], b) mögliche Streupfade eines auf den Kristall einfallenden Elektrons, c) Energieverteilung der mit einer Energie E_P ausgelösten Sekundärelektronen nach LAGALLY und MARTIN [Lag83], d) Beugungsbild einer NaCl(100)-Oberfläche bei 150 K Kristalltemperatur und einer Primärelektronenenergie von 114 eV. (10)- und (11)-Reflex sind gekennzeichnet.¹⁵

¹⁴ Allerdings gab es Versuche, die kinematische Theorie zu korrigieren [Lan65] oder den Einfluss der Mehrfachstreuprozesse durch Mittelung aus den experimentellen Daten zu eliminieren.

¹⁵ Das Beugungsbild wurde für Darstellungszwecke nachträglich mit einem Bildbearbeitungsprogramm eingefärbt. Die experimentellen Rohdaten sind jedoch Schwarzweißbilder.

Es gilt schließlich, diese inelastisch gestreuten Elektronen in geeigneter Weise auszusondern, damit sie den Leuchtschirm nicht erreichen. Dies kann jedoch nicht vollständig realisiert werden. In Abb. 3.4 d) ist beispielhaft ein Beugungsbild einer NaCl(100)-Oberfläche bei 150 K und einer Primärelektronenenergie von 114 eV dargestellt. Der in der Regel sphärische Leuchtschirm liefert die gezeigte kreisförmige Draufsicht. Zweckmäßigerweise ist er transparent, damit das Beugungsbild auch von der probenabgewandten Seite sichtbar ist. Einen gewissen Nachteil stellt die Tatsache dar, dass die Elektronenkanone stets einen Teil des Beugungsbildes verdeckt. Die intensitätsstarken grünlichen Leuchtflecke sind die Beugungsreflexe. Der übrige Teil des Leuchtschirms ist nicht zur Gänze schwarz, sondern weist ebenfalls eine – wenn auch sehr geringe – Intensität auf. Dieser stets vorhandene Untergrund wird durch die inelastisch gestreuten Elektronen verursacht. Seine Intensität muss bei der quantitativen Auswertung der Beugungsbilder berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 3.2.3).

Mathematisch ist ein idealer Beugungsreflex, d. h. ein Signal mit idealer Messapparatur an ideal periodischer Oberfläche gemessen, durch zwei Größen eindeutig gekennzeichnet: seine geometrische Lage im Impulsraum, die durch den Streuvektor \mathbf{K} mit

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad (3.3)$$

beschrieben wird, und die zugehörige Intensität $I(\mathbf{K})$. \mathbf{k} ist der Wellenvektor der gestreuten Welle. Die Intensität ist das Betragsquadrat der aufsummierten, rückgestreuten Elektronenwellen [Hen94, S. 127], die in großer Entfernung wiederum als ebene Wellen

$$\psi_i = B_0 \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{g}_i) \quad (3.4)$$

behandelt werden können. Somit ergibt sich

$$I = \left| \sum_i \psi_i \right|^2 = \left| \sum_{j=1}^J \psi_{0j} \right|^2 \cdot \left| \sum_{i=1}^N \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{g}_i) \right|^2 = |F|^2 \cdot |G|^2 \quad (3.5)$$

Der zweite Index j muss eingeführt werden, um das unterschiedliche Streuverhalten verschiedener Atom- bzw. Ionenspezies zu berücksichtigen. Das Betragsquadrat der aufsummierten, rückgestreuten Elektronenwellen kann dann als Produkt zweier Betragsquadrate geschrieben werden, von denen der erste von der Basis bestimmt wird (= Strukturfaktor) und der zweite vom Gitter (= Gitterfaktor), also von der periodischen Wiederkehr immer gleicher „Gitterbausteine“. Der Strukturfaktor $|F|^2$ ist wesentlich für den numerischen Wert der Intensität eines Reflexes, der Gitterfaktor $|G|^2$ für dessen geometrische Lage und seine Schärfe. Letzterer lässt sich außerdem mathematisch einfacher auswerten

$$|G|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} \mathbf{M} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} \mathbf{N} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2\right)} \quad (3.6)$$

M und N stellen die Maximalwerte für m und n aus Gl. (2.1) dar. Je größer diese Maximalwerte sind, desto schärfer ist der Reflex. Bei einer perfekten Oberfläche wären die Reflexe also unendlich scharf. Die geometrische Lage der Reflexe wird durch die zweidimensionalen Laue-Bedingungen bestimmt, die sich aus den beiden Faktoren im Nenner von Gl. (3.6) ergeben

$$a_1^* \cdot a_1 = 2\pi h \quad \text{und} \quad a_2^* \cdot a_2 = 2\pi k \quad \text{mit} \quad h, k \in \mathbb{Z} \quad (3.7)$$

Die mit * gekennzeichneten Vektoren sind die reziproken Basisvektoren, die zu den realen Basisvektoren in den Beziehungen

$$a_1^* = \frac{2\pi}{a_{1x}a_{2y} - a_{2x}a_{1y}} \begin{pmatrix} a_{2y} \\ -a_{2x} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad a_2^* = \frac{2\pi}{a_{1x}a_{2y} - a_{2x}a_{1y}} \begin{pmatrix} -a_{1y} \\ a_{1x} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

stehen. Der Betrag der reziproken Vektoren ist abhängig von der Energie der einfallenden Elektronen. Mit ihnen lässt sich analog zu Gl. (2.1) das reziproke Gitter nach der Gleichung

$$\mathbf{g}^* = h \mathbf{a}_1^* + k \mathbf{a}_2^* \quad \text{mit} \quad h, k \in \mathbb{Z} \quad (3.9)$$

aufbauen.

Im realen Experiment sind weder Oberfläche noch LEED-Messapparatur ideal. Abweichungen von der Idealisierung bewirken eine Reflexverbreiterung. Gemessene Beugungsreflexe sind also nicht unendlich scharf, sondern weisen eine endliche Halbwertsbreite FWHM (engl. *full width at half maximum*) auf. In Abb. 3.5 sind die Profile des (10)- und des (11)-Reflexes aus Abb. 3.4 d) dargestellt und die Halbwertsbreiten markiert. Man kann die Verbreiterungen nun dadurch verursacht auffassen, dass die Oberfläche nur begrenzte Bereiche mit perfekter Periodizität aufweist, die Apparatur jedoch gleichzeitig ideal ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Oberfläche als perfekt periodisch, aber nur einen begrenzten Teil des Primärelektronenstrahls als kohärent anzusehen. Beide Ansätze führen auf die äquivalenten Begriffe **Transferweite** t_w bzw. **Kohärenzbreite** der LEED-Apparatur, die wichtige Parameter für die Auswertung von Beugungsbildern sind. Die Transferweite ist energieabhängig und kann nach

$$\frac{FWHM}{a^*} = \frac{a}{t_w} \quad (3.10)$$

aus aufgenommenen Beugungsbildern abgeschätzt werden [Ert85, S. 234]. a^* ist der Abstand zweier benachbarter Reflexe und a die zugehörige Gitterkonstante im realen Raum. Für die in dieser Arbeit verwendete LEED-Apparatur wurde die Transferweite experimentell bestimmt (siehe Abschnitt 3.2.3).

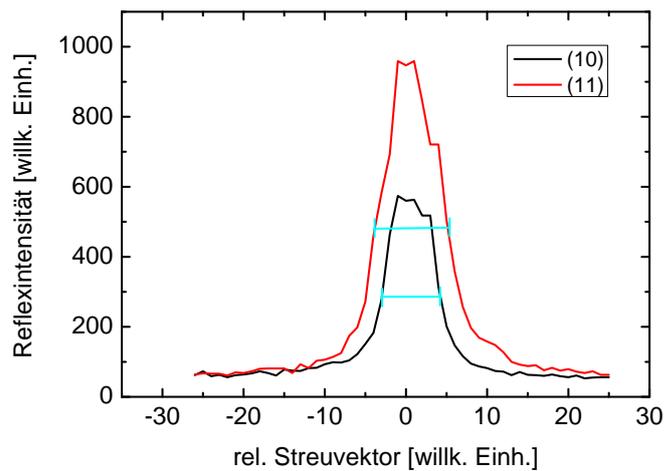


Abb. 3.5 Aus Abb. 3.4 d) ermittelte Reflexprofile.

3.2.2 LEED im Einsatz zur Erforschung von reinen Oberflächen und Adsorbaten

Auf Grund der eingangs des letzten Abschnitts dargelegten Betrachtungen ist die Beugung langsamer Elektronen eine geeignete Methode, um Strukturinformationen über eine periodische Teilchenanordnung zu gewinnen. Es kann sich dabei um eine reine oder adsorbatbedeckte Oberfläche handeln. Für Isolatorsubstrate bestand anfangs das Problem der elektrischen Aufladung durch den Beschuss mit Elektronen, das jedoch inzwischen apparativ gelöst ist (siehe Abschnitt 3.2.3). Somit steht die Methode quasi uneingeschränkt auch für Isolatoren zur Verfügung. Die erste in der Literatur dokumentierte LEED-Arbeit an einer Isolatoroberfläche ist die von MCRAE und CALDWELL an LiF(100) [Rae64]. Wegen der damals noch bestehenden Aufladungsproblematik wurde an sehr dünnen Kristallen (Probendicke $\sim 0,1$ mm) und bei hohen Kristalltemperaturen von ~ 300 °C gemessen, um die Leitfähigkeit des Kristalls zu erhöhen. LANDER und MORRISON zeigten 1967 mit ihrer Arbeit über bedeckte Einkristallflächen von Graphit, dass auch Physisorptionssysteme mit LEED untersucht werden können [Lan67]. Vorher war nicht klar, ob ein solch schwach gebundenes Adsorbat durch den Elektronenbeschuss nicht sofort irreparabel geschädigt wird. Dies ist nicht zwangsläufig der Fall, trotzdem kann es natürlich zu einem nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das Physisorbat durch die niederenergetischen Elektronen kommen.

Im Folgenden soll in Kürze darauf eingegangen werden, welche Oberflächeninformationen einem Beugungsbild überhaupt entnommen werden können. Dabei lässt sich vereinfacht sagen, dass man aus nur einem einzigen Beugungsbild im Wesentlichen eine qualitative Information über die Oberfläche erhält. Für quantitative Aussagen müssen in der Regel Bilderserien in Abhängigkeit von unterschiedlichen Parametern aufgenommen werden.

Informationsgehalt eines einzelnen Beugungsbildes

Ein einzelnes Beugungsbild liefert die Information, wie „gut“ die Periodizität der Oberflächenteilchen ausgebildet ist, d. h. ob Gebiete mit langreichweitiger Ordnung von hinreichender Größe existieren.¹⁶ Werden M und N in Gl. (3.6) möglichst groß, so wird die Halbwertsbreite eines Beugungsreflexes klein. Möglichst scharfe Beugungsreflexe bei gleichzeitig schwachem Untergrund sprechen somit für eine „gute“ Oberfläche. Aus einer Vermessung des \mathbf{k} -Raums können die reziproken Vektoren \mathbf{a}_1^* und \mathbf{a}_2^* gewonnen werden, aus denen dann nach Gl. (3.7) die Oberflächenvektoren im realen Raum berechenbar sind. Damit ist die Basis natürlich noch nicht bekannt. Um sie zu ermitteln, müssen auch die Reflexintensitäten ausgewertet werden, was nur bei Bilderserien auch praktikabel ist. Störungen der Gitterperiodizität bewirken verbreiterte Reflexprofile und/oder eine Intensitätszunahme des Untergrundes. Dies ist bei mit Fremtteilchen verunreinigten Oberflächen und Oberflächen mit höherer Fehlstellenkonzentration der Fall.

Informationsgehalt von Bilderserien

Tiefere Erkenntnisse als aus einzelnen Beugungsbildern lassen sich aus Bilderserien gewinnen, deren Intensitäten ausgewertet werden. An dieser Stelle soll auf drei Typen von Bilderserien eingegangen werden: **Intensität-Energie-**, **Intensität-Temperatur-** und **Intensität-Bedeckung-Messreihen**.

Sehr große Bedeutung für die Strukturaufklärung einer reinen oder adsorbatbedeckten Oberfläche haben die **I(E)- bzw. I(V)-Messreihen**,¹⁷ innerhalb derer die Primärelektronenenergie variiert wird. Die Intensitäten der Beugungsreflexe werden in Abhängigkeit von der Energie bestimmt und man erhält so genannte I(V)-Kurven. Quantitativ können sie durch die Lage, den Wert und die Breite der Intensitätspeaks, qualitativ durch ihre Abweichung von einem kinematischen Kurvenverlauf beschrieben werden. Die I(V)-Kurven sind experimentelle Rohdaten und werden anschließend einer **LEED-I(V)-Analyse** unterzogen, deren Schema in Abb. 3.6 wiedergegeben ist. Der Satz experimenteller I(V)-Kurven wird mit einem theoretischen Satz verglichen, der für eine als plausibel angenommene Oberflächenreferenzstruktur mit einem Programm zur Berechnung von LEED-Intensitäten bestimmt worden ist. Als Maß der Übereinstimmung zwischen beiden Sätzen dienen so genannte R-Faktoren (engl. *reliability factor*, „Verlässlichkeitsfaktor“), für die

$$0 \leq R \tag{3.11}$$

¹⁶ Im ungünstigsten Fall ist nicht einmal das möglich. Es ist nämlich zumindest denkbar, zufällig eine Primärelektronenenergie auszuwählen, bei der sämtliche, auf dem Schirm sichtbare Reflexe ein Intensitätsminimum durchlaufen. Dann wäre selbst bei einer guten Oberfläche überhaupt kein Beugungsreflex zu sehen.

¹⁷ In der Fachliteratur sind beide Bezeichnungen gebräuchlich. In der vorliegenden Arbeit wird die Variante „I(V)-Messreihe“ bevorzugt, jedoch „I(E)-Messreihe“ trotzdem immer dann verwendet, wenn im jeweiligen Kontext durch den Buchstaben V eine Verwechslung mit anderen Größen möglich ist.

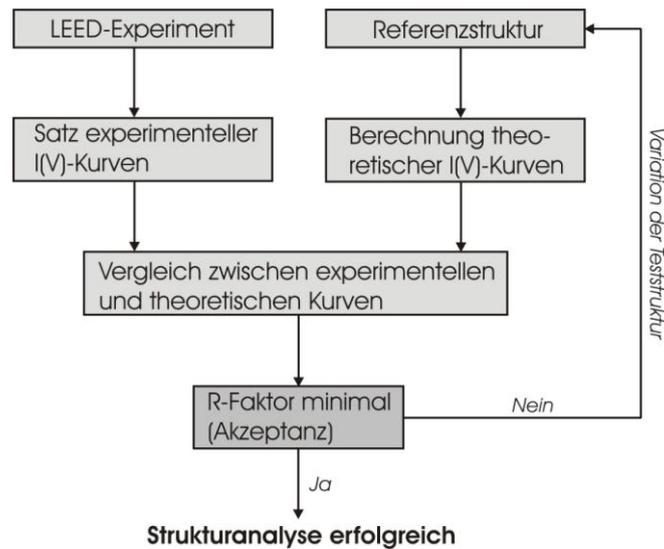


Abb. 3.6 Schema einer LEED-I(V)-Analyse.

gilt, wobei $R = 0$ absolute Übereinstimmung der Datensätze bedeutet. Ein geeignet gewählter Rechenalgorithmus sucht dann systematisch nach dem minimalen R-Faktor bzw. der zugehörigen optimalen Struktur, indem Atom-/Ionenpositionen und ggfs. auch Schwingungsamplituden variiert werden. Es wurden zahlreiche R-Faktoren entwickelt, die die Charakteristika der I(V)-Kurven wie Peaklage, -höhe und -breite unterschiedlich gewichten. Einen Überblick gibt [Hov86, S. 237ff.]. In der vorliegenden Arbeit wurde der weit verbreitete R-Faktor R_p nach PENDRY verwendet [Pen80], der über den Ausdruck

$$R_p = \frac{\int (Y_{th} - Y_{exp})^2 dE}{\int (Y_{th}^2 + Y_{exp}^2) dE} \quad (3.12)$$

definiert ist. $Y(E)$ ist eine Hilfsfunktion, die die logarithmische Ableitung $L = I'(E) / I(E)$ der I(E)-Kurven und den Imaginärteil V_{0i} des inneren Potentials des Kristalls enthält

$$Y(E) = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2} \quad (3.13)$$

Der Pendry-R-Faktor gewichtet im Gegensatz zu anderen R-Faktoren alle Peaks einer I(V)-Kurve gleichermaßen und ist dabei wesentlich empfindlicher auf die Peaklage als auf die jeweilige Intensität. Das ist sinnvoll, da auch der Informationsgehalt nur vom bloßen Vorhandensein eines Maximums, nicht aber von der konkreten Intensität des Maximums abhängig ist. Zudem macht diese Eigenschaft den Pendry-R-Faktor relativ unempfindlich gegenüber kleinen systematischen Abweichungen im Experiment wie z.B. minimaler Abweichung vom senkrechten Einfallswinkel der Primärelektronen [Hov93]. Als Abschluss von Anhang 3 wird versucht durch den Vergleich einfacher mathematischer Funktionen mittels des Pendry-R-Faktors, eine Vorstellung davon zugeben, wie seine konkreten numerischen Werte einzuordnen sind.

Eine $I(V)$ -Analyse bedeutet einen sehr hohen Rechenaufwand, da für jede zu testende Oberflächenreferenzstruktur der komplette Satz an theoretischen $I(V)$ -Kurven neu berechnet werden muss. Mathematisch muss also sehr oft eine Aufsummierung von Streuwerten durchgeführt werden. Dieser Umstand machte die Anwendung des Verfahrens der LEED- $I(V)$ -Analyse lange Zeit kaum praktikabel. Eine entscheidende Verbesserung brachte die von ROUS und PENDRY vorgeschlagene Tensor-LEED-Näherung (kurz TLEED) [Rou89a]. Die Grundidee der Näherung besteht darin, die zeitaufwendige Berechnung der theoretischen $I(V)$ -Kurven nach der dynamischen Streutheorie für nur eine geeignet gewählte Struktur, die so genannte Referenzstruktur, durchzuführen. Man kann zeigen, dass die Abweichungen von den berechneten Intensitäten, die sich durch eine nur geringfügige Variation der Referenzstruktur ergeben, sich in eine Reihe der vorgenommenen Positionsverschiebungen entwickeln lassen. Die Koeffizienten dieser Reihe werden während der Berechnung der Referenzstruktur ohnehin schon ermittelt und brauchen daher nur abgespeichert werden. Dies geschieht zweckmäßigerweise in Form eines Tensors. Alle weiteren Intensitätsrechnungen für die variierten Strukturen werden anschließend mit Hilfe dieses Tensors (Störungstheorie erster Ordnung) vorgenommen. Das beschriebene Vorgehen ist dann möglich, wenn die Variationen der Referenzstruktur nicht zu groß sind. ROUS und PENDRY konnten in einer weiteren Arbeit zeigen, dass die TLEED-Näherung für viele zu erwartende Oberflächenrekonstruktionen zulässig ist [Rou89b].

Es wurde eine Vielzahl von Programmen entwickelt, mit denen LEED-Intensitäten berechnet und Strukturanalysen durchgeführt werden können. Überblicke bieten das Werk von VAN HOVE, WEINBERG und CHAN [Hov86, S. 202ff.] oder auch der Übersichtsartikel von VAN HOVE et al. [Hov93], der etwas jüngeren Datums ist. Die Programme unterscheiden sich in den angewendeten mathematischen Methoden, den behandelbaren Effekten und anderen Aspekten. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten $I(V)$ -Analysen wurden das Programm SATLEED (engl. *symmetrized automated tensor LEED*) von BARBIERI und VAN HOVE [Bar95] sowie das Erlangen-Tensor-LEED-Programm von BLUM und HEINZ [Blu01] verwendet. An dieser Stelle soll nicht näher auf die Details der Programme eingegangen werden. In Anhang 3 wird versucht, einen Grundriss der dort verwendeten Methoden und Algorithmen zu geben.

Die Ermittlung von Reflexintensitäten I in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T (**$I(T)$ -Messreihen**) wurde besonders zu Beginn der Oberflächenforschung ab ca. 1960 zum Studium des Schwingungsverhaltens der Oberflächenteilchen reiner Oberflächen genutzt. Eine Temperaturerhöhung und die damit verbundene Vergrößerung der Schwingungsamplituden führen zu einer Intensitätsabnahme der Beugungsreflexe bei gleichzeitiger Zunahme der Untergrundintensität. Diese von der Röntgenbeugung bekannten Effekte finden sich auch bei der Beugung langsamer Elektronen wieder und das Intensitätsverhalten kann analog mit dem für die Röntgenbeugung abgeleiteten Debye-Waller-Faktor beschrieben werden [Hov86, S. 135]:

$$I(T) = I(0) \cdot \exp \left[- \frac{3 \hbar^2 (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_{hk})^2}{M_{eff} k_B \Theta_D^2} \cdot T \right] \quad (3.14)$$

(\hbar ... reduziertes PLANCKsches Wirkungsquantum, $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_{hk}$... Impulsübertrag für den Reflex der Ordnung hk , M_{eff} ... effektive Masse, k_B ... Boltzmann-Konstante). Trägt man die Gleichung in ihrer linearisierten Form

$$\ln I(T) = -m \cdot T + \ln I(0) \quad (3.15)$$

auf, wobei der Quotient aus Gl. (3.14) hier zu m zusammengefasst worden ist, so kann eine effektive Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D, eff}$ aus dem Anstieg der Geraden bestimmt werden. Der Zusatz „effektiv“ deshalb, weil die gewonnenen LEED-Daten gewissermaßen einen Mittelwert über die obersten drei Teilchenlagen darstellen. Nach VAN HOVE, WEINBERG und CHAN kann ein bei 50 eV ermittelter Wert als Oberflächen-Debye-Temperatur angesehen werden [Hov86, S. 42].

Aus **Intensitäten, die in Abhängigkeit von der Bedeckung θ gemessen werden**, lassen sich Informationen über ein Adsorbat gewinnen.¹⁸ Wird eine reine Oberfläche zu einem bestimmten Zeitpunkt einer Adsorptivatmosphäre ausgesetzt, so verändern sich die Beugungsbilder der reinen Oberfläche zeitlich, sofern p - und T -Werte eingestellt sind (siehe Unterkapitel 2.2), die Adsorption möglich machen. Zu beobachten ist dann in der Regel eine Intensitätsabnahme der Substratreflexe.¹⁹ Bilden auch die adsorbierten Teilchen eine langreichweitige Ordnung aus (= **Überstruktur**), so werden zusätzlich zu den Substratreflexen auch Überstruktureflexe zu beobachten sein. Bei einer ungeordneten Adsorption nimmt hingegen die Untergrundintensität zu [Hei95]. Die Überstruktureflexe werden in dieser Arbeit mit der von WOOD vorgeschlagenen Notation bezeichnet [Woo64]. Sie können auf die gleiche Art und Weise wie die Substratreflexe ausgewertet werden (Bestimmung der Einheitszelle, I(V)-Analyse). Die Bestimmung eines konkreten numerischen Wertes für die jeweilige Bedeckung ist nicht immer einfach. Da nach dem Beginn einer konstanten Adsorptivdosierung jedoch jeder Zeitpunkt t einer definierten Bedeckung θ entspricht, können wahlweise auch Intensität-Zeit-Diagramme dargestellt werden, die im Folgenden stets als **LEED-Adsorptionskurven** bezeichnet werden. Diese Art Messungen geben Aufklärung über die Adsorptionskinetik eines Adsorbats.

¹⁸ Die Formulierung als **I(θ)-Messreihe** wird hier bewusst vermieden, da viele Publikation darunter Intensitätsmessungen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Elektronenstrahls verstehen.

¹⁹ Diese Beobachtung wird bei der überwiegenden Anzahl von Adsorbaten gemacht. Ein Gegenbeispiel ist das System C_2H_2 -KCl(100), bei dem Ethinadsorption zu einer Erhöhung der KCl-Substratreflexe führt [Vog01b].

3.2.3 Verwendetes Messgerät, Aufnahme der Beugungsbilder und deren Weiterverarbeitung

Die in dieser Arbeit gezeigten Beugungsbilder wurden alle mit einer MCP-LEED-Apparatur von OMICRON aufgenommen [Omi95]. Sie ist in Abb. 3.3 unten rechts schematisch dargestellt. Die von herkömmlichen LEED-Apparaturen abweichenden Komponenten sind die beiden integrierten Mikrokanalplatten (engl. *micro channel plates*, MCP) [Wiz79]. Sie ermöglichen eine bis zu 10 000-fache Signalverstärkung und somit ein Operieren mit Primärelektronenströmen im nA-Bereich. Mit diesen geringen Strömen sind LEED-Experimente auch an Isolatoroberflächen bei beliebig tiefen Temperaturen möglich. Im Gegensatz dazu arbeiten herkömmliche LEED-Apparaturen auf Grund der geringeren Signalverstärkung mit Primärströmen im μA -Bereich, was an Isolatoroberflächen Aufladung verursacht. Das Wolfram-Thorium-Filament der Elektronenkanone besitzt einen Durchmesser von 0,1 mm und einen Widerstand von 1Ω [Omi95]. Die durch einen angelegten Heizstrom ausgelösten Elektronen werden durch den auf schwach negativem Potenzial liegenden Wehneltzylinder auf eine virtuelle Kathode fokussiert, die idealisiert als punktförmig angenommen wird. Alle ausgelösten Elektronen, die nicht die gewünschte Energie besitzen, verlassen den Wehneltzylinder nicht. Von der virtuellen Kathode werden die Elektronen auf ein dreiteiliges Linsensystem beschleunigt, das den Strahl möglichst gut parallelisieren soll. Dieser monoenergetische, parallele Elektronenstrahl trifft auf das zu untersuchende System, wo die bereits erläuterten Streuprozesse ablaufen. Die rückgestreuten Elektronen treffen nacheinander auf drei Goldgitter, von denen das erste den Raum zwischen Probe und Apparatur feldfrei hält. Die beiden folgenden Gitter auf negativem Potenzial filtern die inelastisch gestreuten Elektronen heraus. Die Mikrokanalplatten werden dann nur noch von den elastisch gestreuten Elektronen durchlaufen, diese enthalten die relevante Oberflächeninformation. Die Elektronenströme werden durch geeignet gewählte MCP-Spannungen U_{MCP} verstärkt, bevor sie auf den Leuchtschirm treffen. Filamentheizströme zwischen 1,2 und 1,3 A liefern bei MCP-Spannungen zwischen 1 000 und 1 200 V qualitativ gute Beugungsbilder bei gleichzeitig sehr geringem Elektronenbeschuss der Oberfläche. Die Transferweite t_w der Messapparatur wurde aus Abb. 3.4 d) und weiteren Bildern der zugehörigen $I(V)$ -Messreihe nach Gl. (3.10) bestimmt. Die Energieabhängigkeit ist in Abb. 3.7 dargestellt. Für Energiewerte um 100 eV liegt sie bei ca. 90 Å.

Für die Registrierung der Beugungsbilder wurde eine slow-scan-CCD-Kamera der Firma OES GMBH mit einer nominellen Auflösung von 4096 Graustufen verwendet [OES08]. Die eigentliche Messung wird mittels eines LABVIEW-Programms von einem Messrechner aus gesteuert. Im Programm werden die Primärelektronenenergie und die Belichtungszeit des CCD-Chips gesetzt sowie die Messung ausgelöst. Der Experimentator kann wahlweise mit der so genannten **LEED-Kontrolle** messen. In diesem Modus wird die Oberfläche nur während der Aufnahme eines Beugungsbildes mit Elektronen beschossen, ansonsten nicht. Diese Möglichkeit dient der Schonung der Oberfläche und ist bei der Arbeit mit Adsorbaten, die auf Elektronenbeschuss besonders empfindlich sind, sehr nützlich. Die Beugungsbilder werden in einem innerhalb des Arbeitskreises WEIß von VOGT entwickelten Bildformat (**ldb-Format**) auf dem Messrechner abgespeichert. Das Format erlaubt neben der eigentlichen Bildinformation auch die Abspeicherung der Messbedingungen. Die auf diese Weise

erhaltenen Beugungsbilder sind das Rohmaterial der LEED-Messungen. Die Aufnahme eines Beugungsbildes mit der OES-Kamera und seine Abspeicherung dauern günstigstenfalls ca. 20 s, gleichbedeutend mit einer Aufnahmeanzahl von maximal drei Bildern je Minute. TPD-Messungen (Temperaturprogrammierte Desorption) können daher mit dem gegenwärtig vorhandenen Messaufbau im Prinzip nicht realisiert werden. Einige der aufgenommenen I(V)-Messreihen sind der Arbeit auf einer DVD beigefügt.

Die Extraktion der integralen Reflexintensitäten aus den gespeicherten Beugungsbildern erfolgte ebenfalls mit Hilfe eines LABVIEW-Programms. Die Grauwerte im Radius von 10 Pixel um einen in den \mathbf{k} -Raum zu setzenden Cursor werden aufsummiert. Anschließend wird davon die Grauwertsumme eines flächengleichen Rings abgezogen, der den Kreis umgibt. Damit erhält man untergrundbereinigte Intensitäten, die die experimentelle Eingabe für die LEED-I(V)-Analyse darstellen. Das Verfahren ist ähnlich dem von HELD et al. vorgeschlagenen [Hel96]. Des weiteren wurden zur Untersuchung des Untergrundes zweidimensionale Intensitätsscans zwischen ausgewählten \mathbf{k} -Raum-Punkten angefertigt. Dies kann wertvolle Informationen liefern, da eine Intensitätszunahme des Untergrundes mit ungeordneter Teilchenadsorption korrelieren kann [Hei95].

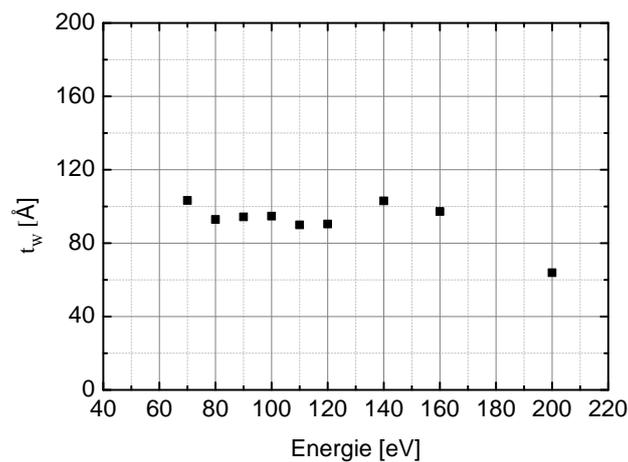


Abb. 3.7 Die experimentell bestimmte Energieabhängigkeit der Transferweite t_w der verwendeten MCP-LEED-Apparatur.

3.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS)

Als zweite experimentelle Methode wurde auf die zu untersuchenden Adsorbate auch IR-Spektroskopie im mittleren Infrarot angewendet. Spektroskopie mit infrarotem Licht ist eine geeignete Methode, um Moleküle zu untersuchen, da die Molekülschwingungsübergänge gerade im entsprechenden Energiebereich liegen ($\Delta E = 10^{-1}$ eV). In praxi findet diese so genannte Schwingungsspektroskopie meist als Absorptionsspektroskopie Anwendung, da die Wahrscheinlichkeit für spontane Emission aus angeregten Schwingungszuständen sehr klein ist [Hak03, S. 177]. So geschehen auch hier. Die IR-Spektroskopie ist sehr substanzspezifisch und besitzt außerdem den Vorteil, dass sie nicht-destruktiv ist. In der vorliegenden Arbeit wurde die Fourier-Transformations-Technik angewendet.

3.3.1 Grundprinzip

Heute ist die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS) die dominierende Technik der Infrarotspektroskopie. Gegenüber der dispersiven Technik ist es hier möglich, mit einem höheren Energiedurchsatz (Durchsatz- oder Jacquinot-Vorteil) gleichzeitig alle Wellenlängen eines Spektralbereichs (Multiplex- oder Fellgett-Vorteil) bei hoher Wellenzahlgenauigkeit (Connes-Vorteil) zu messen. Das für ein FTIR-Spektrometer entscheidende Bauteil ist das Interferometer mit dem Strahlteiler (ST). Beim IFS 120 HR von BRUKER handelt es sich dabei um ein Michelson-Interferometer. Die von der Lichtquelle Q ausgesendete IR-Strahlung (siehe oberen Teil von Abb. 3.3) gelangt durch den ST jeweils hälftig zu einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel (Scanner), wo sie reflektiert wird und anschließend am ST interferiert. Das vom Detektor registrierte Signal S ist die Intensität I der interferierten Wellenzüge. Sie hängt von der optischen Weglängendifferenz x der beiden Interferometerarme ab, d.h. $I = I(x)$. Da der bewegliche Spiegel mit einer konstanten Geschwindigkeit geführt wird, kann auch $I = I(t)$ geschrieben werden. Die grafische Darstellung von $I(x)$ bzw. $I(t)$ wird als Interferogramm bezeichnet. Das Interferogramm wird vom Messrechner über eine Fourier-Transformation in ein Spektrum $I(\tilde{\nu})$ umgerechnet, in dem die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gegeben ist. Eine erschöpfende Übersicht der Methode bietet beispielsweise das Standardwerk von GRIFFITHS und DE HASETH [Gri86].

Das zu untersuchende Adsorbat befindet sich im optischen Weg hinter dem Interferometer. Das IR-Licht wird in einem breiten Spektralbereich mit der Intensität I_0 nach dem Durchlaufen der Optik unter einem Winkel α auf das Adsorbat gestrahlt, welches in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ einen Teil dieser Strahlung absorbiert. Den Detektor erreicht eine modifizierte Intensität I . Im Spektrum wird häufig die Transmission T

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.16)$$

über der Wellenzahl dargestellt. Manchmal findet aber auch der negative dekadische Logarithmus der Transmission

$$E = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} \quad (3.17)$$

Verwendung. Diese Größe wird als Extinktion E oder von manchen Autoren auch als Absorption A bezeichnet.²⁰ Beispielsweise verwendet ATKINS in seinen Lehrbüchern den Begriff in dieser Weise [Atk90, S. 477; Atk91, S. 1]. Jedoch besteht diesbezüglich in der Literatur keine Einheitlichkeit. Andere Autoren definieren die Absorption mit

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - T \quad (3.18)$$

als Komplement zur Transmission [Kam92; Red98; Ber02]. Nach Gl. (3.18) wird „Absorption“ als quantitative Größe auch in der vorliegenden Arbeit gebraucht. Das aus dem Interferogramm berechnete Spektrum weist die für das jeweilige Adsorbat charakteristischen Absorptionsbanden auf. Diese sind nicht unendlich scharf, wie es idealisiert zu erwarten wäre, sondern besitzen eine durch unterschiedliche Verbreiterungsmechanismen hervorgerufene Halbwertsbreite FWHM. Aus diesem Grund wird häufig die Größe integrale Absorption $A_{\text{int},i}$ einer zur Schwingungsmode i gehörenden Bande verwendet. Das ist die von Bande und Grundlinie eingeschlossene Fläche

$$A_{\text{int}} = \int A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (3.19)$$

A_{int} wird umso größer sein, je größer die Anzahl N der auf der Oberfläche mit dem Flächeninhalt F adsorbierten Moleküle ist. Mikroskopisch wird der Vorgang der Absorption durch die Wechselwirkung des \mathbf{E} -Feldes der Lichtwelle mit dem Übergangsdipolmoment $\Delta\boldsymbol{\mu}_i$ von Schwingungsmode i eines Adsorptivmoleküls gedeutet. Die integrale Absorption ist somit proportional zum Quotienten N/F (Teilchenzahldichte) und dem Betragsquadrat des Skalarprodukts der beiden vektoriellen Größen

$$A_{\text{int},i} \sim \frac{N}{F} \cdot |\Delta\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}|^2 = \frac{N}{F} \cdot |\Delta\boldsymbol{\mu}_i|^2 \cdot |\mathbf{E}|^2 \cdot \cos^2 \beta \quad (3.20)$$

β ist der Winkel zwischen $\Delta\boldsymbol{\mu}_i$ und \mathbf{E} . Er kann beispielsweise durch unterschiedliche Polarisation des verwendeten IR-Lichts variiert werden. In dieser Arbeit wurden jeweils die

²⁰ Der Begriff Absorption tritt in der wissenschaftlichen Literatur also mindestens in zwei Verwendungsweisen auf, die zudem eng miteinander verbunden sind: einmal zur Benennung des qualitativen Vorgangs der Photonenvernichtung und einmal als Größe zur quantitativen Beschreibung dieses Vorgangs.

beiden Grenzfälle s- und p-Polarisation gemessen.²¹ Der Proportionalitätsfaktor ist schließlich der Absorptionsquerschnitt σ_i der Schwingungsmode i des Adsorptivmoleküls, so dass die Proportionalitätsbeziehung (3.20) in Form einer Gleichung gemäß

$$A_{\text{int},i} = \sigma_i \cdot \frac{N}{F} \cdot |\Delta\boldsymbol{\mu}_i|^2 \cdot |\mathbf{E}|^2 \cdot \cos^2 \beta \quad (3.21)$$

geschrieben werden kann. Für eine praktische Anwendbarkeit muss dieser Ausdruck noch verfeinert werden, was im nächsten Abschnitt vorgenommen wird.

3.3.2 FTIRS im Einsatz zur Erforschung von Oberflächen und Adsorbaten

Die FTIRS-Experimente wurden absorptionsspektroskopisch durchgeführt. Wie in Unterkapitel 2.1 beschrieben, sind die Alkalihalogenide im mittleren Infrarot in einem weiten Bereich transparent. Damit ist die unter 3.1 besprochene Experimentieranordnung in Transmissionsgeometrie möglich. FTIRS im mittleren Infrarot eignet sich aus demselben Grund jedoch nicht als Untersuchungsmethode, um unmittelbar Informationen über die Substrate selbst zu erhalten. Dies wird im Wesentlichen durch die LEED-Experimente bewerkstelligt. Es können aus Spektren jedoch Kenntnisse über die auf den Substraten adsorbierten Moleküle sowie deren Wechselwirkungen und somit über das Adsorbat als Ganzes gewonnen werden. Ähnlich wie ein aufgenommenes LEED-Bild als experimentelles Rohdatum aufgefasst werden kann, verhält es sich auch bei einem gemessenen IR-Spektrum. Prinzipielles Ziel der Diskussion eines Spektrums ist die Zuordnung jeder Absorptionsbande zu einem physikalischen Vorgang. Dazu ist meist auch eine weitere quantitative Beschreibung der Bande notwendig. Sie wird durch ihr Bandenzentrum a_1 , die Halbwertsbreite a_2 sowie ihre Amplitude a_0 gekennzeichnet. In Tab. 3.1 sind wichtige Kenngrößen eines Spektrums den daraus ableitbaren Informationen gegenübergestellt. Die Größen in der linken Spalte können einer Bedeckungs- und/oder Polarisationsabhängigkeit unterliegen, was aus Gl. (3.21) unmittelbar hervorgeht. Daher sollten Adsorbatspektren für einen möglichst weitreichenden Informationsgewinn bei vielen verschiedenen Bedeckungen und zusätzlich jeweils bei unterschiedlichen Polarisationswinkeln aufgenommen werden. Im Folgenden soll skizziert werden, wie sich die in der Tabelle genannten Informationen aus den Kenngrößen des Spektrums ableiten lassen.

²¹ Bei s-polarisiertem Licht steht der E-Vektor der Lichtwelle senkrecht auf der Einfallsebene, bei p-polarisiertem Licht ist er parallel dazu bzw. liegt in dieser Ebene. Im Experiment entspricht ein Polarisationswinkel δ von 0° der s-Polarisation des Strahls und ein Winkel von 90° der p-Polarisation.

Tab. 3.1 Gegenüberstellung von Kenngrößen eines Spektrums und den daraus ableitbaren Informationen über das Adsorbat.

Kenngröße	ableitbare Information
Peaklagen a_1 der einzelnen Banden	<ul style="list-style-type: none"> • Zugehörigkeit zu einer bestimmten Schwingungsmode • Entscheidung über molekulare oder dissoziative Adsorption
Bandenanzahl	<ul style="list-style-type: none"> • Anzahl der energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätze • Ort dieser Adsorptionsplätze • Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen
Halbwertsbreite (FWHM) a_2 und Form der Banden	<ul style="list-style-type: none"> • Fehlstellenkonzentration des Substrats
integrale Absorption $A_{\text{int}, i}$	<ul style="list-style-type: none"> • Absolutbedeckung der Oberfläche • räumliche Orientierung der adsorbierten Moleküle

Peaklage der einzelnen Banden

Als Referenz zur Diskussion des Spektrums eines bestimmten Adsorbats dient das Spektrum einer verdünnten Gasphase des zugehörigen Adsorptivs. Beide werden sich hinsichtlich ihrer Kenngrößen unterscheiden. Bei bislang unbekanntem Sorptionssystemen dient der Vergleich der Spektren um zu entscheiden, ob Physis- oder Chemisorption vorliegt. Bei nur moderaten Peakshifts gegenüber der Gasphase ist das Molekülpotenzial durch den Adsorptionsvorgang auch nur moderat verändert worden, wonach auf Physisorption geschlossen werden kann. In diesem Fall lässt sich häufig die Zuordnung einer Absorption oder Absorptionsgruppe zu einer bestimmten Schwingungsmode ν_i des adsorbierten Moleküls leicht vornehmen. Sind die Banden im Vergleich zur Gasphase hingegen stark in der Wellenzahl verschoben, ist das ein Beleg für Chemisorption.

Bandenanzahl, Halbwertsbreite und Bandenform

Adsorbatspektren weisen noch weitere Veränderungen im Vergleich zu verdünnten Gasphasenspektren auf. Zum einen können durch adsorbattypische Phänomene **zusätzliche Banden** auftreten, die es in der Gasphase nicht gibt (und die aber auch nicht auf Chemisorption zurück zu führen sind). Zum anderen gibt es in Adsorbatsystemen weitere Prozesse, die eine im Vergleich zur Gasphase zusätzliche **Bandenverbreiterung** hervorrufen. Es kann der Fall vorliegen, dass Moleküle an energetisch inäquivalenten Plätzen adsorbieren. Die leicht unterschiedlichen Adsorptionspotenziale führen zu unterschiedlichen Shifts im Vergleich zur Gasphase, also zu einer Bandenaufspaltung. Ursächlich für die Aufspaltung ist hier eine Wechselwirkung zwischen Substrat und adsorbiertem Teilchen. Es können aber auch Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen zu Aufspaltungen führen. Bedingung

dafür ist, dass die Wechselwirkung hinreichend stark bzw. sich zwei oder mehr adsorbierte Teilchen hinreichend nah sind. Ein derartiger, beispielsweise am System NaCl(100)-CO₂ beobachteter Effekt [Ber89], ist die so genannte **Korrelationsfeldaufspaltung**, auch **Davydov-Aufspaltung** genannt: sind zwei Teilchen auf energetisch äquivalenten Plätzen adsorbiert, aber ihre Dipolmomente μ räumlich unterschiedlich orientiert, so koppeln die Dipolfelder (**dynamische Dipol-Dipol-Kopplung**). Dabei ist eine gleichsinnige Schwingung (**In-Phase-Schwingung**, $\mu_1 + \mu_2$) sowie eine ungleichsinnige Schwingung (**Außer-Phase-Schwingung**, $\mu_1 - \mu_2$) möglich, was im IR-Spektrum das typische Absorptionsdublett verursacht. Hat man Multischichten auf einem Substrat adsorbiert, so können schließlich auch noch Absorptionen auftreten, die durch typische Festkörperphänomene hervorgerufen werden. Bedeutendstes Beispiel sind hier Phononen. Sie treten auch in Adsorbatmultischichten auf. Diese Phononen können ebenfalls IR-Licht absorbieren. Von Bedeutung sind hier die **optischen Phononen**, die diesen Namen tragen, da sie von eingestrahltm Licht angeregt werden können. Sie können noch einmal in **transversal optische Phononen** und **longitudinal optische Phononen** unterschieden werden (siehe z.B. [Hen94, S. 592]).

Bei den Bandenverbreiterungen wird zwischen **homogenen** und **inhomogenen Verbreiterungen** unterschieden [Ses63; Bet90, S. 275]. Homogen bedeutet hier, dass alle adsorbierten Teilchen gleichermaßen von ihr betroffen sind. Im Fall einer homogenen Verbreiterung bleibt daher das Lorentz-Profil f_L einer idealen Spektrallinie erhalten:

$$f_L(\nu) = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{\nu - a_1}{a_2}\right)^2} = \frac{a_0 a_2^2}{(\nu - a_1)^2 + a_2^2} \quad (3.22)$$

Sind jedoch nicht alle adsorbierten Teilchen gleichermaßen von einer Bandenverbreiterung betroffen, so wird von inhomogener Verbreiterung gesprochen. Sie wird durch Abweichungen von der idealen, unendlich ausgedehnten Adsorbatschicht bewirkt. Ein Beispiel dafür ist die Teilchenadsorption an einem Punktdefekt. Makroskopisches Resultat ist die Profiländerung einer Bande hin zu einer Gauß-Kurve f_G

$$f_G(\nu) = a_0 \exp\left(-\ln 2 (\nu - a_1)^2 / a_2^2\right) \quad (3.23)$$

Aus diesem Grund kann eine bessere Übereinstimmung eines Bandenprofils mit einer Lorentz-Kurve statt mit einer Gauß-Kurve in bestimmten Fällen als Indiz für eine defektarme Oberfläche gelten. Spielen homogene und inhomogene Verbreiterungsprozesse gleichermaßen eine Rolle, so wird eine Linearkombination von Lorentz- und Gauß-Kurve, die so genannte Voigt-Kurve, verwendet.

Integrale Absorption

Für die integrale Absorption $A_{\text{int}, i}$ wurde in Gl. (3.21) bereits eine quantitative Beziehung angegeben. Weitere Umformulierungen ermöglichen eine Bestimmung der räumlichen

Orientierung der adsorbierten Moleküle sowie die Bestimmung der Oberflächenbedeckung θ . Die räumliche Orientierung wird dabei durch den Neigungswinkel γ des Moleküldipolmoments zur Oberfläche beschrieben. Die nachfolgenden formelmäßigen Betrachtungen finden sich ausführlich in der Dissertation von KAMPSHOFF [Kam92]. So gilt für die MX(100)-Oberflächen mit ihrer vierzähligen Symmetrie der Ausdruck

$$|\Delta\mu_i|^2 \cdot |\mathbf{E}|^2 \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} (E_x^2 + E_y^2) \cos^2 \gamma + E_z^2 \sin^2 \gamma \quad (3.24)$$

E_x , E_y und E_z stehen für die Komponenten des \mathbf{E} -Feldes des anregenden IR-Lichts. Die Teilchenzahldichte N/F aus Gl. (3.21) kann mittels der Beziehung

$$\frac{N}{F} = \frac{C_{mono} \cdot \theta}{\cos \alpha} \quad (3.25)$$

ersetzt werden, wobei C_{mono} die Monolagenkapazität und α der im Experiment frei wählbare Einfallswinkel des Lichts ist. Für die Monolagenkapazität C_{mono} muss eine fundierte Annahme gemacht werden (z.B. ein adsorbiertes Teilchen je Oberflächenkation). Man erhält dann die Messgröße A_{int} in Abhängigkeit von γ und θ

$$A_{int,i} = \sigma_i \cdot \frac{C_{mono} \cdot \theta}{\cos \alpha} \left[\frac{1}{2} (E_x^2 + E_y^2) \cos^2 \gamma + E_z^2 \sin^2 \gamma \right] \quad (3.26)$$

Gl. (3.26) ist nicht streng gültig, da in ihr die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Dipolen nicht berücksichtigt sind. Es ergeben sich mit ihr aber zumindest mehrere Möglichkeiten der Größenabschätzung:

Eine **Bestimmung von γ** ist aus dem A_S/A_P -Verhältnis möglich. Setzt man Gl. (3.26) für s- und p-Polarisation ins Verhältnis, so ergibt sich

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{0,5 \cdot E_y^2 \cdot \cos^2 \gamma}{0,5 \cdot E_x^2 \cdot \cos^2 \gamma + E_z^2 \cdot \sin^2 \gamma} \quad (3.27)$$

und weiter mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen der Ausdruck

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{\cos \alpha + \frac{1}{n} \cdot \sqrt{1 - (\sin \alpha / n)^2}}{\cos \alpha + n \cdot \sqrt{1 - (\sin \alpha / n)^2}} \cdot \frac{0,5 \cdot \cos^2 \gamma}{\sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \gamma + 0,5 \cdot \frac{1}{n} \cdot \sqrt{1 - (\sin \alpha / n)^2} \cdot \cos \alpha \cdot \cos^2 \gamma} \quad (3.28)$$

n ist der Brechungsindex des Substrats und kann der Literatur entnommen werden. Damit ist γ die einzige Unbekannte. Zwar ist Gl. (3.28) nicht analytisch auflösbar, jedoch ist A_S/A_P in Abhängigkeit von γ grafisch darstellbar (siehe Abb. 3.8). Jedem experimentell ermittelten A_S/A_P -Wert kann also eindeutig ein γ -Wert zugeordnet werden.

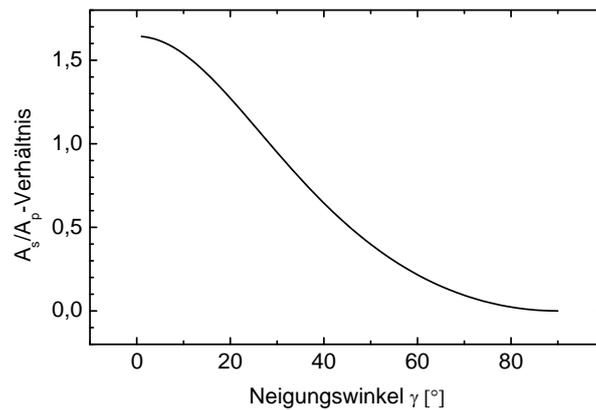


Abb. 3.8 Theoretisches A_s/A_p -Verhältnis am Beispiel von CO_2 auf NaF bei $\alpha = 45^\circ$: nach Gl. (3.28) ist das A_s/A_p -Verhältnis in Abhängigkeit vom Neigungswinkel γ des CO_2 -Dipolmoments im Bereich seiner ν_3 -Schwingung dargestellt. Der Brechungsindex n von NaF beträgt dort 1,307.

Ist der Neigungswinkel derart ermittelt, muss man zur **Bestimmung von θ** zunächst noch σ_i -Werte beschaffen. σ_i kann direkt der Literatur entnommen werden (siehe die entsprechenden Tabellen in Unterkapitel 2.3). In einigen Arbeiten, z.B. [Kam92; Hus98; Vog08], wird jedoch ein anderer Weg beschritten und die benötigte Größe wird über den Ausdruck

$$\sigma_i = 4\pi^3 N_A \cdot g_i \cdot \alpha_{\text{vib}} \cdot \tilde{\nu}_i^2 \quad (3.29)$$

auf andere Größen zurückgeführt (N_A ... Avogadro-Zahl, g_i ... Entartungsgrad der Schwingungsmode i , α_{vib} ... Schwingungspolarisierbarkeit, $\tilde{\nu}_i$... im Experiment gemessene Wellenzahl der Grundschwingung). In diesem Fall muss dann α_{vib} der Literatur entnommen werden. Mit Gl. (3.26) ist jedoch auch eine **Bestimmung von σ_i** selbst möglich. In diesem Fall muss θ bekannt sein, was jedoch bei einer eventuell vorhandenen Sättigungsbedeckung wie z.B. der Monolagenbedeckung gegeben ist.

3.3.3 Verwendetes Messgerät, Spektrenaufnahme und –weiterverarbeitung

Die in der Arbeit gezeigten Spektren wurden sämtlich mit dem Interferometer IFS 120 HR der Firma BRUKER [Bru91] aufgenommen (siehe Schema in Abb. 3.3). Es wird mittels der zugehörigen Messsoftware OPUS gesteuert. Das Interferometer besteht aus einer Optikbox sowie einer Detektorbox, die über Flansche und KBr-Fenster mit der UHV-Kammer GÜNTHER verbunden sind. Um die Messergebnisse nicht durch Restgase im Strahlengang zu verfälschen, werden Optik- und Detektorbox auf einen Druck von ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert. Für den nahen, mittleren und fernen Infrarot-Bereich stehen jeweils eigene Lichtquellen zur Verfügung. Für Untersuchungen im mittleren Infrarotbereich wird ein Glühstift („Globar“) aus SiC eingesetzt. Das emittierte Licht fällt auf eine Apertur A und anschließend auf einen Strahlteiler ST, der es zum festen Spiegel und Scanner Sc umlenkt. Der weitere Strahlengang in der Umlenkoptik

wurde von WETTER optimiert [Wet96]. Nach dem Eintritt in die UHV-Kammer trifft das IR-Licht unter einem Winkel α von 45° auf die dort justierte Probe und verliert dabei einen Teil seiner Intensität durch Absorption. Die so veränderte Strahlung gelangt dann in die Detektorbox, wird dort vom Polarisator P s- bzw. p-polarisiert und anschließend detektiert. Im Arbeitskreis WEIß stehen unterschiedliche Strahlteiler und Detektoren zur Verfügung. Tab. 3.2 gibt einen Überblick der Spektralbereiche der einzelnen Komponenten. Für die Untersuchung der unter 2.3 vorgestellten Adsorptive ist die Kombination *Global* – *Strahlteiler 1 (Ge auf KBr)* – *MCT-Detektor* am besten geeignet und fand in den Experimenten in der Regel auch Anwendung. Allerdings stand Strahlteiler 1 nicht während der gesamten Dauer der Promotion zur Verfügung, so dass einige IR-Experimente auch mit dem Strahlteiler 2 (Si auf CaF_2) durchgeführt worden sind.

Die mit der Messsoftware OPUS gesteuerte Spektrenaufnahme am Interferometer IFS 120 kann vom Experimentator durch eine Reihe zu setzender Parameter beeinflusst werden. Die wichtigsten sind der aufzunehmende Wellenzahlbereich, die Auflösung $\Delta\tilde{\nu}/\tilde{\nu}$, der Polarisationswinkel δ , die Apodisierungsfunktion und die Scananzahl. Ferner wurde bei jedem Messpunkt immer ein Spektrenpaar, also nacheinander je ein Spektrum in s- und in p-Polarisation, aufgenommen. Die gesetzten Parameter sind im Ergebnisteil immer mit angegeben. Für die Darstellung von Spektren in der Arbeit wurde die Auftragung der Transmission T gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gewählt.

In jedem Experiment zur Untersuchung eines Adsorbats wurden zunächst zwei Spektrenpaare an der reinen Substratoberfläche als Referenzspektren aufgenommen. Anschließend wurden Spektren der mit Admolekülen bedeckten Oberfläche bei interessierenden Messpunkten gemessen. Jedes Adsorbatspektrum wurde dann durch ein entsprechendes Referenzspektrum dividiert. Die derart gewonnenen Spektren sind die Rohmessdaten der FTIRS-Experimente. Für die Spektrenintegration und -entfaltung wurde das Programm PEAKFIT verwendet [Sys].

Tab. 3.2 Emissionsbereiche von Lichtquellen, Transmissionsbereiche von Strahlteilern und Empfindlichkeitsbereiche von Detektoren [Bru91].

Komponente	Spektralbereich [cm^{-1}]	Spektralbereich [nm]
<i>Lichtquellen</i>		
Global (MIR)	100 – 5 000	100 000 – 2 000
Wolframlampe	3 000 – 25 000	3 300 – 400
<i>Strahlteiler</i>		
Strahlteiler 1 (Ge auf KBr)	400 – 4 800	25 000 – 2 100
Strahlteiler 2 (Si auf CaF_2)	1 000 – 10 000	10 000 – 1 000
<i>Detektoren</i>		
MCT	450 – 6 000	22 200 – 1 600
InSb	1 850 – 9 000	5 400 – 1 100

4 Untersuchungen an reinen Alkalihalogenid(100)-Oberflächen

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit wurden die Untersuchungen an reinen Alkalihalogenid(100)-Oberflächen auf die Systeme NaF(100) und RbCl(100) ausgedehnt. Im Arbeitskreis WEIB wurden vorher bereits die (100)-Oberflächen von LiF, NaCl, KCl und KBr [Vog01a; Vog02] sowie RbBr und RbI [Här08] LEED-I(V)-Analysen unterzogen. Die hier untersuchten reinen Oberflächen erweitern somit die Kenntnisse über das Verhalten der Alkalihalogenid(100)-Oberflächen und machen weitergehende Vergleiche unter ihnen möglich. Besonders interessant an den Materialien NaF und RbCl ist die Tatsache, dass in beiden Fällen Kation und Anion fast gleich groß sind (siehe Tab. 2.1). NaF ist darüber hinaus auch isoelektronisch, d. h. Kation und Anion sind nicht nur ungefähr gleich groß, sondern sie besitzen außerdem auch die gleiche Elektronenzahl. RbCl weist eine andere zusätzliche Besonderheit auf. Das Material hat nicht nur annähernd die gleiche Gitterkonstante wie das bereits untersuchte Substrat KBr ($a_{\text{RbCl}} = 6,58 \text{ \AA}$, $a_{\text{KBr}} = 6,60 \text{ \AA}$), sondern ist gleichzeitig dessen so genannte **Spiegelverbindung**. Dieser Ausdruck wird in der Literatur (z.B. [Fol82; Bis93; Hen98]) bisweilen für die Alkalihalogenidpaare NaCl-KF (atomare Masse 58,44 bzw. 58,098), NaBr-RbF (102,89 bzw. 104,468), NaI-CsF (149,89 bzw. 151,908) und KBr-RbCl (119 bzw. 120,92) verwendet, deren atomare Massen in Summe annähernd gleich sind. Bei jedem Paar entspricht die Masse des Kations der einen Verbindung ungefähr der Masse des Anions der anderen Verbindung. Die einzelnen Paare sollten auf Grund dessen ein ähnliches Verhalten bezüglich ihrer Gitterschwingungen zeigen. Diese Vermutung kann nach der Untersuchung von RbCl geprüft werden.

Im Folgenden werden die an den beiden reinen Oberflächen ermittelten Ergebnisse vorgestellt und abschließend vergleichend mit den anderen bereits untersuchten Alkalihalogeniden betrachtet.

4.1 Die reine NaF(100)-Oberfläche

Die reine NaF(100)-Oberfläche war bereits Ende der 1960er und Anfang der 1970er Jahre Gegenstand einiger LEED-Untersuchungen [Rae67; Tok68; Wei71]. MCRAE und CALDWELL prüften mit experimentellen I(V)-Daten von u. a. NaF(100) einen damals neuen Ansatz zur theoretischen Behandlung von Mehrfachstreuprozessen [Rae67]. TOKUTAKA und PRUTTON verfolgten ein ähnliches Ziel. Sie nahmen I(V)-Daten an NaF(100) und anderen Materialien mit NaCl-Struktur auf [Tok68], um LANDERS Erweiterung der kinematischen Streutheorie [Lan65] zu testen. WEI führte LEED-Experimente zur Oberflächenaufladung von verschiedenen Isolatoren durch, die immer bei Beschuss mit Elektronen unterhalb einer gewissen Primärenergie auftritt. Er beschränkte sich auf Kristalltemperaturen oberhalb von 0°C und fand eine Temperaturabhängigkeit. Während die NaF-Beugungsreflexe bei einer Kristalltemperatur von 100°C bereits unterhalb einer Primärelektronenenergie von etwa 50 eV instabil zu werden begannen, so war diese Grenze bei 300°C erst bei 30 eV erreicht [Wei71].

Alle diese Arbeiten zielten nicht primär auf die verwendeten Materialien oder gar auf eine Strukturaufklärung von NaF(100). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese reine Oberfläche erfolgreich einer LEED-I(V)-Analyse unterzogen und von VOGT in Ergänzung dazu DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden bereits gemeinsam publiziert [Här10]. Auf Grund der bereits vorhandenen Untersuchungen an homologen Systemen [Vog01a; Vog02; Oka02; Här08] und theoretischen Vorhersagen [Ben68; Wet85] war mit einem schwachen Rumpling der Ionen in der obersten Oberflächenlage, einer Kontraktion des ersten Lagenabstandes und im Vergleich zum Volumen mit vergrößerten Schwingungsamplituden zu rechnen. Im Ergebnis sind die Ionenpositionen in der reinen NaF(100)-Oberfläche jedoch im Vergleich zum Volumen quasi unverändert. Die Schwingungsamplituden an der Oberfläche sind signifikant erhöht.

4.1.1 LEED-Experimente

Ein NaF-Einkristall (Firma KORTH) wurde unter Stickstoffatmosphäre zweimal entlang der (100)-Gitterebene gespalten und so eine Probe mit den Abmessungen $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ und zwei frischen Spaltflächen präpariert (vgl. Abb. 2.2). Nach dem unverzüglichen Einbau des Probenstücks in die UHV-Kammer GÜNTHER wurde diese anschließend mehrere Tage ausgeheizt. Es wurde so ein Kammerbasisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar bei ungekühltem Kaltkopf erreicht.

Die LEED-Messungen wurden unter senkrechtem Einfall der Primärelektronen durchgeführt. Senkrechter Einfall war durch ein einfaches Justierverfahren gewährleistet worden. Der Azimutwinkel des Kristalls wird so lange korrigiert, bis Reflexe gleicher Ordnung in aufgenommenen Testbildern symmetrisch zur Elektronenkanone lagen. Dann wurden zwischen 70 und 360 eV in 2 eV-Schritten bei Kristalltemperaturen von 25 K, 100 K, 160 K, 230 K und Raumtemperatur I(V)-Messreihen aufgenommen.²² Unterhalb von 70 eV begannen die Beugungsreflexe instabil zu werden, oberhalb von 360 eV hoben sie sich kaum mehr vom Untergrund ab. Die bei Raumtemperatur gewonnenen Beugungsbilder konnten keiner I(V)-Analyse unterzogen werden. Es waren bei einigen Energien zwar noch Beugungsreflexe zu sehen, die sich deutlich vom Untergrund abhoben, eine Reflexintegration über einen weiten Energiebereich war jedoch nicht möglich. In Abb. 4.1 sind exemplarisch zwei Beugungsbilder bei einer Kristalltemperatur von 25 K wiedergegeben. Das Beugungsbild links bei 134 eV zeigt die {10}-, {11}- und {20}-Reflexordnung, das Bild bei 252 eV zusätzlich auch andeutungsweise die {21}-Ordnung sowie eine leichte Strukturierung des die Elektronenkanone umgebenden Untergrundes. Auf Grund der Geometrie unseres Versuchsaufbaus ist die Beobachtung höherer Beugungsordnungen nicht zu erwarten. Die Beugungsreflexe sind sehr scharf und belegen eine gute Oberflächenqualität, d. h. periodische Oberflächenbereiche mit Durchmessern d deutlich größer als die Transferweite t_w der LEED-Apparatur: $d \gg t_w \approx 90 \text{ \AA}$. Abb. 4.2 zeigt die extrahierten I(V)-Kurven zu den vier beobachteten Reflexordnungen bei den vier ausgewerteten Kristalltemperaturen. Der Verlauf der Kurven konnte an unterschiedlichen Spaltflächen problemlos reproduziert werden.

²² Eine Videosequenz der I(V)-Kurve bei 25 K ist der Arbeit auf DVD beigelegt.

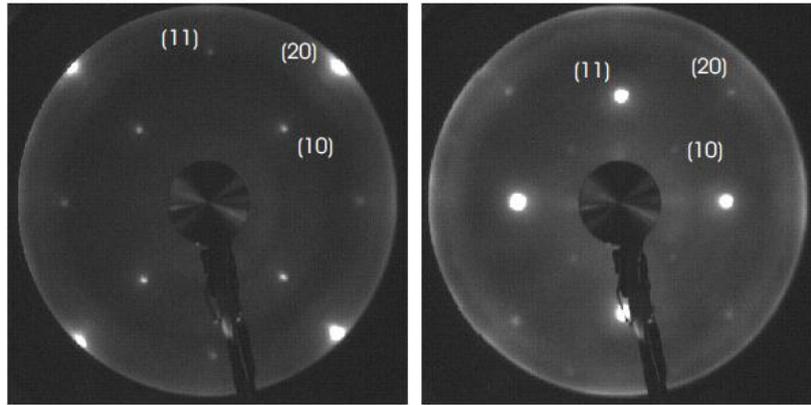


Abb. 4.1 Beugungsbilder der reinen NaF(100)-Oberfläche bei einer Kristalltemperatur von 25 K. Links betrug die Primärelektronenenergie 134 eV und rechts 252 eV.

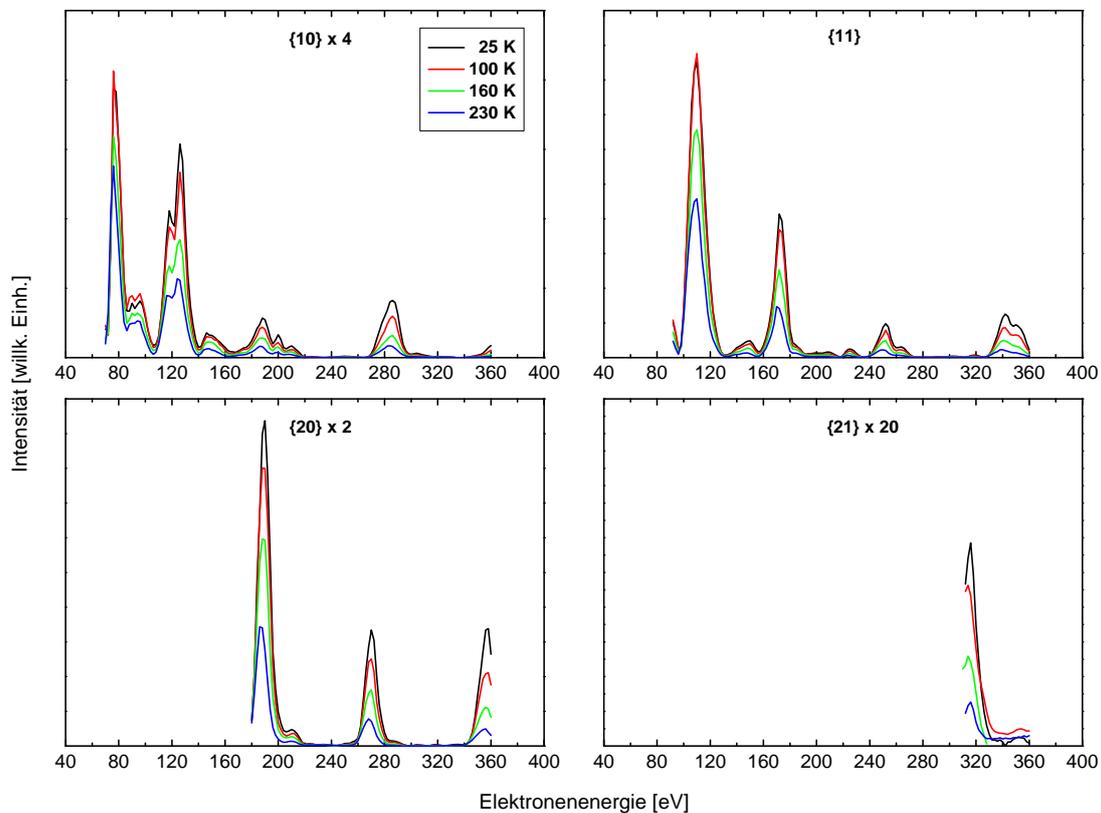


Abb. 4.2 Extrahierte $I(V)$ -Kurven der vier beobachteten Beugungsreflexe bei den vier Temperaturen (25 K, 100 K, 160 K, 230 K). – Die integrierten Intensitäten wurden für die Abbildung mit dem jeweils neben der Reflexordnung angegebenen Faktor multipliziert.

Gemessen an der Intensität des ersten Hauptmaximums ist die $\{11\}$ -Reflexordnung deutlich die intensitätsstärkste Ordnung. Es folgen die Beugungsordnungen $\{20\}$, $\{10\}$ und $\{21\}$. Der $\{21\}$ -Reflex war erst bei Elektronenenergien ab etwa 300 eV zu beobachten, was auf Grund der kleinen Gitterkonstante von NaF ($a = 4,62 \text{ \AA}$) – der zweitkleinsten aller Alkalihalogenide nach LiF – zu erwarten war. $I(V)$ -Daten zur $\{21\}$ -Reflexordnung konnten daher nur in dem

sehr schmalen Energiebereich von $\Delta E_{\{21\}} = 48$ eV gewonnen werden. In Summe beträgt der überstrichene Energiebereich für alle vier Reflexe $\Delta E = 786$ eV. Er ist für die Berechnung der Fehlerbalken der in der I(V)-Analyse ermittelten Größen von Bedeutung (vgl. Anhang 3). Der qualitative Verlauf der I(V)-Kurven ist bei allen vier Temperaturen gleich. Mit steigender Temperatur nehmen jedoch die Intensitäten der Reflexe in Folge der stärkeren thermischen Bewegung der Streuer ab (Debye-Waller-Faktor). Eine Ausnahme hiervon sind jeweils die ersten Hauptmaxima der {10}- und {11}-Beugungsordnung. Hier sind die Intensitäten bei 100 K höher als bei 25 K bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Dieses Verhalten konnte in unabhängigen Experimenten reproduziert werden und ist also nicht einfach auf Messabweichungen in den hier gezeigten Daten zurück zu führen. Die Reflexabschwächung ist bei hohen Primärenergien größer als bei kleinen. So fällt Braggpeak 2 der {10}-Ordnung ($E = 126$ eV) bei Raumtemperatur auf ca. 24% des Wertes bei 25 K, während sich der vierte Braggpeak ($E = 286$ eV) sogar auf 10% abschwächt. Der Untergrund der Beugungsbilder blieb während der I(V)-Messreihen unverändert. Dies belegt Abb. 4.3, in der 2D-Intensitätsscans durch Referenzbeugungsbilder bei 116 eV vergleichend dargestellt sind. Während die Reflexintensität nach Aufnahme der Messreihe im Vergleich zu vorher minimal abgenommen hat, ist die Untergrundintensität gänzlich unverändert. Somit kann eine Adsorption von in der Kammer verbliebenen Restgasen weitgehend ausgeschlossen werden. Dieses Kontrollverfahren mit zeitlich vor und nach den I(V)-Messreihen aufgenommenen Referenzen wurde bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten angewendet.

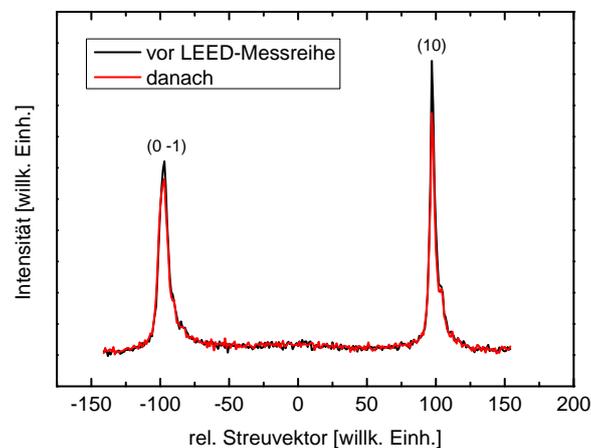


Abb. 4.3 Vergleichende Darstellung von 2D-Intensitätsscans zweier Referenzbeugungsbilder: vor und nach Aufnahme einer I(V)-Messreihe ist die Untergrundintensität unverändert.

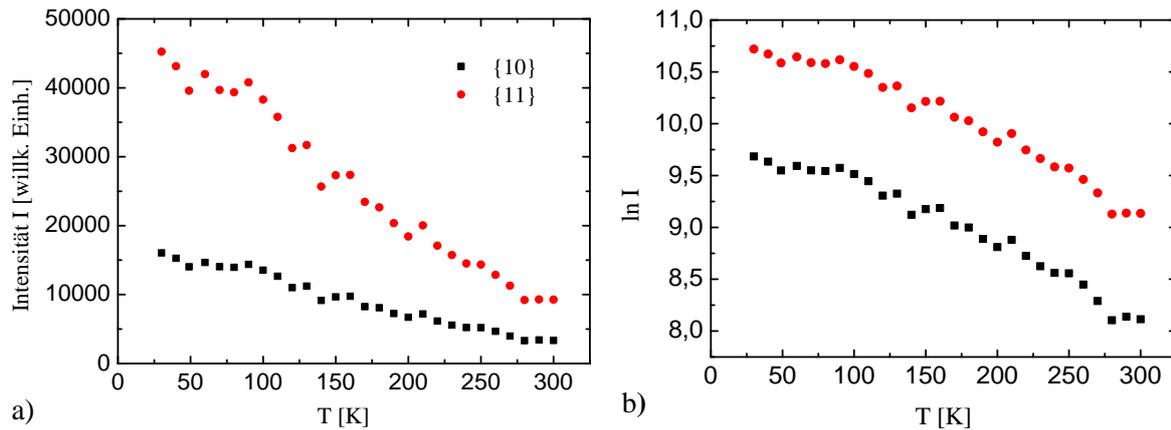


Abb. 4.4 a) Intensität-Temperatur-Kurve von NaF(100) für die {10}- und {11}-Reflexordnung bei 120 eV. b) Logarithmierte Auftragung der Daten zur Bestimmung der effektiven Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D, \text{eff}}$.

Außerdem wurde in separaten Experimenten versucht, die effektive Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D, \text{eff}}$ von NaF(100) zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde eine Intensität-Temperatur-Kurve im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 25 K während der Einkühlung des Kristalls aufgenommen. Für die Primärelektronenenergie bei der Aufnahme wurde kein Peak einer Reflexordnung ausgewählt, sondern sie wurde auf 120 eV gesetzt, da bei diesem Energiewert {10}- und auch {11}-Ordnung eine vergleichsweise starke Intensität besitzen. Die Intensitäten beider Reflexordnungen sind in Abb. 4.4 a) wiedergegeben. Die Werte steigen im gemessenen Intervall von Raumtemperatur bis 25 K um einen Faktor von 4,8. Im Gegensatz zu vergleichbaren Messungen an NaCl, KCl, KBr [Vog01b] und dem später zu besprechenden RbCl kann hier mit fallender Temperatur jedoch keine exponentielle sondern eine in guter Näherung lineare Zunahme der Reflexintensitäten beobachtet werden. Führt man eine lineare Regression an den logarithmierten Intensitätswerten durch, so zeigt sich dementsprechend eine Verschlechterung der Güte des linearen Zusammenhangs, wie in Abb. 4.4 b) zu sehen ist. Errechnet man trotz dieses Umstandes aus der Steigung der logarithmierten Werte nach Gl. (3.15) eine Oberflächen-Debye-Temperatur, so erhält man einen über beide Reflexordnungen gemittelten Wert von 264 K.

4.1.2 I(V)-Analyse

Die experimentellen Daten wurden einer I(V)-Analyse mit dem Programm TENSERLEED unterzogen [Blu01]. Da mit diesem Programm jedoch keine Streuphasen generiert werden können, wurde in einem ersten Schritt für alle vier Temperaturen eine Auswertung der Daten mittels eines kombinierten Einsatzes des PHASE SHIFT PACKAGES [Bar] und SATLEED [Bar95] vorgenommen. Die Strukturoptimierung wurde in SATLEED bei $l_{\text{max}} = 9$ systematisch mit vielen Streuphasensätzen durchgeführt, die zu unterschiedlichen Kombinationen von muffin-tin-Radien für Natrium und Fluor gehörten. Auf diese Weise sollte das Streupotenzial optimiert werden. Der niedrigste Pendry-R-Faktor wurde bei muffin-tin-Radien von 1,53 Å

für Na^+ und $0,79 \text{ \AA}$ für F^- (bzw. 2,9 Bohrradien für Na^+ und 1,5 Bohrradien für F^-) erreicht. Den Sachverhalt zeigt Abb. 4.5.

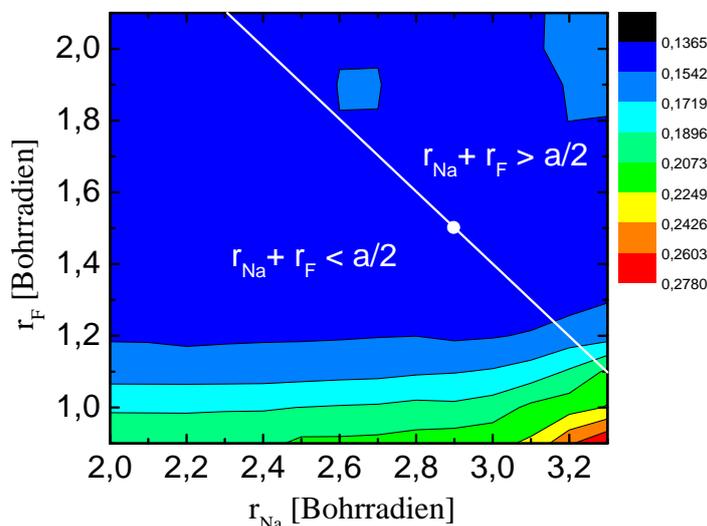


Abb. 4.5 Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors von den muffin-tin-Radien für Natrium und Fluor (Analyse der $I(V)$ -Daten bei 25 K). Der weiße Punkt markiert das absolute Minimum bei 2,9 und 1,5 Bohrradien.

Es fällt auf, dass sich in einem weiten Bereich von muffin-tin-Kombinationen gute R-Faktoren mit $R_p < 0,15$ ergeben. Das Extremum bei 2,9 und 1,5 Bohrradien ist durch den weißen Punkt markiert. Es ist offensichtlich nur schwach ausgeprägt. Die weiße Gerade kennzeichnet die Radienpaare, deren Summe genau die halbe Gitterkonstante ergeben. Sie stellt in Bezug auf den Werteverlauf der R-Faktoren keine kritische Gerade dar, an der sich die Werte in irgendeiner Weise sprunghaft ändern, wie man vielleicht vermuten könnte. Beim hier betrachteten Material NaF liegt das R_p -Minimum also auf dieser Geraden. Der zu dieser Radienkombination gehörige Streuphasensatz war dann die Eingabe für das Erlangen-Tensor-LEED-Programm.

Sowohl die Ionenpositionen als auch die Gitterschwingungen der Ionen in den beiden obersten Lagen²³ wurden mit TENSORLEED angepasst. Als Oberflächenreferenzstruktur wurde das in Abschnitt 2.1.2 vorgestellte Modell eines (100)-Schnittes durch die Volumenstruktur gewählt, das auch in früheren Studien innerhalb des Arbeitskreises WEIß Anwendung fand [Vog01a; Vog02; Här08]. Die Gitterkonstanten bei den vier Temperaturen wurden direkt dem LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen [LaB73] oder mittels des in Anhang 2 angegebenen Polynoms interpoliert. Als Startwerte für die Schwingungsamplituden u wurden die von GUPTA für das Volumen berechneten Werte eingesetzt [Gup75]. Während der Optimierung wurden bei den Rechnungen Relaxationen in alle drei Raumrichtungen zugelassen, in einem weiteren Durchgang nur in Richtung der Oberflächennormalen. Die so

²³ Testweise wurden auch die Lagen 3 und 4 zur Optimierung frei gegeben. Für die Ionen in diesen Lagen wurden jedoch keinerlei Abweichungen von der Volumenstruktur gefunden.

erhaltenen Ergebnisse sind einander gleich, was in Einklang mit der vierzähligen Symmetrie der (100)-Oberfläche steht. Der Parameter l_{\max} wurde wie in der Voranalyse mit SATLEED auf 9 gesetzt und der Startwert für den Realteil des inneren Potentials V_{0r} auf -10 eV. Für den Imaginärteil wurde wie in den früheren Studien der bewährte Wert von 3 eV verwendet. Innerhalb des in TENSERLEED implementierten Suchalgorithmus zum Auffinden der Bestfit-Struktur [Kot97] fanden 50 zufällig ausgewählte Startstrukturen Berücksichtigung, die im Raum der Fitparameter jeweils in insgesamt 10 000 Iterationsschritten (= *generations*) parallel optimiert wurden. Kriterium war dabei die Minimierung des Pendry-R-Faktors.

Die numerischen Ergebnisse für die Verschiebungen der Ionenpositionen Δx und die rms-Schwingungsamplituden u sowie die zugehörigen R-Faktoren sind in den Tab. 4.1 und 4.2 zusammengefasst. Als Optimum für den Realteil des inneren Potentials wurden Werte zwischen -12,2 und -13,8 eV ermittelt. Die theoretischen Bestfit-Kurven für 25 K und 230 K sind in Abb. 4.6 zusammen mit den zugehörigen experimentellen Kurven dargestellt. Für alle untersuchten Temperaturen kann eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und Bestfit-Kurven festgestellt werden, was sich quantitativ in einem gemittelten R-Faktor von ca. 0,2 manifestiert. Es besteht an dieser Stelle eine Diskrepanz zu den mit SATLEED erhaltenen R_p -Werten aus der Voranalyse. Wie oben beschrieben, betrug das R_p -Minimum dort 0,15. Die Bestfit-Kurven reproduzieren sehr gut die Peaklagen der experimentellen Daten, die Intensitäten jedoch nur bedingt. Alle ermittelten Ionenverschiebungen sind betragsmäßig $\leq 0,03$ Å. Die Fehlerbalken sind in der Regel von gleicher Größenordnungen wie die Verschiebungen. Zudem kann keine Systematik aus den Daten herausgelesen werden. Als Ergebnis der LEED-I(V)-Analyse sind die Ionenpositionen in den Oberflächenlagen also nicht signifikant verändert. Anders verhält es sich mit den rms-Schwingungsamplituden u . Wie Tab. 4.2 und Abb. 4.7 entnommen werden kann, sind die Schwingungsamplituden der ersten Lage bei allen vier Temperaturen im Vergleich zum Volumen deutlich erhöht (im Durchschnitt um den Faktor 1,38 für Natrium und Faktor 1,32 für Fluor), die der zweiten Lage immerhin noch leicht (im Durchschnitt um Faktor 1,1 für Natrium bzw. Faktor 1,05 für Fluor). Das Verhältnis $u_{\text{surf}}/u_{\text{bulk}}$ zeigt jedoch keine Tendenz in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tab. 4.1 Ergebnisse der Analyse mit TENSERLEED: Verschiebung der Ionenpositionen Δx . – Die x-Achse ist die Oberflächennormale. Positive Werte für Δx bedeuten eine Verschiebung in Richtung Kristallinneres.

T [K]	R_p	Lage	$\Delta x(\text{Na}^+)$ [Å]	$\Delta x(\text{F}^-)$ [Å]
25	0,1996	1	$-0,020 \pm 0,014$	$-0,004 \pm 0,007$
		2	$-0,016 \pm 0,011$	$0,000 \pm 0,010$
100	0,2196	1	$0,004 \pm 0,021$	$0,010 \pm 0,019$
		2	$-0,010 \pm 0,009$	$0,008 \pm 0,007$
160	0,1934	1	$0,032 \pm 0,018$	$-0,026 \pm 0,035$
		2	$-0,002 \pm 0,009$	$-0,004 \pm 0,017$
230	0,2371	1	$0,008 \pm 0,029$	$-0,014 \pm 0,023$
		2	$-0,016 \pm 0,016$	$-0,008 \pm 0,013$

Tab. 4.2 Ergebnisse der Analyse mit TENSERLEED: rms-Gitteramplituden u .

T [K]	Lage	$u_{\text{Na,surf}}$ [Å]	u_{Bulk} [Å]	Verh.	$u_{\text{F,surf}}$ [Å]	u_{Bulk} [Å]	Verh.
25	1	$0,16 \pm 0,01$	0,11	1,45	$0,14 \pm 0,01$	0,11	1,27
	2	$0,13 \pm 0,02$		1,18	$0,11 \pm 0,01$		1,00
100	1	$0,16 \pm 0,02$	0,12	1,33	$0,14 \pm 0,02$	0,12	1,17
	2	$0,13 \pm 0,03$		1,08	$0,11 \pm 0,02$		0,92
160	1	$0,18 \pm 0,02$	0,14	1,29	$0,19 \pm 0,03$	0,14	1,38
	2	$0,14 \pm 0,02$		1,00	$0,16 \pm 0,01$		1,14
230	1	$0,23 \pm 0,02$	0,16	1,44	$0,23 \pm 0,03$	0,16	1,44
	2	$0,18 \pm 0,02$		1,13	$0,18 \pm 0,02$		1,13

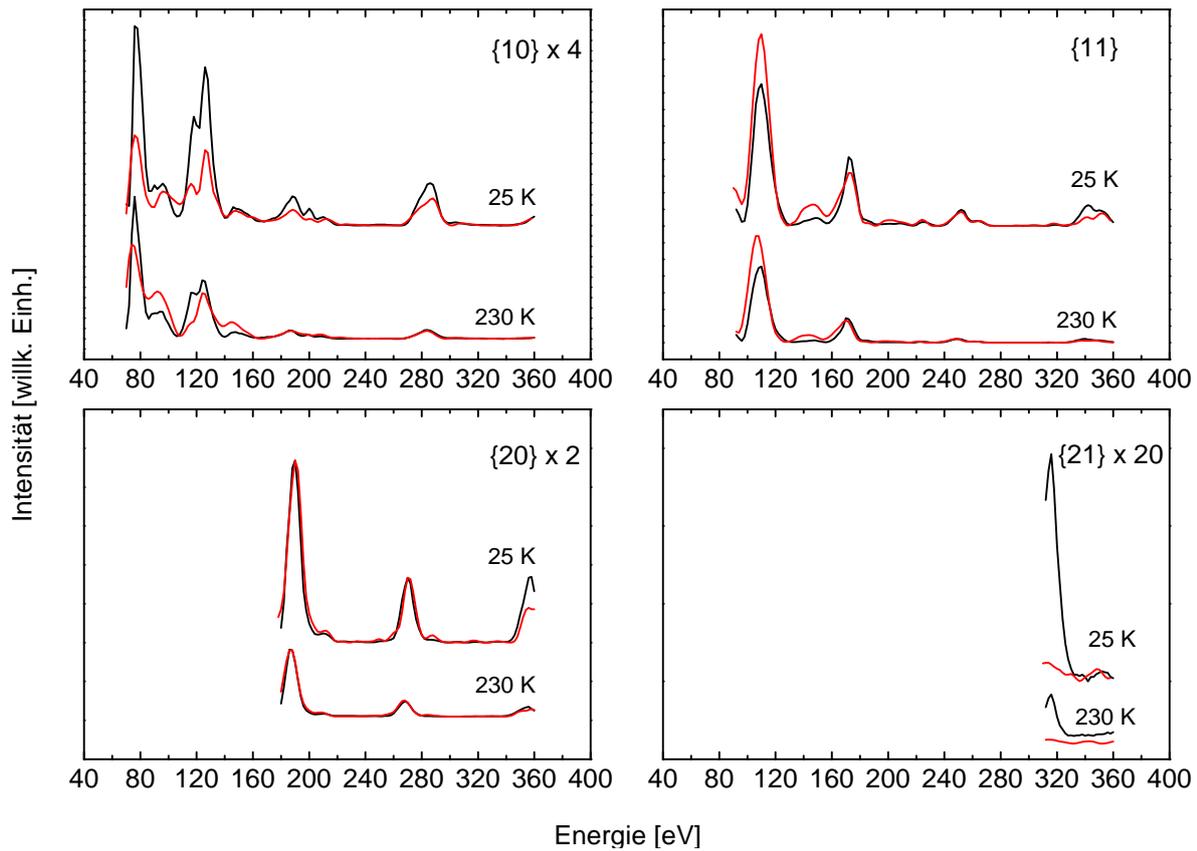


Abb. 4.6 Experimentelle Kurven (schwarz) und theoretische Bestfit-Kurven (rot) für 25 K und 230 K. Der globale R_p -Faktor betrug 0,1996 bei 25 K und 0,2371 bei 230 K.

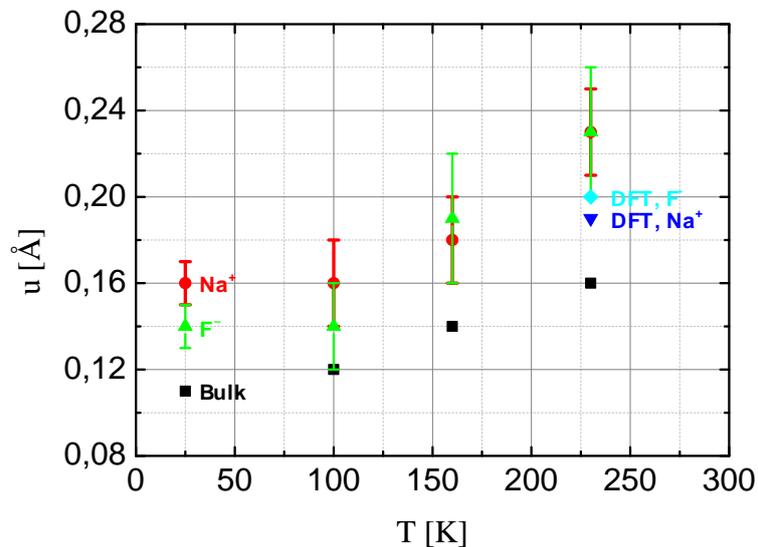


Abb. 4.7 Oberflächen- und Volumen-rms-Schwingungsamplituden für NaF bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Die experimentell ermittelten Oberflächenamplituden sind gegenüber dem Volumen signifikant erhöht.

Tab. 4.3 Ergebnisse der DFT-Rechnungen von VOGT.

Ionenpositionen					
	Lage	$\Delta x(\text{Na}^+) [\text{Å}]$	$\Delta x(\text{F}^-) [\text{Å}]$		
PBE	1	0,0098	-0,0107		
	2	-0,0012	-0,0017		
PW91	1	0,0131	-0,0223		
	2	-0,0037	-0,0037		
quadratische Schwingungsamplituden bei 230 K					
	Lage	$\langle u \rangle_{\perp}^2 [\text{Å}^2]$	$\langle u \rangle_{\parallel}^2 [\text{Å}^2]$	$\langle u \rangle_{\perp}^2 [\text{Å}^2]$	$\langle u \rangle_{\parallel}^2 [\text{Å}^2]$
BO-MD	1	0,014	0,010	0,018	0,010
	2	0,012	0,009	0,011	0,009

4.1.3 DFT-Rechnungen von Vogt

In Ergänzung zu den LEED-Experimenten und der I(V)-Analyse führte VOGT mit dem Programm QUANTUM ESPRESSO [Gia09] periodische DFT-Rechnungen durch, deren Ergebnisse in diesem Abschnitt wiedergegeben werden sollen. Es wurden NaF-Slabs (Slab-Abstand = 50 Å) mit einer (1×1)-Oberflächeneinheit zelle sowie einer Dicke von acht Lagen ausgehend von der unrelaxierten Struktur optimiert. Innerhalb der Rechnungen wurde für das Austausch-Korrelations-Potenzial ein Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional (PBE) oder ein Perdew-Wang-91-Funktional (PW 91) angenommen. Bei periodischen DFT-Rechnungen wird die Integration über das unendlich ausgedehnte System im realen Raum in der Regel durch eine Summation über endlich viele Punkte in der ersten Brillouin-Zone ersetzt. Hier wurden die \mathbf{k} -Raum-Punkte entsprechend einem 4×4×1 Monkhorst-Pack-Gitter gewählt. Die cut-off-Energie betrug 60 Ry (= 816 eV). Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 gegeben. Bei der Verwendung des PBE-Funktional ergab sich eine Einwärtsverschiebung des Na^+ von ca. 0,01 Å und eine Auswärtsverschiebung des F^- von gleicher Größe. Dieser Effekt ist bei der Verwendung des PW91-Funktional qualitativ gleich, jedoch quantitativ etwas stärker ausgeprägt. In beiden Fällen sind die errechneten Verschiebungen für die Ionen in der zweiten Lage um eine Größenordnung kleiner. Ferner wurden mit einer Born-Oppenheimer-Molekulardynamiksimulation (BO-MD) die quadratischen Schwingungsamplituden senkrecht und parallel zur Oberfläche berechnet, die ebenfalls in der Tabelle angegeben sind. Definiert man die rms-Schwingungsamplituden u mit $u = \sqrt{\langle u \rangle_{\perp}^2 + 2 \cdot \langle u \rangle_{\parallel}^2}$, so ergeben sich 0,19 Å (Na^+) und 0,20 Å (F^-) für die erste Lage und jeweils 0,17 Å für die zweite Lage. Diese Werte sind somit kleiner als die aus dem Experiment bestimmten. Eine Diskussion der hier präsentierten Resultate unter Berücksichtigung theoretischer Vorhersagen erfolgt gemeinsam mit den Resultaten zu RbCl(100) und weiteren Materialien in Unterkapitel 4.3.

4.2 Die reine RbCl(100)-Oberfläche

Mit der (100)-Oberfläche von Rubidiumchlorid wurde an einer weiteren (100)-Oberfläche eines Alkalihalogenids eine LEED-I(V)-Analyse durchgeführt. Diese Untersuchung schließt an die Studien über RbBr(100) und RbI(100) an, die im Arbeitskreis WEIß bereits unternommen worden sind [Här08]. Es wird damit möglich sein, die natürlichen Spaltflächen der Rubidiumhalogenide vergleichend zu betrachten. Auf diesen Punkt wird in Unterkapitel 4.3 ausführlicher eingegangen.

In der Fachliteratur finden sich bisher keine Arbeiten über eine Strukturanalyse von RbCl(100). Die Oberfläche wurde jedoch bereits als Substrat verwendet, um das Wachstum anderer Alkalihalogenide zu studieren [Saf93; Gil96]. Auf die Oberflächengüte des Substrats und mögliche Abweichungen von der Volumenstruktur wurde dort aber nicht eingegangen. CHERN et al. sowie BISHOP et al. untersuchten die Oberflächendynamik von RbCl(100) mittels Helium-Atomstrahl-Streuung [Che89; Bis93]. Beide Arbeiten entstanden im gleichen Arbeitskreis und wurden im Wesentlichen auch gleich durchgeführt. Der Fortschritt in letzterer Arbeit besteht in einer verbesserten Signalstärke und -auflösung. *Time-of-flight*-Spektren von an der Oberfläche gestreuten He-Atomen wurden gemessen und in Energietransferspektren umgewandelt, aus denen dann schließlich die Oberflächendispersionsrelation $\omega(\mathbf{k})$ bestimmt wurde. Sie weist eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten auf [Che77].

4.2.1 LEED-Experimente

Die Untersuchungen an RbCl(100) wurden analog zu NaF(100) durchgeführt. Wo nötig, wird auf Unterschiede in den experimentellen Einzelheiten und bei der Auswertung hingewiesen.

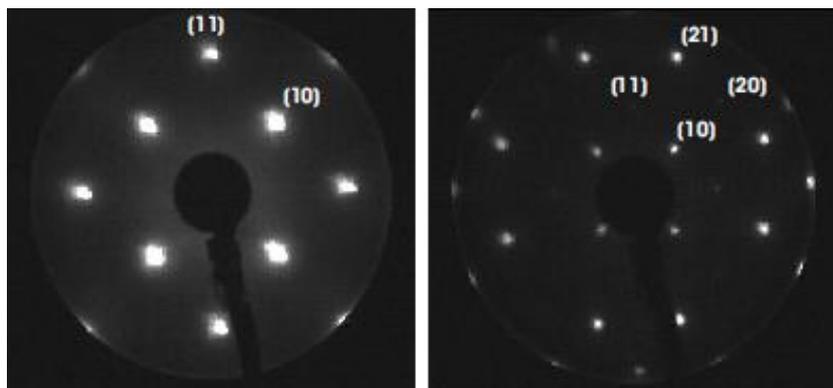


Abb. 4.8 Beugungsbilder der reinen RbCl(100)-Oberfläche bei einer Kristalltemperatur von 30 K. Beim linken Beugungsbild betrug die Primärelektronenenergie 60 eV, rechts 150 eV.

Die LEED-Experimente fanden unter senkrechtem Elektroneneinfall statt. Bereits bei Raumtemperatur lassen sich bei geeigneten Energien scharfe Beugungsreflexe an der

RbCl(100) beobachten. Bei Kristalltemperaturen von 30 K und 100 K wurden I(V)-Kurven im Bereich von 50 bis 350 eV aufgenommen, wobei die Energieschrittweite 2 eV betrug. Unterhalb von 50 eV begannen die Beugungsreflexe instabil zu werden. Abb. 4.8 zeigt exemplarisch zwei Beugungsbilder aus der bei 30 K aufgenommenen I(V)-Messreihe. Im Energiebereich der I(V)-Kurve konnten insgesamt sechs verschiedene Beugungsreflexordnungen beobachtet werden. Die extrahierten I(V)-Kurven sind in Abb. 4.9 wiedergegeben. Die gestrichelten Linien markieren die Peaklagen, wie sie aus Rechnungen nach der kinematischen Streutheorie erhalten werden. Der I(V)-Kurvenverlauf konnte an mehreren unterschiedlichen Kristallstellen in unabhängigen Experimenten reproduziert werden.²⁴ Bei RbCl(100) ist die {10}-Reflexordnung die intensivste. Im Vergleich zu NaF(100) ist der hier auftretende Intensitätsabfall der I(V)-Kurven bei Temperaturerhöhung auf 100 K stärker ausgeprägt, was konsistent mit der deutlich niedrigeren Volumen-Debye-Temperatur von RbCl ist (165 K gegenüber 492 K für NaF). Aus diesem Grund war es jedoch nicht möglich, bei höheren Substrattemperaturen als 100 K I(V)-Kurven aufzunehmen. Die Reflexintensitäten sind dann so schwach, dass eine verlässliche Reflexintegration über größere Energiebereiche nicht mehr möglich war. Die aufaddierten Energiebereiche der einzelnen Reflexordnungen betragen 1168 eV (30 K) bzw. 988 eV (100 K).

Intensität-Temperatur-Messreihen an der RbCl(100) wurden bei mehreren Primärelektronenenergien aufgenommen, während der Kristall eingekühlt wurde. Sie zeigen das in Abb. 4.10 a) exemplarisch für 80 eV dargestellte Verhalten. Wie bereits erwähnt, ist die durch den Debye-Waller-Effekt hervorgerufene Intensitätsabnahme bei steigender Substrattemperatur deutlich stärker ausgeprägt als bei NaF. Nach Logarithmieren der Intensitätswerte ergeben sich die näherungsweise linearen Kurvenverläufe in Abb. 4.10 b). Aus den Anstiegen wurden nach Gl. (3.15) die effektiven Oberflächen-Debye-Temperaturen $\Theta_{D, \text{eff}}$ bestimmt. Im arithmetischen Mittel ergibt sich ein Wert von 94 K.

²⁴ Auf eine Videosequenz der Beugungsbilder an der reinen RbCl(100) auf der beigelegten DVD ist verzichtet worden, da zwei Sequenzen zu einer mit CO₂ bedeckten Oberfläche gezeigt werden.

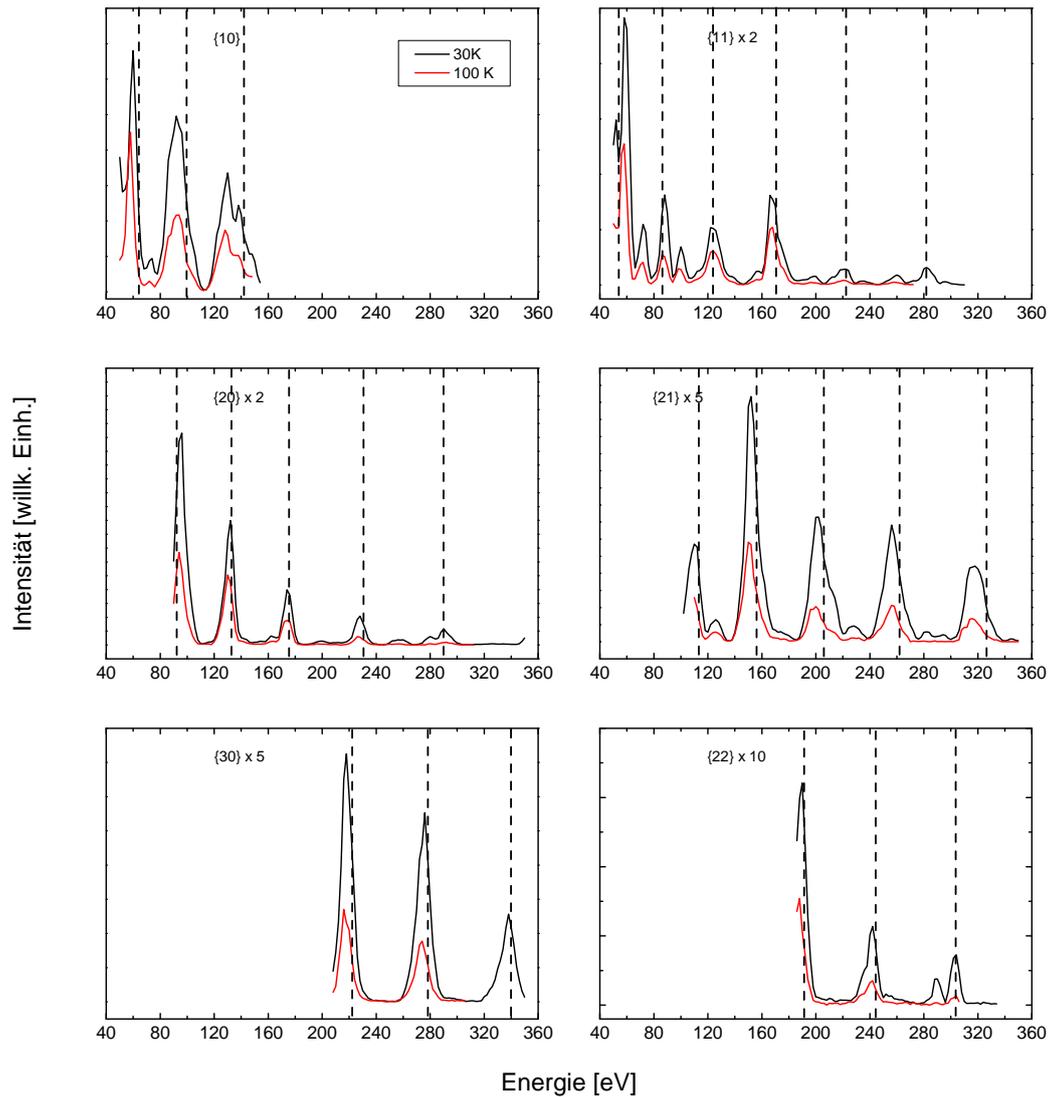


Abb. 4.9 Extrahierte $I(V)$ -Kurven der sechs beobachteten Beugungsreflexordnungen bei den beiden Temperaturen (30 K, 100 K). Die gestichelten Linien kennzeichnen die Peaklagen, die sich aus der kinematischen Streutheorie ergeben.

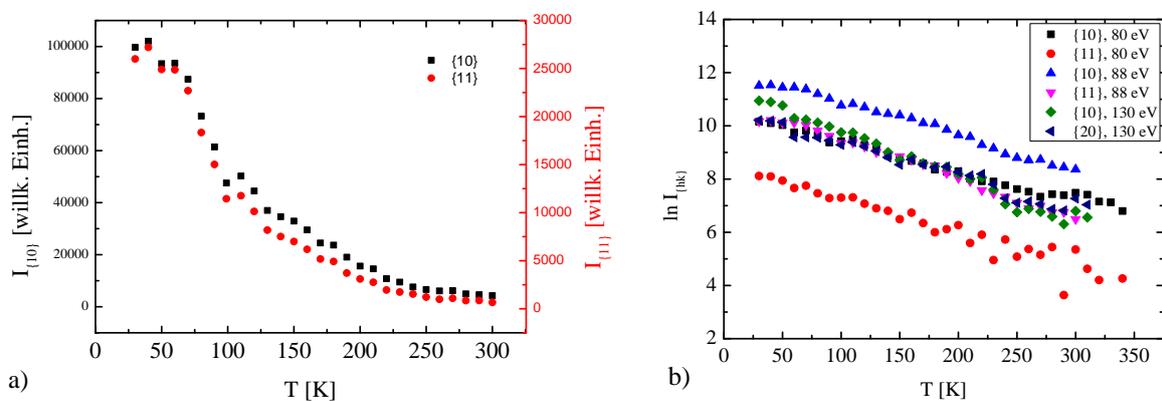


Abb. 4.10 a) Während der Einkühlung des Kristalls aufgenommene Intensität-Temperatur-Messreihen für die $\{10\}$ - und $\{11\}$ -Reflexordnung bei 80 eV. b) Linearisierte Auftragung der Daten verschiedener Energien zur Bestimmung der effektiven Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D, \text{eff}}$.

4.2.2 I(V)-Analyse

Die Analyse der experimentellen I(V)-Daten von RbCl(100) brachte in einigen Punkten wesentliche Unterschiede zu NaF(100), wie im Folgenden verdeutlicht werden soll. Das Streupotenzial wurde wiederum durch einen kombinierten Einsatz des PHASE SHIFT PACKAGES und SATLEED ($l_{\max} = 7$) in ausführlichen Testreihen optimiert. Zunächst wurden bei 30 K nur die experimentellen I(V)-Daten der ersten vier Reflexordnungen {10}, {11}, {20} und {21} herangezogen, um bestmögliche Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen zu anderen Alkalihalogeniden zu gewährleisten. Innerhalb der LEED-Rechnungen wurden die muffin-tin-Radien im weiten Bereich von 1,2 bis 2,8 Å für Rubidium und 0,6 bis 1,4 Å für Chlor (in Bohrradien: 2,3 bis 5,3 bzw. 1,1 bis 2,7) variiert. Die Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors von den Radien ist in Abb. 4.11 dargestellt. Generell fällt auf, dass kein besonders deutlich ausgeprägtes Minimum vorliegt und der R-Faktor außerdem wesentlich empfindlicher auf den Radius des Anions als den des Kations ist. Dieses Verhalten ähnelt dem von NaF und ist typisch für alle bisher im AK WEIß untersuchten Alkalihalogenide (siehe Unterkapitel 4.3). Für RbCl ergab sich ein minimaler R_p -Wert von 0,15 bei der muffin-tin-Radienkombination von 2,43 Å für Rubidium und 1,00 Å für Chlor (bzw. 4,6 und 1,9 Bohrradien), die in Abb. 4.11 als weißer Punkt markiert ist. Die Radiensumme ist also ähnlich groß wie die halbe Gitterkonstante bei 30 K ($\approx 3,27$ Å).

Für $l_{\max} = 8$ bei dieser Radienkombination fiel R_p auf 0,14. Bei noch höheren l_{\max} -Werten folgte mit SATLEED keine Verbesserung mehr. Dieser Effekt des Programms konnte bereits in den Studien an RbBr und RbI festgestellt werden [Här07]. Berücksichtigt man in der Optimierung die I(V)-Daten aller sechs bei 30 K beobachtbaren Reflexordnungen, ergibt sich qualitativ das gleiche Bild wie in Abb. 4.11. Das absolute Minimum des R-Faktors liegt ebenfalls bei 4,6 bzw. 1,9 Bohrradien, ist jedoch etwas größer als in der Anpassung mit nur vier Reflexordnungen: 0,18 bei $l_{\max} = 7$ und 0,16 bei $l_{\max} = 8$. Unterzieht man die bei 100 K gemessenen I(V)-Daten der gleichen Prozedur, so verschiebt sich die Lage des R_p -Minimums leicht zu 4,8 und 2,0 Bohrradien, hat aber einen etwa doppelt so hohen Wert von 0,31. Dies überrascht mit Blick auf NaF(100), wo es zwar auch mit steigender Substrattemperatur tendenziell zu einer Verschlechterung des R-Faktors kommt, die jedoch wesentlich geringer ist (vgl. Tab. 4.1). Eine Erklärung für diesen ungewöhnlichen Effekt kann bisher nicht gegeben werden, er kann jedoch als konsistent mit den jetzt zu besprechenden Ergebnissen von TENSERLEED betrachtet werden.

Die zu den optimalen muffin-tin-Radien gehörigen Streuphasen wurden als Eingabe für TENSERLEED verwendet. Die zu setzenden Systemparameter wurden denselben Quellen entnommen sowie die festzulegenden Programmeinstellungen analog zu NaF gewählt:

- Oberflächenreferenzstruktur nach Abb. 2.4
- Gitterkonstanten nach [LaB73] bzw. dem zugehörigen Polynom in Anhang 2
- Startwerte für die Volumenschwingungsamplituden u nach GUPTA [Gup75]
- $l_{\max} = 8$
- Startwerte für inneres Potenzial: $V_{0r} = -10$ eV und $V_{0i} = 3$ eV
- Suchalgorithmus nach KOTTCKE und HEINZ [Kot97] mit 200 zufällig ausgewählten Startstrukturen und 20 000 Iterationsschritten (= *generations*).

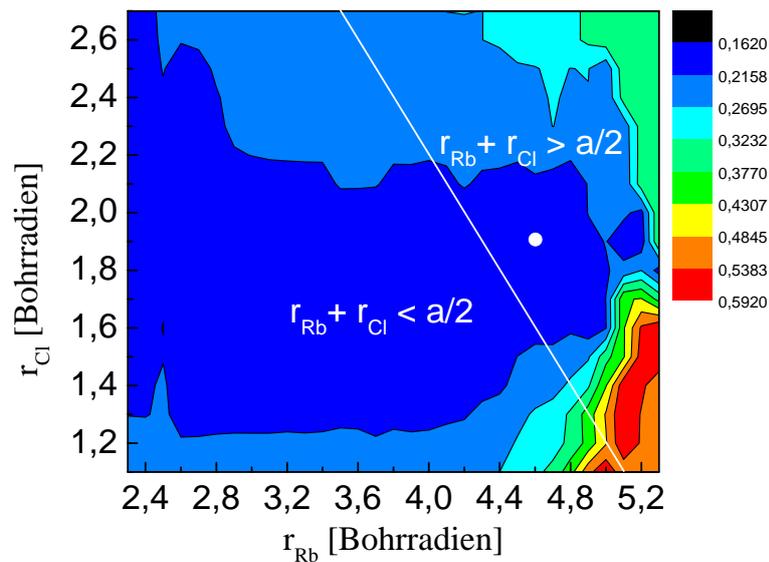


Abb. 4.11 Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors von den muffin-tin-Radien für Rubidium und Chlor (Analyse der $I(V)$ -Daten bei 30 K). Der weiße Punkt markiert das absolute Minimum bei 4,6 und 1,9 Bohrradien.

Innerhalb der Rechnungen wurden die beiden obersten RbCl-Lagen zur Optimierung frei gegeben. Die numerischen Resultate für die Verschiebungen der Ionenpositionen Δx und die rms-Schwingungsamplituden u sowie die zugehörigen R-Faktoren sind in den Tab. 4.4 und 4.5 zusammengefasst. Im Vergleich zu den mit SATLEED berechneten R-Faktoren liegen sie bei TENSERLEED für die beiden Temperaturen wesentlich dichter beisammen, wobei der Wert für 100 K sogar besser ist als der bei 30 K. Bei 30 K liegen alle Verschiebungen im Bereich der Fehlergrenzen, für 100 K wurde auf eine explizite Fehlerrechnung verzichtet. Das Kation ist in beiden Lagen jeweils nach außen relaxiert, die Anionenposition ist faktisch unverändert. Außerdem sieht man für beide Temperaturen, dass die Kationverschiebungen in der zweiten Lage betragsmäßig ungefähr doppelt so groß sind wie in der ersten Lage.

Ein anderes Bild zeigt sich für die Schwingungsamplituden bei beiden Temperaturen. Für 30 K ergibt sich in der ersten Lage im Vergleich zum Volumen eine gemittelte Erhöhung der Schwingungsamplituden etwa um den Faktor 1,5 und in der zweiten Lage um 1,3. Dieser Befund ist analog zu den NaF-Ergebnissen bei 25 K. Für 100 K sieht es jedoch anders aus. Hier ergibt sich für die erste Lage nur eine äußerst geringe Amplitudenerhöhung und in der zweiten Lage sind die Amplituden verringert (Faktor $\sim 0,8$). Als mögliche Ursache dieses unerwarteten Ergebnisses wurde die Beschränkung auf nur zwei anzupassende Lagen vermutet. Dies ist aber nicht der Fall, da sich der Effekt bei der Freigabe weiterer Lagen sogar noch verstärkte. Bei drei und vier anzupassenden Lagen wird die Amplitudenverringering auch schon für die erste Lage festgestellt und die Werte für tiefere Lagen fallen auf unsinnig niedrige Werte (kleiner als die Nullpunktschwingungen). Zumindest kann dieses TENSERLEED-Ergebnis aber in einem gewissen Sinn als konsistent mit den SATLEED-Ergebnissen bezeichnet werden. Dort trat bei 30 K ein qualitativ guter R-Faktor auf, bei 100 K jedoch ein ungleich schlechterer. Die fehlende Anpassung der Schwingungsamplituden

innerhalb von SATLEED wirkte sich dort dann über eine Verschlechterung des R-Faktors aus. Ein ähnliches Ergebnis für die Oberflächenschwingungsamplituden wurde an RbBr(100) und RbI(100) ebenfalls beobachtet [Här07]. Auch für RbI ergab sich mit den beiden Analyseprogrammen eine deutliche Diskrepanz beim R-Faktor ($R_p(\text{SATLEED}) = 0,25 > R_p(\text{TENSERLEED}) = 0,16$), für RbBr wurden hingegen vergleichbar gute R-Faktoren errechnet ($R_p(\text{SATLEED}) = 0,14 > R_p(\text{TENSERLEED}) = 0,13$). Eine Erklärung für dieses Phänomen kann wie gesagt bisher nicht gegeben werden, jedoch wird die Diskussion im Abschnitt 4.3.4 noch einmal aufgenommen.

Als Optimum für den Realteil des inneren Potentials wurden rund -5,8 eV ermittelt. Die theoretischen Bestfit-Kurven aus SATLEED als auch TENSERLEED im Vergleich mit den experimentellen Daten sind in Abb. 4.12 dargestellt.

Tab. 4.4 Ergebnisse der Analyse mit TENSERLEED: Verschiebung der Ionenpositionen Δx . – Die x-Achse ist die Oberflächennormale. Positive Werte für Δx bedeuten eine Verschiebung zum Kristallinneren.

T [K]	R_p	Lage	$\Delta x(\text{Rb}^+) [\text{Å}]$	$\Delta x(\text{Cl}^-) [\text{Å}]$
30	0,2678	1	$-0,016 \pm 0,034$	$-0,004 \pm 0,081$
		2	$-0,034 \pm 0,039$	$-0,002 \pm 0,050$
100	0,2178	1	-0,020	-0,006
		2	-0,044	-0,014

Tab. 4.5 Ergebnisse der Analyse mit TENSERLEED: rms-Gitteramplituden u .

T [K]	Lage	$u_{\text{Rb,surf}} [\text{Å}]$	$u_{\text{Bulk}} [\text{Å}]$	Verh.	$u_{\text{Cl,surf}} [\text{Å}]$	$u_{\text{Bulk}} [\text{Å}]$	Verh.
30	1	$0,16 \pm 0,07$	0,11	1,45	$0,19 \pm 0,13$	0,12	1,58
	2	$0,13 \pm 0,10$		1,18	$0,17 \pm 0,16$		1,42
100	1	0,17	0,16	1,06	0,19	0,17	1,12
	2	0,13		0,81	0,14		0,82

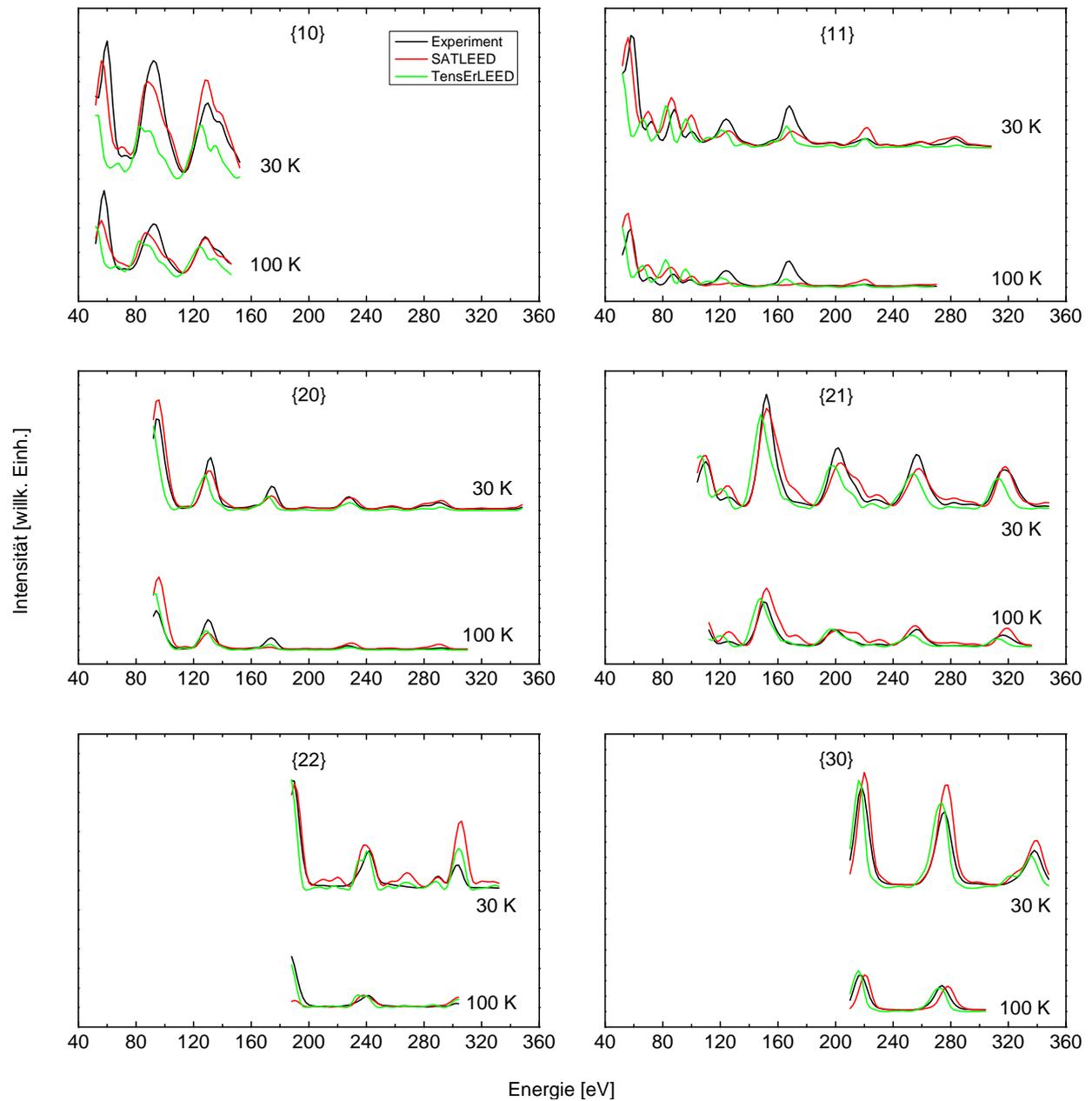


Abb. 4.12 Vergleich der experimentellen $I(V)$ -Kurven von RbCl(100) mit den theoretischen Bestfit-Kurven aus SATLEED und TENSERLEED für 30 K und 100 K.

4.3 Alkalihalogenid(100)-Oberflächen – ein kurzer Überblick

Neben den in den beiden vorangegangenen Unterkapiteln präsentierten Ergebnissen sind im Arbeitskreis WEIB bisher die (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide LiF [Vog02], NaCl [Vog07], KCl [Vog01a], KBr [Vog02], RbBr und RbI [Här08] untersucht und einer LEED-I(V)-Analyse unterzogen worden. Hinzu kommen die mittels MEIS (engl. *medium energy ion scattering*) gewonnenen Strukturergebnisse von OKAZAWA et al. an KI(100) [Oka02]. Somit liegen experimentelle Strukturstudien zu (100)-Oberflächen von immerhin neun Alkalihalogeniden vor. Im Folgenden soll ein erster Versuch unternommen werden, die experimentellen Daten und gewonnenen Erkenntnisse zu den (100)-Oberflächen dieser Stoffklasse vergleichend zu betrachten. Für dieses Vorhaben wäre es natürlich wünschenswert, auch Daten der übrigen Alkalihalogenide heranzuziehen. Bisher finden sich in der Literatur jedoch keine Arbeiten zu Strukturuntersuchungen an den (100)-Oberflächen von LiCl, LiBr, LiI, NaBr, NaI und RbF. Zu KF(100) existiert wenngleich keine Strukturanalyse so doch zumindest eine vergleichende AFM-Arbeit, in der auch KCl und KBr untersucht worden sind [Car98]. Prinzipielle Probleme bei der Gewinnung experimenteller Daten sind zumindest für die beiden Natriumhalogenide NaBr und NaI nicht zu erwarten, da entsprechende Einkristalle von kommerziellen Anbietern wie beispielsweise KORTH [Kor12] angeboten werden. Die verbleibenden Verbindungen sind in der Regel nicht ohne weiteres kommerziell erhältlich. Der KF-Einkristall, dessen (100)-Oberfläche von CARPICK et al. mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht worden ist [Car98], wurde in einem Universitätslabor gezogen. Problematisch ist auch das auf KF folgende Alkalifluorid. Die Züchtung von RbF-Einkristallen wäre sehr aufwendig, da im Fall dieses stark hygroskopischen Fluorids bereits die Präparation von wasserfreiem Ausgangsmaterial äußerst schwierig ist. Die Wasserfreiheit müsste zudem während des gesamten Züchtungsprozesses gewährleistet werden, was zu sehr hohen Kosten für gezüchtete Einkristalle führen würde [Ück08]. Dieser Umstand kann zumindest für die RbF-Oberfläche das Fehlen entsprechender Untersuchungen erklären. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde aus diesem Grund von anfänglich angedachten Untersuchungen an RbF(100) abgesehen. Nichtsdestotrotz ist RbF ein potenziell interessantes Material, da mit seiner Untersuchung zum einen der experimentelle Datensatz für die Rubidiumhalogenide komplett wäre und es zum anderen für Analogiestudien zu NaCl geeignet ist. Beide Stoffe besitzen eine exakt gleiche Volumengitterkonstante von $5,64 \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur.

In der folgenden Diskussion werden die Ergebnisse zu den (100)-Oberflächen Beachtung finden, die aus den LEED-Experimenten und zugehörigen I(V)-Analysen ermittelt worden sind. Wenn zu einer Oberfläche bei mehreren Temperaturen I(V)-Kurven aufgenommen worden sind, werden jeweils die Ergebnisse bei der niedrigsten Temperatur angegeben. Das Ziel ist bestmögliche Vergleichbarkeit. Sechs der im AK WEIB untersuchten Alkalihalogenide wurden quasi bei gleicher Temperatur untersucht (Bereich 18 K bis 30 K). Nur die Experimente zu RbBr und RbI fanden bei 156 K bzw. 183 K statt [Här08], da mit der dort gewählten Versuchsanordnung zu diesem Zeitpunkt keine tieferen Substrattemperaturen realisierbar waren. Für etwaige Vergleiche von Oberflächeneigenschaften mit den Volumeneigenschaften der Materialien sind einige davon in Tab. 4.6 angegeben.

Tab. 4.6 Einige Volumeneigenschaften der Alkalihalogenide. In der ersten Zeile sind jeweils die Volumengitterkonstanten a bei RT in Å angegeben [Ash01, S. 516], in Zeile zwei die rms-Schwingungsamplituden (Kation/Anion) bei 300 K in Å [Gup75], in Zeile drei die Volumen-Debye-Temperaturen Θ_D in K [Ash01, S. 584] und in der vierten Zeile die Bandlücke in eV [Poo75].

	F	Cl	Br	I
Li	4,02	5,13	5,50	6,00
	0,19 / 0,15	0,26 / 0,23	0,29 / 0,25	0,36 / 0,27
	730	422	–	–
	13,6	9,4	7,6	–
Na	4,62	5,64	5,97	6,47
	0,18 / 0,18	0,24 / 0,22	0,27 / 0,24	0,30 / 0,27
	492	321	224	164
	11,7	8,6	7,7	–
K	5,35	6,29	6,60	7,07
	0,21 / 0,22	0,26 / 0,26	0,28 / 0,29	0,32 / 0,31
	336	231	173	131
	10,9	8,5	7,8	6,2
Rb	5,64	6,58	6,85	7,34
	0,23 / 0,24	0,27 / 0,28	0,29 / 0,30	0,34 / 0,33
	–	165	131	103
	10,4	8,2	7,7	6,1

4.3.1 Vergleich der Beugungsbilder und I(V)-Kurven

Bei der Aufnahme von I(V)-Messreihen mit dem späteren Ziel einer I(V)-Analyse sollte ein möglichst breiter Energiebereich ΔE überstrichen werden, um möglichst viel Oberflächeninformation zu erhalten bzw. die resultierenden Fehlerbalken für die Ergebnisse der Analyse (siehe Anhang 3) möglichst klein zu halten. Der messbare Energiebereich ist jedoch zu beiden Seiten hin begrenzt. Ab einer hinreichend kleinen Primärelektronenenergie beginnt sich eine Alkalihalogenidoberfläche negativ aufzuladen.²⁵ Zwischen dem Energiebereich stabiler Beugungsreflexe und der Aufladung liegt noch ein mehr oder minder breiter Bereich mit instabilen Beugungsreflexen. Bei hinreichend hohen Energien befinden sich die Reflexintensitäten im Bereich des Untergrundes und können somit nicht mehr integriert werden. Beide Grenzen wurden in den durchgeführten Experimenten jeweils soweit als möglich ausgelotet. Die Primärelektronenenergien, unterhalb derer die Beugungsreflexe bei den einzelnen Oberflächen instabil werden, sind in Tab. 4.7 jeweils in der zweiten Zeile eines Materials aufgeführt. Es fällt eine gewisse Substanzspezifität auf, eine strenge Regel lässt sich aus den vorliegenden Daten jedoch nicht ableiten.

²⁵ Für Metalloberflächen hingegen gibt es auch Arbeiten mit VLEED (*very low energy electron diffraction*) bei sehr geringen Primärelektronenenergien. So wurde in einer Arbeit beispielsweise die Sauerstoffadsorption an Ru(001) im Bereich von 5 bis 35 eV untersucht [Pfn91].

Tab. 4.7 Zusammenstellung einiger Untersuchungsergebnisse an Alkalihalogenid(100)-Oberflächen: 1. Zeile: niedrigste Substrattemperatur, für die gegenwärtig I(V)-Daten vorliegen; 2. Zeile: Elektronenenergie, unterhalb der die Beugungsbilder instabil werden; 3. Zeile: Beugungsreflex mit der größten Maximalintensität; 4. Zeile: optimierter Realteil des inneren Potentials in eV (TENSERLEED bzw. SATLEED); 5. Zeile: Oberflächen-Debye-Temperatur(en).

	F	Cl	Br	I
Li	23 K – {10} – / -13,6 –			
Na	25 K < 70 eV {11} -13,8 / -10,9 264 K	25 K < 70 eV {10} -13,8 / -9,2 164 – 174 K		
K		18 K – {11} – / -4,9 135 – 156 K	22 K – {11} -6,2 / -2,6 85 – 105 K	
Rb		30 K < 50 eV {10} -6,2 / -5,8 94 K	156 K < 30 eV {11} und {20} -5,2 / -5,0 –	183 K < 36 eV {10} -4,8 / -4,2 –

Aus erfolgreichen LEED-Experimenten gehen als Rohmaterial die LEED-I(V)-Kurven hervor. Sie sind für die jeweilige Oberfläche charakteristisch und können daher als deren „Fingerabdruck“ angesehen werden. Quantitativ zeigt das Tab. 4.8. Die vorliegenden experimentellen I(V)-Datensätze von acht Alkalihalogeniden wurden mit dem Pendry-R-Faktor R_p verglichen, der im Wesentlichen auf die Peaklagen empfindlich ist. Das dazu verwendete Programm wurde von VOGT geschrieben. In der Tabelle angegeben ist ein mit der überstrichenen Primärelektronenenergie pro Reflex gewichteter Gesamt-R-Faktor. Nur bei einem von 28 gemischten Paaren nimmt R_p einen vergleichsweise niedrigen Wert an, liegt also eine gewisse Übereinstimmung der Kurvenverläufe vor: für den Vergleich von RbCl mit KBr ergibt sich ein Wert von 0,656. Die experimentellen I(V)-Kurven der ersten vier Beugungsordnungen dieser beiden Substrate sind in Abb. 4.13 gemeinsam dargestellt. Dieses Ergebnis kann teilweise mit Gl. (3.6) interpretiert werden. Im Ausdruck für den Gitterfaktor $|G|^2$ wird deutlich, dass die Lage der Intensitätsmaxima von der Gittergeometrie und nicht von substanzspezifischen Größen abhängt. Stoffe mit ähnlichen Gitterkonstanten müssen somit unabhängig von den konkreten Kat- und Anionen ähnliche LEED-I(V)-Kurven hervorrufen. Beim Vergleich der Volumengitterkonstanten in Tab. 4.6 oder Anhang 1 fällt auf, dass dies unter den Alkalihalogeniden gerade bei RbCl und KBr ($a = 6,58 \text{ \AA}$ bzw. $a = 6,60 \text{ \AA}$)

der Fall ist. Zur weiteren Überprüfung dieser Aussage kämen auch die Paare RbF und NaCl ($a = 5,64 \text{ \AA}$) sowie NaBr und LiI ($a = 5,97 \text{ \AA}$ bzw. $a = 6,00 \text{ \AA}$) in Frage. Von diesen vier Stoffen liegen aber wie bereits erwähnt bis auf NaCl keine experimentellen $I(V)$ -Kurven vor. Die dennoch in Abb. 4.13 offensichtlichen Abweichungen der $I(V)$ -Kurven, die zu keinem besseren Wert als $R_P = 0,656$ führen, sind auf Substanzspezifika zurückzuführen.

Tab. 4.8 Errechnete Pendry-R-Faktoren beim Vergleich experimenteller LEED- $I(V)$ -Kurven verschiedener Substrate. Beim Vergleich von $I(V)$ -Kurven mit sich selbst wird natürlich der Idealwert $R_P = 0$ erhalten.

	LiF	NaF	NaCl	KCl	RbCl	KBr	RbBr	RbI
LiF	0	1,155	0,884	0,931	1,07	1,15	1,014	1,205
NaF		0	0,964	1,069	1,125	1,002	1,046	0,979
NaCl			0	1,011	0,827	0,942	0,891	1,03
KCl				0	1,023	1,009	1,089	0,905
RbCl					0	0,656	1,133	1,139
KBr						0	1,192	0,966
RbBr							0	1,068
RbI								0

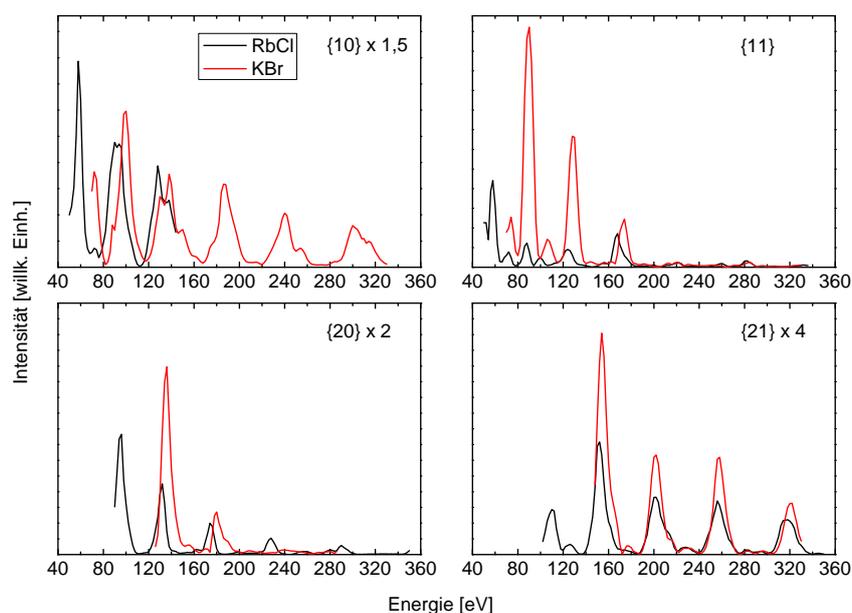


Abb. 4.13 Vergleichende Darstellung der experimentellen $I(V)$ -Kurven von RbCl(100) bei 30 K und KBr(100) bei 22 K.

Die Maximalintensität der I(V)-Kurven der Alkalihalogenid(100)-Oberflächen tritt nicht immer innerhalb derselben Reflexordnung auf. Während z. B. die maximale LEED-Intensität der NaF(100) bei 110 eV in der {11}-Reflexordnung liegt, so sind es bei NaCl(100) die 84 eV in der {10}-Ordnung.²⁶ Der wohl immer stärkste aber bei senkrechtem Elektroneneinfall nicht sichtbare (00)-Reflex sei hier nicht berücksichtigt. In Zeile 3 von Tab. 4.7 ist jeweils die intensitätsstärkste Reflexordnung angegeben. Man könnte erwarten, dass immer die {10}-Ordnung die stärkste sein sollte. Diese Aussage kann man auf ein optisches Analogon stützen. Bei der Beugung von monochromatischem Licht der Intensität I_0 an einem eindimensionalen Gitter mit Spaltanzahl N , Spaltabstand a und Spaltbreite b gilt für die vom Winkel γ abhängige Intensitätsverteilung $I(\gamma)$ auf einem dahinter angebrachten Schirm der Ausdruck

$$I(\gamma) = \frac{I_0}{N^2} \left(\frac{\sin \beta}{\beta} \right)^2 \left(\frac{\sin N \alpha}{\alpha} \right)^2 \quad (4.1)$$

mit $\beta = (k \cdot b)/2 \cdot \sin \gamma$ und $\alpha = (k \cdot a)/2 \cdot \sin \gamma$ [Hec01, S. 678]. Die angegebene Funktion beschreibt eine mit steigender Beugungsordnung k kleiner werdende Intensität der Hauptmaxima. Genau dieser Fall liegt für die I(V)-Kurven von LiF, NaCl, RbCl und RbI auch vor, nicht jedoch für NaF, KCl, KBr und RbBr. Die Ursache ist natürlich darin zu suchen, dass ein LEED-Experiment zum geschilderten optischen Sachverhalt nicht streng analog ist, sondern die Analogie in drei Punkten an Grenzen stößt: 1. die „Spalte“ des LEED-Experiments (also die streuenden Atome bzw. Ionen einer binären Verbindung vom Typ MX) sind ganz allgemein nicht gleichwertig wie die Striche eines optischen Gitters gleichwertig sind, so verhalten sie sich bei unterschiedlichen Primärelektronenenergien – und somit Elektronenwellenlängen – unterschiedlich (energieabhängige Streuphasen) und 2. sind bei LEED-Experimenten Mehrfachstreuungsprozesse wesentlich. Die Mehrfachstreuungsprozesse sind hier entscheidend. Denn gerade für die isoelektronischen Alkalihalogenide NaF, KCl und RbBr, für die die Streuphasen beider Spezies jeweils sehr ähnlich sind (siehe dazu für NaF die Abb. A3.2 in Anhang 3) und somit Punkt 1 hinfällig ist, trifft die Vorhersage aus der Analogie nicht zu. In den genannten Fällen ist die {11}-Ordnung (NaF, KCl) bzw. die {20}-Ordnung (RbBr) die intensitätsstärkste. Bei KBr ist es ebenfalls die {11}-Ordnung.

4.3.2 Parameter aus den LEED-I(V)-Analysen

Innerhalb der I(V)-Analysen der experimentell gewonnenen Kurven wurde oft zunächst eine Optimierung der Radien des muffin-tin-Streupotenzials durch einen kombinierten Einsatz des PHASE SHIFT PACKAGES [Bar] und SATLEED [Bar95] durchgeführt, wie es für NaF(100) und RbCl(100) weiter oben ausführlich beschrieben worden ist. Beim Ausprobieren unterschiedlicher I_{\max} -Werte ergab sich eine schrittweise deutliche Verkleinerung des R-Faktors bis zu

²⁶ Die Kenntnis der Maximalintensität einer I(V)-Messreihe ist auch aus einem messtechnischen Grund von Interesse: sie dient als Maßstab zur Einstellung der MCP-Spannung U_{MCP} . Die Spannung muss auf einen Wert gesetzt werden, so dass die Maximalintensität im Beugungsbild gerade nicht sättigt. Auf diese Weise kann die Dynamik der LEED-Apparatur optimal ausgenutzt werden.

$l_{\max} = 7$. Bei größeren Werten folgten nur noch schwache Verbesserungen. Unter dem Gesichtspunkt möglichst kurzer Rechenzeiten können umfangreichere muffin-tin-Optimierungen also bedenkenlos bei $l_{\max} = 7$ durchgeführt werden. Der Streuphasensatz zur optimalen Kombination von muffin-tin-Radien wurde dann für weitergehende Rechnungen in SATLEED oder TENSERLEED eingesetzt. Die eigentlichen Ergebnisse zur optimierten Oberflächenstruktur und den angepassten Schwingungsamplituden zunächst noch auslassend, sind in Tab. 4.9 einige in den LEED-I(V)-Analysen ermittelte nicht-strukturelle Parameter zusammengestellt. Die Materialien sind mit den Temperaturen aufgeführt, zu denen I(V)-Daten über einen Energiebereich ΔE vorliegen. Verglichen werden können die mittels SATLEED und TENSERLEED erreichten Pendry-R-Faktoren, der optimierte Realteil V_{0r} des inneren Potentials, als auch die innerhalb von SATLEED optimierten muffin-tin-Radien.

Tab. 4.9 Zusammenstellung von Parametern die LEED-I(V)-Analysen betreffend.

	T [K]	ΔE [eV]	l_{\max}	R_P (SAT)	R_P (ERL)	V_{0r} [V]	optimale muffin-tin-Radien Kation/Anion	
							SAT / ERL	[Å] [Bohrrad.]
LiF	23	484	7	0,133	-	-13,6 / -	1,38 / 0,58	2,6 / 1,1
NaF	25	786	9	0,137	0,200	-10,9 / -13,8	1,53 / 0,79	2,9 / 1,5
	100	786	9	-	0,220	- / -12,2	-	-
	160	786	9	-	0,193	- / -13,8	-	-
	230	786	9	-	0,237	- / -12,2	-	-
NaCl	25		7	0,133	0,126	-9,2 / -13,8	1,64 / 0,90	3,1 / 1,7
	100		7	-	0,127	- / -12,2	-	-
	160		7	-	0,121	- / -12,1	-	-
	230		7	-	0,170	- / -13,8	-	-
KCl	18	616	7	0,130	-	-4,9 / -	2,17 / 0,85	4,1 / 1,6
KBr	22	870	8	0,164	0,167	-2,6 / -6,2	2,33 / 0,95	4,4 / 1,8
RbCl	30	1168	8	0,162	0,268	-5,8 / -6,2	2,43 / 1,01	4,6 / 1,9
	100	988	8	0,307	0,218	-5,8 / -7,8	2,54 / 1,06	4,8 / 2,0
RbBr	156	638	7	0,246	0,339	-5,0 / -5,2	2,49 / 1,32	4,7 / 2,5
RbI	183	648	7	0,141	0,269	-4,2 / -4,8	2,43 / 1,11	4,6 / 2,1

Betrachtet man zunächst nur die in SATLEED erhaltenen R_P -Werte, so fällt auf, dass bis auf zwei Ausnahmen alle im Bereich von 0,13 bis 0,16 liegen und damit eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie vorliegt. Die RbCl-Daten bei 100 K sowie die RbBr-Daten führten zu signifikant schlechteren Werten von 0,307 bzw. 0,246. Der gute R_P -Wert von 0,162 für RbCl bei 30 K spricht gegen einen reinen Substrateffekt. Bei den Systemen, für die I(V)-Analysen mit beiden Programmen vorliegen, lässt sich beim vergleichenden Blick auf die mit TENSERLEED ermittelten R_P -Werte feststellen, dass diese im Mittel schlechter sind als bei SATLEED. Jedoch ist es nicht so, dass mit TENSERLEED systematisch schlechtere R_P -Werte erhalten werden. Für NaCl (25 K) und KBr liegt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden R_P -Werten vor. Bei NaF (25 K), RbCl (30 K und 100 K), RbBr und RbI treten hingegen Diskrepanzen auf: während für NaF (25 K), RbCl (30 K),

RbBr und RbI der SATLEED-Wert besser ist, so ist es bei RbCl (100 K) der R_P -Wert aus TENSERLEED. Diese Unterschiede sprechen dagegen, dass die R_P -Diskrepanzen rein programm-basiert sind. Worin die konkreten Ursachen liegen, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden. Zumal es mit Blick auf Abb. 4.12, in der die theoretischen Bestfits aus SATLEED und TENSERLEED mit den experimentellen $I(V)$ -Daten von RbCl verglichen werden, nicht unbedingt einleuchtet, warum bei 30 K der SATLEED- R_P -Wert besser ist und bei 100 K der von TENSERLEED. Es kann jedoch resümiert werden, dass die Ursachen nicht rein substratbedingt und auch nicht rein programm-basiert sein können.

Bei dem Realteil des inneren Potentials V_{0r} werden mit TENSERLEED systematisch betragsmäßig höhere Werte errechnet. Die Differenzen zu den SATLEED-Werten werden mit größeren Beträgen größer. Die Werte wurden auch bereits weiter oben in Tab. 4.7 angegeben, da sich das dortige Schema besser eignet, um eventuelle Regelmäßigkeiten in den einzelnen homologen Reihen zu erkennen. Auf Grundlage der vorliegenden Daten hat es den Anschein, als ob der Wert innerhalb einer Alkalimetallreihe mit wachsendem Anion betragsmäßig kleiner wird. V_{0r} verhält sich also sehr ähnlich wie die Bandlücken der Stoffe (vgl. die Abbildung in Anhang 1). Für eine Halogenidreihe lässt sich hingegen keine Systematik erkennen.

Schließlich sollen noch die optimalen muffin-tin-Radien betrachtet werden. Man erkennt, dass mit steigender Periode im PSE für die Kationen als auch die Anionen die optimalen Radienwerte tendenziell anwachsen, was plausibel erscheint. Bezieht man auch die Abhängigkeit des R_P -Faktors von den gewählten Radien mit ein, so sieht der funktionale Zusammenhang bei allen sieben Alkalihalogenid-Oberflächen, für die die muffin-tin-Radien systematisch optimiert worden sind, qualitativ wie bei NaF und RbCl aus (vgl. Abb. 4.5 und Abb. 4.11). Vergleichend ist diese Abhängigkeit in der Abb. 4.14 für mehrere untersuchte Materialien dargestellt. Der R_P -Faktor ist deutlich empfindlicher auf den Anionen- als auf den Kationenradius. Hier zeigt sich also wieder eine „Anionensystematik“ wie beim optimalen V_{0r} -Wert und der Bandlücke auch. Die beiden Oberflächen RbCl(100) und RbBr(100) bieten im Vergleich mit den übrigen Oberflächen eine Besonderheit: die Summe der optimalen muffin-tin-Radien ist bei ihnen größer als der Lagenabstand $a/2$, die sphärischen Potentiale von Kat- und Anion durchdringen sich also. Bei den übrigen Systemen ist die Summe kleiner als $a/2$ oder annähernd damit identisch. Es wird jedoch in allen in Abb. 4.14 enthaltenen Diagrammen deutlich, dass die eingezeichnete weiße Linie, die jeweils die Grenze zwischen Potenzialdurchdringung und Nicht-Durchdringung markiert, keine kritische Gerade ist.

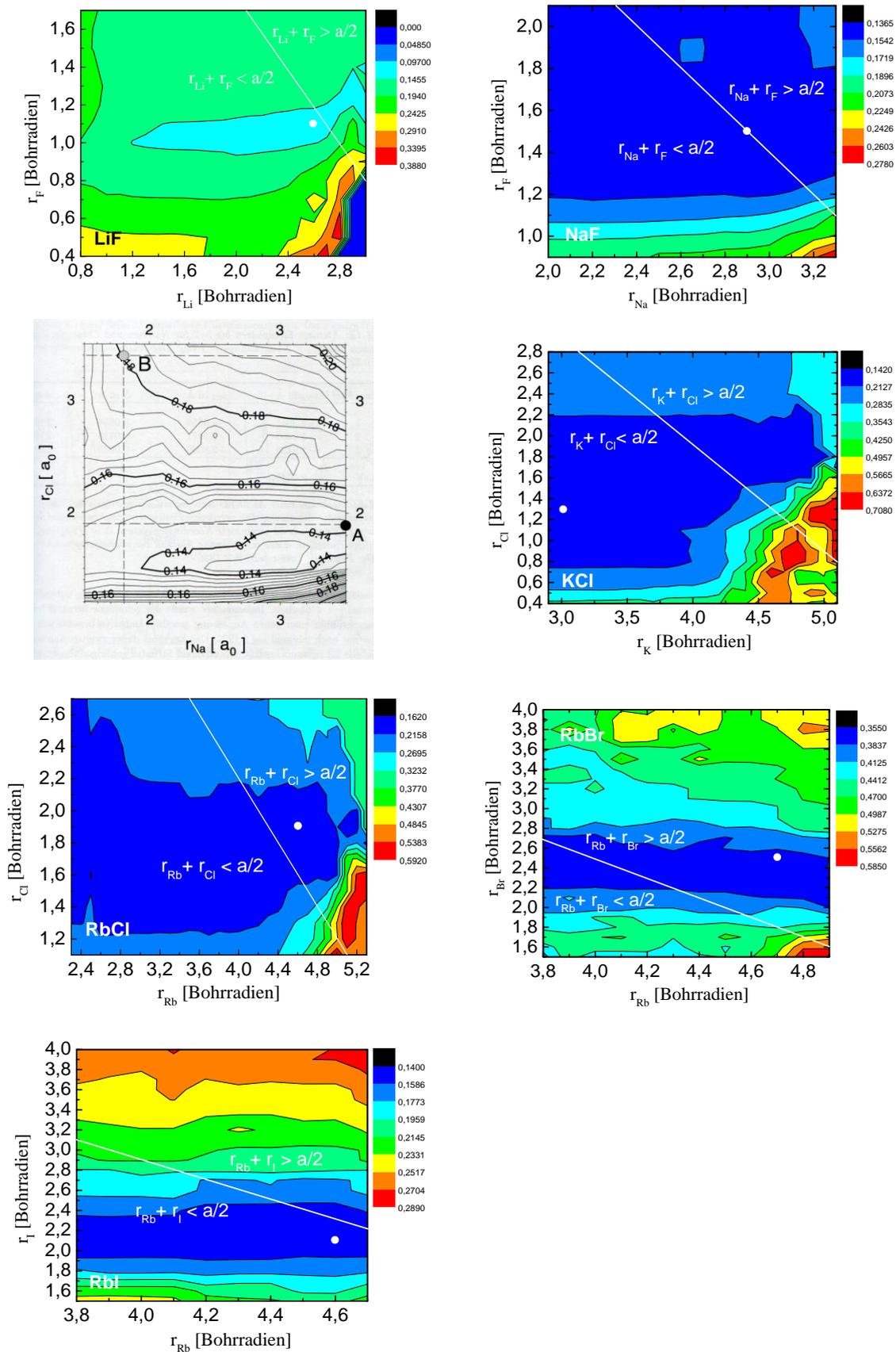


Abb. 4.14 Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors von den muffin-tin-Radien für verschiedene Alkalihalogenide. (Das NaCl-Diagramm ist der Dissertationsschrift von VOGT entnommen [Vog01b].)

4.3.3 Ergebnisse der Strukturoptimierung

Nach der vergleichenden Betrachtung der experimentellen Rohdaten und der nicht-strukturellen Parameter aus den I(V)-Analysen in den beiden vorangegangenen Abschnitten soll das Augenmerk jetzt auf den Ionenverschiebungen liegen. Um eine gute Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Systemen und auch mit Literaturwerten zu gewährleisten, wurden die **relative Lagenabstandsveränderung** e sowie das **relative Rumpling** ε , wie sie in den Gl. (2.4a) und (2.5a) definiert worden sind, als Vergleichsparameter ausgewählt. Die experimentellen Ergebnisse für den ersten Lagenabstand und das Rumpling der ersten Lage sind in Tab. 4.10 den Ergebnissen aus zwei theoretischen Arbeiten gegenübergestellt, in denen jeweils Schalenmodellrechnungen für fast alle Alkalihalogenide durchgeführt worden sind [Ben67; Wet85]. DFT-Rechnungen liegen zwar noch nicht in gleichwertiger Breite vor, wurden aber ggfs. berücksichtigt. Für das Experiment sind jeweils die mit TENSERLEED ermittelten Werte angegeben. Liegen solche nicht vor (LiF, KCl), wurde auf die SATLEED-Werte zurückgegriffen.

Die experimentell ermittelten Strukturveränderungen im Vergleich zum Volumen sind bei allen untersuchten Alkalihalogeniden gering. Urteilt man nach der Tendenz der Ergebnisse, so ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für die Materialien NaCl, KBr und RbBr am besten. NaCl weist die größten Effekte auf, hier sind alle experimentellen Ergebnisse $> 1\%$. Die meisten e - und ε -Werte anderer Verbindungen liegen jedoch unter 1% . Das ist konsistent mit den Schalenmodellrechnungen, die ebenfalls nur geringe Änderungen liefern, wobei die ältere Arbeit von BENSON und CLAXTON jedoch zum Großteil stärkere Effekte als die Arbeit von DE WETTE et al. voraussagt. Beide theoretischen Arbeiten ergeben für alle Systeme eine Lagenabstandscontraktion, d.h. $e < 0$. Aus 11 der 15 durchgeführten I(V)-Analysen erhält man für das jeweilige System ebenfalls eine Kontraktion. Die vier Ausnahmen sind KCl, für das ein unveränderter oberster Lagenabstand resultiert, sowie LiF, NaF (25 K) und RbI, bei denen eine „unechte“ Lagenabstandscontraktion vorliegt, d. h. in Wirklichkeit eine minimale Vergrößerung des obersten Lagenabstandes. Für LiF mit einem vergleichsweise großen Wert von 1% könnte der Sachverhalt am einfachsten durch eine I(V)-Analyse mit TENSERLEED näher untersucht werden, die bisher nicht vorliegt. Ein weiterer Schritt wäre dann der Versuch der Aufnahme von I(V)-Kurven über einen größeren Energiebereich ΔE , da dieser für LiF der mit Abstand kleinste ist (vgl. Tab. 4.9). Im Fall von NaF liegt die Vergrößerung des obersten Lagenabstandes nur für eine Substrattemperatur von 25 K vor, bei den drei anderen Temperaturen ergibt sich ebenfalls eine Kontraktion.

Das relative Rumpling ε betrachtend ermitteln die Schalenmodellrechnungen für die hier untersuchten Materialien durchweg positive Werte, d.h. Einwärtsrelaxation des Kations und Auswärtsrelaxation des Anions. Die Ausnahme bildet KCl, für welches DE WETTE et al. ein Rumpling von $-1,9\%$ errechnen. Aus experimenteller Sicht gibt es vier Ausnahmen: NaF (25 K, 100 K) und RbCl (30 K, 100 K). Diese vier Negativrumplings gehören jedoch selbst unter den ohnehin insgesamt sehr niedrigen Werten noch zu den kleineren. So bleibt die einzige deutliche Abweichung von den theoretischen Vorhersagen aus Schalenmodellrechnungen die Vergrößerung des obersten Lagenabstandes von LiF mit 1% . VOGTS DFT-Ergebnisse zu LiF mit PW91-Funktionalen reproduzieren die Vergrößerung des obersten Lagenabstandes jedoch und liefern gleichzeitig das positive Rumpling [Vog08]. Tendenziell

Tab. 4.10 Relative Lagenabstandsveränderung e des ersten Lagenabstandes und relatives Rumpling ϵ der ersten Lage verschiedener Alkalihalogenid(100)-Oberflächen (in %) aus LEED-I(V)-Analysen im Vergleich mit Ergebnissen aus theoretischen Studien. Die jeweilige Arbeit, aus der die experimentellen Ergebnisse stammen, ist direkt hinter dem Material angegeben.

	T [K]	Experi- ment e ϵ	Theorie 1 [Ben67] e ϵ	Theorie 2 [Wet85] e ϵ	Theorie 3 DFT e ϵ
LiF [Vog02] (SATLEED)	23	1,0	-5,4	-0,9	PW91 [Vog08] 0,4
		1,3	2,4	1,5	3,4
NaF	25	0,2	-2,0	-0,6	PBE [Här10] -0,1
		-0,3	0,4	0,3	1,0
	100	-0,3			PW91 [Här10] 0,1
		-0,1			1,8
160	-0,3				
	1,3				
230	-0,4				
		0,5			
NaCl [Vog07]	25	-1,1	-2,6	-0,6	PBE [Li07] -0,6
		1,6	3,3	1,6	1,9
	100	-1,3			
		1,7			
160	-1,8				
	1,6				
230	-1,8				
		1,1			
KCl [Vog01a] (SATLEED)	18	0	-1,5	-0,7	
		0,9	1,1	-1,9	
KBr [Vog02]	22	-0,4	-1,5	-0,4	
		0,7	1,6	0,1	
RbCl	30	-0,2	-1,6	-0,7	
		-0,2	0,4	0,1	
100	-0,5				
		-0,2			
RbBr [Här08]	156	-2,2	-1,4	-0,4	
		0,4	0,9	2,9	
RbI [Här08]	183	0,1	-1,4	-1,2	
		1,2	1,8	5,6	

ähnlich sieht das Ergebnis mit PW91-Funktionalen auch für NaF aus [Här10]. Mit einem PBE-Funktional hingegen wurde für NaF eine leichte Kontraktion des obersten Lagenabstandes errechnet. LI et al. erreichten mit dem Einsatz von PBE-Funktionalen für das Material NaCl eine sehr gute Übereinstimmung mit den Schalenmodellrechnungen als auch mit den experimentellen Werten [Li07] und kamen mit anderen Funktionalen (LDA, PBE-WC) auf ähnlich gute Ergebnisse.

4.3.4 Oberflächen-Debye-Temperaturen und Schwingungsamplituden

An einigen der betrachteten Alkalihalogenide (NaF, NaCl, KCl, KBr, RbCl) wurden Temperatureffekte mit Intensität-Temperatur-Messungen studiert. NaCl, KCl und KBr [Vog01b] als auch das im Rahmen dieser Arbeit gemessene RbCl zeigen eine exponentielle Abnahme der Substratreflexintensitäten mit steigender Substrattemperatur. Aus den logarithmierten Intensitätsdaten wurden nach Gl. (3.15) die Oberflächen-Debye-Temperaturen ermittelt (siehe Tab. 4.11). NaF hingegen weicht von dem für die anderen Materialien geschilderten Verhalten ab. Hier wurde bei 120 eV in guter Näherung ein linearer $I - T$ - und nicht etwa ein linearer $\ln(I) - T$ -Verlauf gemessen (siehe Abb. 4.4). Dieser Sachverhalt sollte in künftigen Experimenten noch einmal bei anderen Elektronenenergien geprüft werden. Eine nur sehr schwache Krümmung im Kurvenlauf würde auf Grund der vergleichsweise großen Härte des Materials nicht überraschen. Im arithmetischen Mittel ist die Volumen-Debye-Temperatur bei den hier gemessenen Alkalihalogeniden um den Faktor 1,76 höher als die Oberflächen-Debye-Temperaturen. Die MX(100)-Oberflächen verhalten sich in dieser Hinsicht auch quantitativ nicht anders als viele andere niedrig indizierte Einkristallobersflächen (vgl. [Hov86, S. 45]). Die Oberflächen RbBr(100) und RbI(100) wurden von HÄRTEL in einer Diplomarbeit untersucht. Intensität-Temperatur-Messreihen wurden dabei jedoch nicht aufgenommen [Här07]. Gleiches gilt für die von VOGT analysierte LiF(100)-Oberfläche [Vog02].

Tab. 4.11 Debye-Temperaturen nach ASHCROFT und MERMIN [Ash01, S. 584] im Vergleich mit den experimentell ermittelten Oberflächen-Debye-Temperaturen.

	$\Theta_{\text{bulk}} / \text{K}$	$\Theta_{\text{surf}} / \text{K}$	$\Theta_{\text{bulk}} / \Theta_{\text{surf}}$
NaF	492	264	1,864
NaCl	321	174	1,845
KCl	231	146	1,582
KBr	173	100	1,73
RbCl	165	94	1,755

An den Materialien NaF, NaCl, KBr, RbCl, RbBr und RbI wurden mittels TENSERLEED auch die Schwingungsamplituden der Ionen in der Oberfläche lagenspezifisch angepasst (an LiF und KCl bisher nicht). Die beiden Natriumhalogenide wurden jeweils bei vier Temperaturen (25, 100, 160 und 230K), RbCl bei zwei Temperaturen (30, 100 K), die verbleibenden Materialien bei nur einer Temperatur untersucht. Bei NaF, NaCl, KBr und RbCl (30 K) konnte bei allen Temperaturen eine deutliche Erhöhung der Schwingungsamplituden der Ionen in der ersten Lage (Faktor 1,2 bis 1,5) und eine moderatere Erhöhung in der zweiten Lage beobachtet werden. Bei NaF ist keine Systematik der Amplitudenvergrößerung in Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten. Bei NaCl hingegen nimmt die Vergrößerung für beide Ionen mit steigender Temperatur leicht ab. Die Rubidiumhalogenide zeigen ein davon abweichendes Verhalten. Bei RbCl (100 K) und RbI (183 K) sind in der ersten Lage keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zum Volumen zu erkennen, bei RbBr (156 K) sind die Amplituden leicht erhöht (Faktor ca. 1,27). In der zweiten Lage zeigt sich für RbCl bei beiden Ionen im Vergleich zum Volumen sogar eine Abnahme der Schwingungsamplituden, für RbBr eine Abnahme beim Kation für RbI eine Abnahme beim Anion. Auf diese überraschenden Befunde hin wurden die entsprechenden Eingabedateien für die zugehörigen LEED-I(V)-Analysen nachträglich noch einmal genau geprüft, so dass ein trivialer Fehler in der Datenauswertung mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Dagegen spricht außerdem, dass der „Verkleinerungseffekt“ jeweils in allen durchgeführten Testrechnungen einer Analyse auftrat und sich bei den drei Materialien innerhalb der Optimierung noch verstärkte, wenn tiefere Lagen (dritte und vierte Lage) ebenfalls zur Anpassung freigegeben wurden. Zudem kommt der Effekt eben nur in der homologen Rubidiumreihe und bei Substrattemperaturen oberhalb von 100 K vor. Mit Blick auf Tab. 4.6 fallen für die Rubidiumverbindungen innerhalb der Alkalihalogenide keine Besonderheiten bei den Volumenschwingungsamplituden ins Auge. Eine nähere Betrachtung der theoretischen Arbeit von GUPTA [Gup75] zeigt jedoch, dass bei den Rubidiumhalogeniden die Volumenschwingungsamplituden des jeweiligen Anions über den gesamten Temperaturbereich größer sind als die des Rb^+ . Dies ist ansonsten nur noch bei KF und KCl der Fall, von denen jedoch keine Daten zur Prüfung vorliegen. (Die experimentellen I(V)-Daten zu KCl wurden mit SATLEED ausgewertet.) Zur weiteren Abklärung dieses Sachverhalts wären prinzipiell natürlich auch experimentelle Ergebnisse zu RbF wünschenswert. Auf die damit verbundene Problematik wurde weiter oben bereits eingegangen.

4.3.5 Ergebnisse zu anderen MX(100)-Oberflächen mit NaCl-Struktur

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Versuch unternommen, einige Ergebnisse der bisher an Alkalihalogenid(100)-Oberflächen durchgeführten Experimente vergleichend zu betrachten. Da neben den behandelten Alkalihalogeniden auch viele andere binäre Verbindungen in der NaCl-Struktur kristallisieren,²⁷ insgesamt über 200 [Sma97, S. 30], hätte ein Vergleich noch viele weitere Oberflächen umfassen können. Dies war jedoch nicht das Ziel der vorgelegten Arbeit. Daher soll an dieser Stelle nur angemerkt werden, dass eine

²⁷ Einige Aspekte dazu sind im Anhang 1 der Arbeit zusammengestellt.

Ausdehnung des Vergleichs durchaus wünschenswert ist. Interessant wäre z.B. eine detaillierte vergleichende Betrachtung mit den experimentellen Ergebnissen zu den oxidischen Materialien mit NaCl-Struktur, die eben nicht nur dieselbe Gitterstruktur aufweisen, sondern von denen die meisten ebenfalls von der Ionenbindung dominiert werden (siehe die Abbildung in Anhang 1). So sind mehrere oxidische Materialien bereits einer LEED-I(V)-Analyse unterzogen worden. Das Standardbeispiel ist in diesem Fall Magnesiumoxid (MgO), dessen (100)-Oberfläche sogar von verschiedenen Gruppen behandelt worden ist, u.a. [Bla91; Fer98]. Einen Ergebnis- und Literaturüberblick zu einigen oxidischen Materialien bietet das Werk von HENRICH und COX [Hen96, S. 30], in dem die (100)-Oberflächen von MgO, CaO, NiO, CoO, MnO und EuO behandelt werden.

5 CO₂-Adsorption an NaF(100) und RbCl(100)

Im Anschluss an die Untersuchungen der reinen (100)-Oberflächen von NaF und RbCl folgten Experimente zur Adsorption einfacher Moleküle auf den genannten Substraten. Den Schwerpunkt bildeten dabei systematische Untersuchungen zur CO₂-Adsorption, die in diesem Kapitel vorgestellt werden.

Während sich in der Fachliteratur bisher keine anderen Arbeiten zu CO₂ auf den Substraten NaF und RbCl finden, sind einige homologe Systeme zum Teil bereits sehr ausführlich betrachtet worden. So ist das System CO₂ auf NaCl(100) sehr gut und breit erforscht, wie u. a. HUSTEDT feststellt [Hus98]. Er bringt in seiner Arbeit neben eigenen Ergebnissen auch eine umfangreiche Literatursammlung zum Thema. Eine spätere Arbeit über eine I(V)-Analyse am System stammt von VOGT und WEIB [Vog03]. Auch die CO₂-Adsorption auf den Oberflächen KBr(100), MgO(100) und KCl(100) war bereits Gegenstand einiger Arbeiten, z.B. [Els95; Mei96; Red98; Tra11]. In der vorliegenden Arbeit wurden für die beiden Systeme NaF(100)-CO₂ und RbCl(100)-CO₂ mittels IR-Spektroskopie Phasendiagramme erarbeitet. Mit Hilfe zahlreicher aufgenommener Adsorptionsisothermen und -isobaren sollten die sich auf den Oberflächen ausbildenden CO₂-Phasen erfasst werden. Anschließend wurden ausgewählte Bereiche des jeweiligen Phasenraums tiefergehend IR-spektroskopisch untersucht und ergänzend LEED-Experimente durchgeführt. Bei den zu Beginn der Experimentierreihen gewählten Werten für Substrattemperatur und Gasdruck wurde sich an den oben genannten Studien zu homologen Systemen orientiert. Für die Adsorptionsexperimente wurde Kohlenstoffdioxid (¹²C¹⁶O₂) der Reinheit 4.5 (Firma LINDE) benutzt. In den im Ultrahochvakuumrezipienten GÜNTHER aufgenommenen Massenspektren konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden (siehe Abb. 5.1). Innerhalb IR-spektroskopischer Experimente wurden jedoch auch schwache Absorptionen beobachtet, die eine geringfügige Verunreinigung mit dem Isotopomer ¹³C¹⁶O₂ belegen.

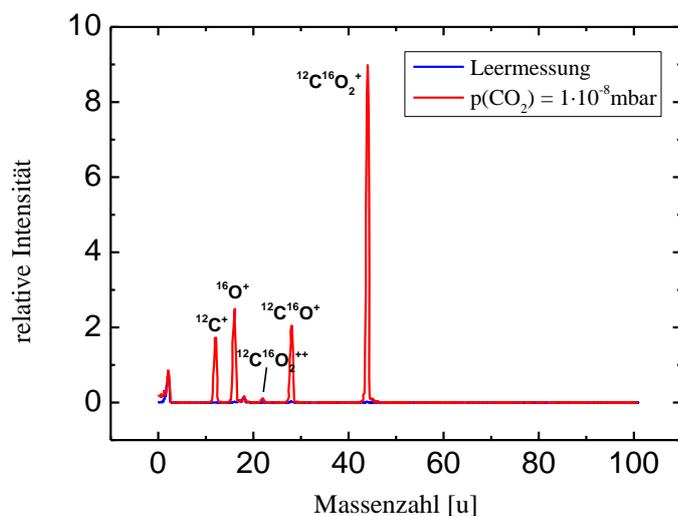


Abb. 5.1 Bei einem Druck von $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ im Rezipienten aufgenommenes Massenspektrum.

Wenn auch vor dem Verfassen dieser Arbeit keine Studien zur CO₂-Adsorption an NaF(100) und RbCl(100) vorlagen, so soll doch zumindest erwähnt werden, dass über die Adsorption anderer einfacher Moleküle an (100)-Oberflächen von NaF-Einkristallen bereits einige Arbeiten erschienen sind [Yao68; Mas74; Yam98]. Zur Adsorption an polykristallinen Oberflächen existieren sowohl zu NaF als auch zu RbCl Veröffentlichungen [Tak72; Mor82; Mor84; Lub93].

YAO untersuchte die Adsorption polarer Moleküle (H₂O, CH₃OH, CH₃NH₂ und CH₃CN) an den (100)-Oberflächen von NaF- und LiF-Mikroekristallen [Yao68]. Die spezifische Oberfläche S_m von NaF wird in dieser Arbeit zu 0,74 m²/g angegeben.²⁸ Dort wird zunächst die Qualität der präparierten Oberflächen diskutiert und anschließend werden die mit einem herkömmlichen Sorptionsapparat gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen präsentiert und besprochen. Die Isotherme des Systems NaF(100)-H₂O weist einen Sprung auf, der einen Phasenübergang anzeigt. Gleiches tritt bei LiF(100)-H₂O nicht auf und nach YAO auch bei keinem anderen H₂O-bedeckten Alkalihalogenid(100)-Substrat. Als Ursache für die Besonderheit des Systems NaF(100)-H₂O wird die Übereinstimmung in der Größe von NaF(100)-Oberflächeneinheit (≈ 10,7 Å²) und der Querschnittsfläche des H₂O-Moleküls in der Flüssigkeit genannt, die zu 10,5 bis 10,8 Å² angegeben wird. Somit kann ein H₂O-Molekül mit einem H-Atom in der Nähe eines Fluoridions sein und gleichzeitig lateral mit anderen H₂O-Molekülen wechselwirken.

MASON und WILLIAMS untersuchten die Adsorption von CCl₄, Ethanol und Wasser auf NaF(100) mit Helium-Atomstrahl-Streuung [Mas74]. In dieser Arbeit geht es neben den betrachteten Systemen an sich auch um die Etablierung der Methode Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS) zur Untersuchung von Adsorbatsystemen. Für Ethanol und Wasser wurden geordnete Strukturen der Admoleküle festgestellt, im Fall von CCl₄ jedoch nicht.

YAMADA und MIURA untersuchten mittels SFM (engl. *scanning force microscopy*) die Ausbildung von Wasserfilmen auf NaF(100) ohne und mit zusätzlichem Beschuss durch langsame Elektronen [Yam98]. Ein moderater Elektronenbeschuss wirkt stark beschleunigend auf die Ausbildung eines uniformen Wasserfilms.

Des Weiteren wurde die Adsorption anderer einfacher Moleküle auf der Oberfläche von polykristallinem NaF betrachtet. MORISHIGE, KITAKA und MORIMOTO nahmen volumetrisch Adsorptionsisothermen und zusätzlich Infrarotspektren an mit H₂O, D₂O und einfachen Alkoholen bedeckten NaF-Oberflächen ($S_m \approx 4,00$ m²/g) auf [Mor82]. Aus den Messergebnissen wurden Adsorptionswärmen und geometrische Informationen abgeleitet. In einer weiteren Arbeit nahmen die Autoren Adsorptionsisothermen von Argon, Krypton, CH₄, O₂ und N₂ ebenfalls an NaF auf [Mor84] und werteten diese ähnlich wie in [Mor82] aus. LUBEZKY, KOZIROVSKI und FOLMAN maßen induzierte IR-Spektren von N₂ und O₂ auf unterschiedlichen Isolatorfilmen, darunter NaF-Filme [Lub93]. Die durch Aufdampfen präparierten Filme besitzen spezifische Oberflächen von etwa 200 m²/g. Die experimentell bestimmten Absorptionsbanden werden dann mit den Ergebnissen eigener theoretischer Berechnungen der Gruppe verglichen.

²⁸ Die spezifische Oberfläche der in der vorliegenden Arbeit verwendeten NaF-Einkristalle kann zu 2,35 cm²/g abgeschätzt werden und ist damit drei bzw. vier Größenordnungen kleiner als die spezifischen Oberflächen in den Arbeiten von YAO und MORISHIGE et al. [Yao68; Mor82]. Es entsteht hier die Frage, inwieweit diese Ergebnisse mit denen an Einkristallflächen überhaupt in irgendeiner Art und Weise vergleichbar sind.

TAKAISHI und MOHRI studierten die Kryptonadsorption an den Alkalichloriden NaCl, KCl und RbCl ($S_m \approx 2 \text{ m}^2/\text{g}$) im Temperaturbereich von 70 bis 85 K [Tak71; Tak72] mittels der Aufnahme von Adsorptionsisothermen. Die zweidimensionale kritische Temperatur T_{2c} wurde für RbCl zu 75,5 K bestimmt und die Wechselwirkungsenergie ω zweier Kryptonatome in der Monolage aus der $q_{st}(\theta)$ -Kurve zu 1,11 kJ/mol ermittelt. Die weitere Auswertung ergab in Abgleich mit theoretischen Rechnungen, dass der Adsorptionsplatz eines Kr-Atoms senkrecht über dem Kation liegt.

5.1 Das System NaF(100)-CO₂

Die Experimente zu NaF(100)-CO₂ erfolgten zum Teil in Zusammenarbeit mit MÖLLER [Möl09]. Zum Zeitpunkt der Experimente war im Arbeitskreis nur der Strahlteiler Si auf CaF₂ (Strahlteiler 2) verfügbar, der den Wellenzahlbereich unterhalb von $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ abschneidet. Dieser Sachverhalt fällt jedoch mit der ohnehin schlechten Transmission von NaF unterhalb von $1\,100 \text{ cm}^{-1}$ zusammen (siehe Tab. 2.2). Somit war eine Untersuchung der CO₂-Schwingungsmode ν_2 bei 667 cm^{-1} nicht möglich. Die präsentierten Ergebnisse basieren daher auf der ν_3 bei 2349 cm^{-1} . Innerhalb der aufgenommenen IR-Messreihen wurde nach einer Änderung der Substrattemperatur bzw. des Adsorptivdrucks im Rezipienten mindestens 12 min gewartet, bevor mit der Spektrenaufnahme begonnen wurde. Bis auf den Ausnahmefall aufwachsender Multischichten ist mit dieser Wartezeit das kinetische Gleichgewicht zwischen Adsorbat und Adsorptiv in der Gasphase gesichert, wie immer wieder aufgenommene Testspektren bestätigen. Später durchgeführte LEED-Messungen zeigen sogar (siehe Abb. 5.7), dass das kinetische Gleichgewicht bereits nach etwas mehr als 5 min eingestellt ist.

5.1.1 Adsorptionsphasendiagramm und Multischichten

Zunächst wurden drei Adsorptionsisobaren bei CO₂-Drücken von $7 \cdot 10^{-9}$ mbar, $7 \cdot 10^{-8}$ mbar und $4 \cdot 10^{-7}$ mbar gemessen ($\tilde{\nu} = 1\,500 \dots 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, Apertur = 2 mm, $\Delta\tilde{\nu}/\tilde{\nu} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$, $Sc = 128$). Bei konstanten CO₂-Drücken wurde die Substrattemperatur sukzessive um 1 K abgesenkt und dabei wurden im Gleichgewicht Spektrenpaare (jeweils ein Spektrum in s- und p-Polarisation) aufgenommen. Abb. 5.2 zeigt einige Spektrenpaare der beim niedrigsten Druck von $7 \cdot 10^{-9}$ mbar aufgenommenen Isobare, deren Bandenformen im Folgenden diskutiert werden sollen. Bei einer Substrattemperatur von 70 K ist in s- als auch in p-Polarisation nur eine breite, asymmetrische Absorptionsbande α mit einem Maximum bei ca. 2338 cm^{-1} zu beobachten, die somit der ν_3 zuzuordnen ist. Gegenüber der Gasphase ist das eine Rotverschiebung um ca. 11 cm^{-1} und belegt eindeutig, dass die CO₂-Moleküle molekular an der Oberfläche physisorbieren. (Die Auswertung des A_s/A_p -Verhältnisses führt zu einem Molekülneigungswinkel relativ zur Oberfläche von rund 19° , was impliziert, dass ein O-Atom des CO₂-Moleküls die Bindung an die Oberfläche verantwortet.) Die integrale Absorption A_{int} der Spektren ist in s-Polarisation größer als in p-Polarisation. Bei 69 K und 68 K sind

Bandenform und integrale Absorption nahezu identisch zu 70 K. Ab einer Temperatur von 67 K verändern sich die Spektren bei dem vorgegebenen Druck permanent, d. h. das System begibt sich bei diesen Bedingungen nicht in ein Gleichgewicht. Dies wird veranschaulicht durch die bei dieser Temperatur unmittelbar nacheinander aufgenommenen drei Spektrenpaare 4 a, b und c. In s-Polarisation treten zu der bereits vorhandenen Bande α zwei neue Banden β und γ bei 2345,1 cm⁻¹ und 2348,5 cm⁻¹ hinzu. Die γ -Bande ist intensitätsstärker als die β -Bande bei 2345,1 cm⁻¹ und läuft in einer weiten Flanke mit Untergrund bis 2382 cm⁻¹ aus. Die schwächere β -Bande wird bei fortschreitendem Wachstum zu einer Schulter von γ . Gleiches Verhalten zeigt sich auch in p-Polarisation, nur dass aus dem für die s-Polarisation erwähnten Untergrund um 2380 cm⁻¹ eine asymmetrische Bande δ mit Maximum bei 2377,4 cm⁻¹ wächst. In beiden Polarisationen ist außerdem bereits bei 67 K ein weiterer intensitätsschwacher Peak ε bei 2282,6 cm⁻¹ zu beobachten, der der ν_3 des Isotopomers ¹³C¹⁶O₂ zuzuordnen ist, mit dem das Adsorptiv ¹²C¹⁶O₂ ganz geringfügig verunreinigt ist (siehe die einleitenden Bemerkungen zu diesem Kapitel). Nach einer weiteren Absenkung der Substrattemperatur auf 65 K beschleunigt sich das Bandenwachstum von β bis ε erwartungsgemäß, wie die vier nacheinander aufgenommenen Spektrenpaare 5 a bis 5 d verdeutlichen. γ wächst mit ihrer Schulter unbegrenzt weiter, wohingegen die integrale Absorption der asymmetrischen Bande α faktisch konstant bleibt. Auch in s-Polarisation wächst jetzt aus dem Untergrund um 2380 cm⁻¹ langsam eine breite Bande heraus (Maximum bei ca. 2373 cm⁻¹), die als korrespondierend zu δ in p-Polarisation aufgefasst wird. Die dortige deutlich stärkere Absorption bildet nach und nach eine Triplett-Struktur bei 2373,5 cm⁻¹, 2377,2 cm⁻¹ und 2380,6 cm⁻¹ aus. Ferner existieren im Spektrum außer den eben besprochenen Absorptionen der ν_3 noch zwei deutlich schwächere Peaks bei 3599,5 cm⁻¹ ($2\nu_2 + \nu_3$) und 3708,1 cm⁻¹ ($\nu_1 + \nu_3$), die den beiden in Klammern angegebenen Kombinationsschwingungen zugeordnet werden können. Sie sind in Abb. 5.2 nicht mit dargestellt. Nach Unterbindung der CO₂-Zufuhr wurde das Adsorbat zügig auf 95 K hoch geheizt. In einem während des Heizprozesses aufgenommenen Desorptionsspektrum fehlt die Bande α , während zumindest β und γ noch zu beobachten sind. Das kann bedeuten, dass entweder die zu α gehörige Phase bereits desorbiert ist oder aber während des Hochheizens ein Umordnungsprozess stattfindet.

Die geschilderten Befunde belegen für das System NaF(100)-CO₂ bei einem Gasdruck von $7 \cdot 10^{-9}$ mbar einen Phasenübergang bei einer Substrattemperatur von 67 K. Auf Grund des unbegrenzten Wachstums der bei $T \leq 67$ K auftretenden Banden β bis ε muss es sich bei der Phase, die sich unter diesen Bedingungen ausbildet, um eine **Multischichtenphase** handeln. Die bereits bei $T > 67$ K vorhandene Bande α bleibt beim Wachsen der Multischichten im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Das einsetzende Multischichtenwachstum beeinflusst die Bindungsverhältnisse zwischen Substrat und bereits daran adsorbierten CO₂-Molekülen also nicht. Das erwähnte Desorptionsspektrum könnte ferner für Folgendes sprechen: da α vor den übrigen Banden verschwindet, gehört sie zu einer **ungesättigten 2D-Phase**; der Wachstumsmodus der Multischichten ist somit vermutlich Inselwachstum.

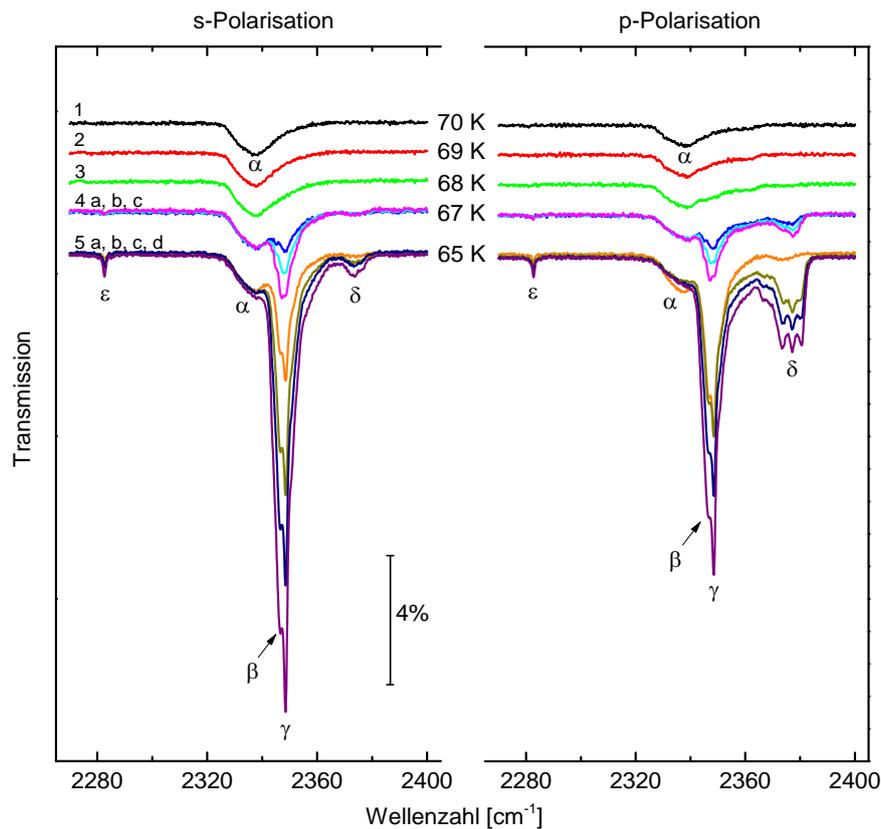


Abb. 5.2 Transmissionsspektren des Adsorbats NaF(100)-CO₂. Dargestellt ist eine Adsorptionsisobare bei $7 \cdot 10^{-9}$ mbar. – Die Spektrenpaare sind am linken Rand mit Zahlen und ggfs. Kleinbuchstaben durchnummeriert.

Die genauere Zuordnung der hier beschriebenen Multischichtenphase zu einem CO₂-Festkörper ist jedoch nicht ganz einfach. Nach der Wellenzahl liegen die γ -Bande als auch ihre Schulter β nahe am Wert für die so genannte transversal optische Mode (TO-Mode), einem für eine Festkörperphase typischen Phänomen. Die TO-Mode wurde beispielsweise von PARKER und EGGERS [Par66] sowie von FALK [Fal87] für kristallines CO₂ zu 2344 cm^{-1} bestimmt (siehe auch Tab. 2.2). Im Fall von β könnte die Differenz durchaus als Messabweichung gedeutet werden, für die intensivere Bande γ beträgt die Abweichung jedoch bereits ca. 4 cm^{-1} . δ könnte mit der longitudinal optischen Mode (LO-Mode) des wachsenden Festkörpers in Verbindung gebracht werden. Allerdings passt die Peaklage $< 2380 \text{ cm}^{-1}$, die Tripletstruktur in p-Polarisation und der Umstand, dass eine δ -ähnliche Bande nach einiger Zeit auch in s-Polarisation auftritt, nicht zu den bisher bekannten Spektren des CO₂-Molekülkristalls. Andererseits ist die Übereinstimmung der Peaklagen von β und γ mit der Bande von amorphem CO₂ bei $2342,3 \text{ cm}^{-1}$ [Fal87] noch schlechter. Auch um diesem Sachverhalt weiter nachzugehen, wurden zwei weitere Adsorptionsisobaren ($7 \cdot 10^{-8}$ mbar und $4 \cdot 10^{-7}$ mbar) sowie eine Isotherme (82 K) aufgenommen, bei denen ebenfalls die Phasenraumpunkte des einsetzenden CO₂-Festkörperwachstums ermittelt worden sind.

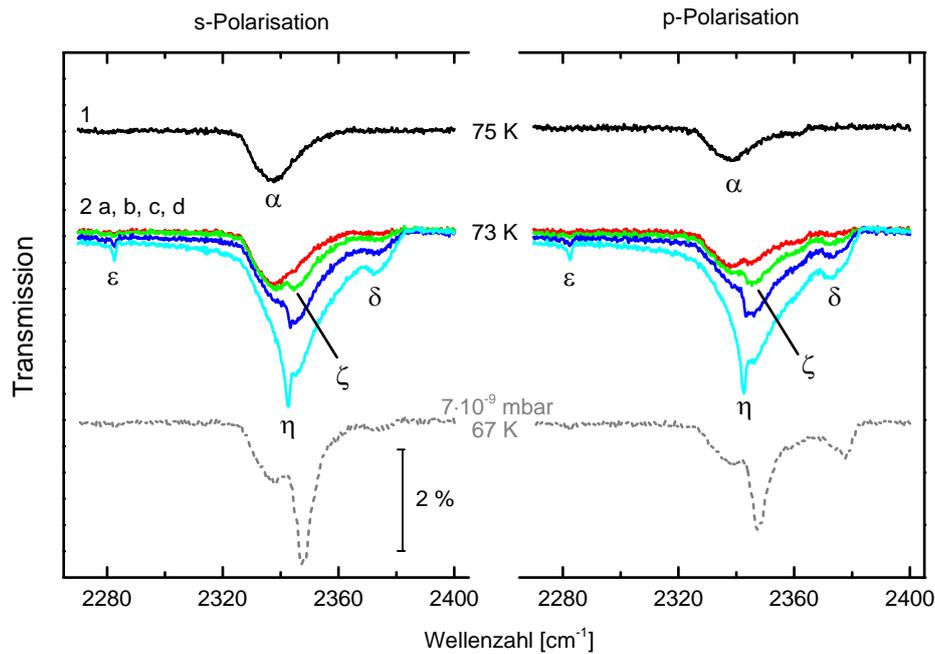


Abb. 5.3 Transmissionsspektren des Adsorbats NaF(100)-CO₂. Dargestellt ist eine Adsorptionsisobare bei $7 \cdot 10^{-8}$ mbar. Zum besseren Vergleich ist Spektrenpaar 4 c aus Abb. 5.2 grau gestrichelt noch einmal mit eingezeichnet.

Die Bandenformen der aufwachsenden Festkörper weichen unter diesen Bedingungen jedoch von denen bei $7 \cdot 10^{-9}$ mbar ab. In Abb. 5.3 sind Spektren aus der Isobaren bei $7 \cdot 10^{-8}$ mbar gezeigt. Dort ist für 75 K das Aussehen identisch mit den Spektren aus Abb. 5.2 vor einsetzendem Festkörperwachstum (Bande α). Mit Absenken der Temperatur auf 73 K findet die Phasenumwandlung zu Multischichten statt. Sie kann anhand der vier unmittelbar hintereinander gemessenen Spektrenpaare 2 a bis 2 d nachvollzogen werden. Zunächst wächst zusätzlich zu α eine ebenfalls breite Bande ζ ($2345,4 \text{ cm}^{-1}$), die mit fortschreitender Zeit zu einer Schulter einer wesentlich schärferen Bande η bei $2342,9 \text{ cm}^{-1}$ wird. Um den Vergleich zur Spektrenform beim Phasenraumpunkt ($7 \cdot 10^{-9}$ mbar; 67 K) unmittelbar machen zu können, wurde das Spektrenpaar 4 c aus Abb. 5.2 in die Abb. 5.3 noch einmal eingezeichnet (graue Strichelung). Die Abweichungen sind augenfällig. Die Banden δ und ϵ treten jedoch an beiden Phasenraumpunkten unverändert auf.

Die im Verlauf der beiden anderen Messreihen aufgenommenen Festkörperspektren (Isobare bei $4 \cdot 10^{-7}$ mbar und Isotherme bei 82 K) sind denen aus Abb. 5.3 vergleichbar. Eine abschließende Erklärung für die qualitativ unterschiedlichen Festkörperspektren in Abb. 5.2 am Phasenraumpunkt (67 K; $7 \cdot 10^{-9}$ mbar) einerseits und in Abb. 5.3 am Phasenraumpunkt (73 K; $7 \cdot 10^{-8}$ mbar) andererseits kann bisher nicht gegeben werden. Die Letztgenannten haben aber eine größere Ähnlichkeit mit denen von amorphem CO₂ [Fal87] und wurden bei größerem CO₂-Druck und höherer Temperatur gemessen. Es ist möglich, dass zwischen den beiden genannten Phasenraumpunkten ein echter Umwandlungspunkt der CO₂-Festkörperphase liegt. Sicherheit diesbezüglich können aber erst künftige Untersuchungen liefern. Zum Zeitpunkt der Aufnahme der in diesem Abschnitt präsentierten Daten bestand das Ziel vorrangig in der Ermittlung einer Phasengrenzlinie und Charakterisierung der 2D-Phase(n). In

Anbetracht der eben vorgestellten Ergebnisse zu den Festkörperspektren empfehlen sich jedoch weitere Experimente im Bereich der Multischichten. Immerhin ist ein ähnlicher Effekt von NaCl(100)-CO bekannt [Hei93a]: bei diesem Adsorbat unterscheiden sich die bei 8 bzw. 13 K präparierten Festkörper stark im Aussehen ihrer Spektren, was von den Experimentatoren dort mit unterschiedlichen Wachstumsmechanismen gedeutet wird.

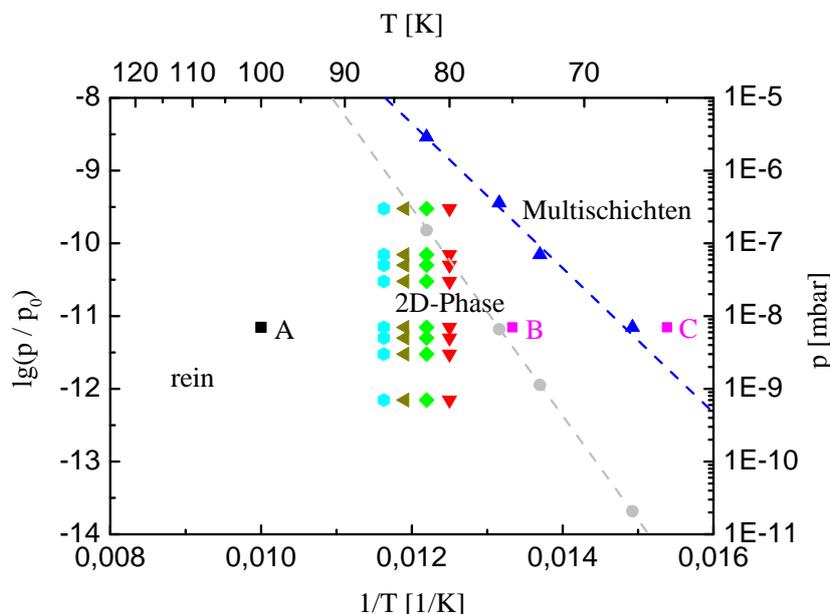


Abb. 5.4 Phasendiagramm von CO₂ auf NaF(100): CO₂ kann eine 2D-Phase und eine Multischichtenphase auf der Oberfläche ausbilden. Vier im Bereich der 2D-Phase aufgenommene Adsorptionsisothermen sind ebenfalls als Phasenraumpunkte eingezeichnet. Die Isothermenmessung ist im Text erläutert. Am Punkt B in der 2D-Phase wurden LEED-Experimente durchgeführt, bei C wurden die IR-Spektren 5 a bis d aus Abb. 5.2 aufgenommen.

Innerhalb der am System NaF(100)-CO₂ durchgeführten IR-Experimente gab es keinerlei Hinweise auf weitere Phasen außer den bereits benannten: eine **Multischichtenphase** sowie eine vorgelagerte **ungesättigte 2D-Phase**. Insbesondere existiert keine definierte Monolage wie beispielsweise bei NaCl(100)-CO₂. Das Desorptionsverhalten des Systems wurde ausschließlich beim ersten Druckwert von $7 \cdot 10^{-9}$ mbar studiert. Bei einer Substrattemperatur von 100 K war keine CO₂-Absorption mehr zu beobachten, lag also eine unbedeckte Substratoberfläche vor. Aus den Isobaren- und Isothermenmessungen wurde das Phasendiagramm in Abb. 5.4 erstellt. Der Punkt C im Diagramm markiert die Stelle des Phasenraums, an dem die Festkörper-IR-Spektren 5 a bis d aus Abb. 5.2 aufgenommen worden sind, bei Punkt B in der 2D-Phase wurden die weiter unten beschriebenen LEED-Experimente durchgeführt. Die konkreten Zahlenwerte für die Messpunkte der Phasengrenzen finden sich in Anhang 4. Die Phasengrenzlinie zwischen reiner Oberfläche und einsetzender Adsorption wird nur durch den Punkt A repräsentiert. Die ermittelte Grenzlinie zwischen Multischichten- und 2D-Bereich, in der Abbildung blau gestrichelt gekennzeichnet, wird im betrachteten Bereich in guter Näherung durch den linearen Ausdruck

$$\lg\left(\frac{p}{p_0}\right) = -969,3 K \cdot \frac{1}{T} + 3,3 \quad (5.1)$$

beschrieben. Aus seinem Anstieg berechnet sich die mit der Grenzlinie verbundene Wärme q zu $(18,6 \pm 1,1)$ kJ/mol. Die grau gestrichelte Linie in der Abbildung stellt eine hypothetische Phasengrenzlinie dar, wenn man den Betrachtungen statt der hier gemessenen Drücke, die nach Gl. (2.15) berechneten Sublimationsdrücke zu Grunde legt. Die Sublimationsdruckkurve kann zwischen 67 K und 82 K durch den linearen Ausdruck

$$\lg\left(\frac{p}{p_0}\right) = -1414,6 K \cdot \frac{1}{T} + 0,4 \quad (5.2)$$

angenähert werden und ergibt eine Umwandlungsenthalpie von 27,1 kJ/mol. Wie aus dem Phasendiagramm ersichtlich ist, wird das Multischichtenwachstum von CO₂ auf NaF(100) in den hier durchgeführten Experimenten also erst bei Adsorptivdrücken beobachtet, die ein bis zwei Zehnerpotenzen größer sind, als es aus der Sublimationsdruckkurve zu erwarten wäre. Dieser Effekt hängt mit dem thermischen Nicht-Gleichgewicht zwischen Adsorptiv in der Gasphase und Substrat zusammen und wird in Unterkapitel 5.3 näher diskutiert werden. Er ist ebenfalls für das CO₂-Multischichtenwachstum auf RbCl und NaCl beobachtet worden und auch aus anderen Arbeiten zu Adsorptiven auf Alkalihalogenid(100)-Oberflächen bekannt, z.B. NaCl(100)-CH₄ [Sch92].

5.1.2 Untersuchung der 2D-Phase

Anschließend an die Erarbeitung des Phasendiagramms wurde die 2D-Phase eingehender studiert. Bei Kristalltemperaturen von 80 K, 82 K, 84 K und 86 K wurden im Druckbereich von $7 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $3 \cdot 10^{-7}$ mbar aufsteigend Adsorptionsisothermen aufgenommen (siehe farbige Markierungen im Phasendiagramm). Exemplarisch sind die bei 80 K aufgenommenen Spektren in Abb. 5.5 dargestellt. In s- als auch in p-Polarisation ist jeweils lediglich die bereits erwähnte Absorptionsbande α zu sehen, die zur ν_3 gehört. Sie ist vergleichsweise breit, asymmetrisch und ihre integrale Absorption A_{int} ist in s-Polarisation durchgängig größer als in p-Polarisation. Die Bande weist bei einem CO₂-Druck von $7 \cdot 10^{-10}$ mbar ein Maximum bei ca. $2343,2 \text{ cm}^{-1}$ auf. Gegenüber der Gasphase bedeutet das eine Rotverschiebung um ca. 6 cm^{-1} und belegt wie gesagt eindeutig eine molekulare Adsorption. Mit steigendem CO₂-Druck wächst die integrale Absorption bzw. die Bedeckung und das Bandenmaximum verschiebt sich weiter ins Rote. Für einen Druck von $3 \cdot 10^{-7}$ mbar liegt es bei $2339,7 \text{ cm}^{-1}$. Auch bei den Vergleichssystemen KBr(100)-CO₂ und KCl(100)-CO₂ wurde eine Rotverschiebung beobachtet [Els95; Hus98].

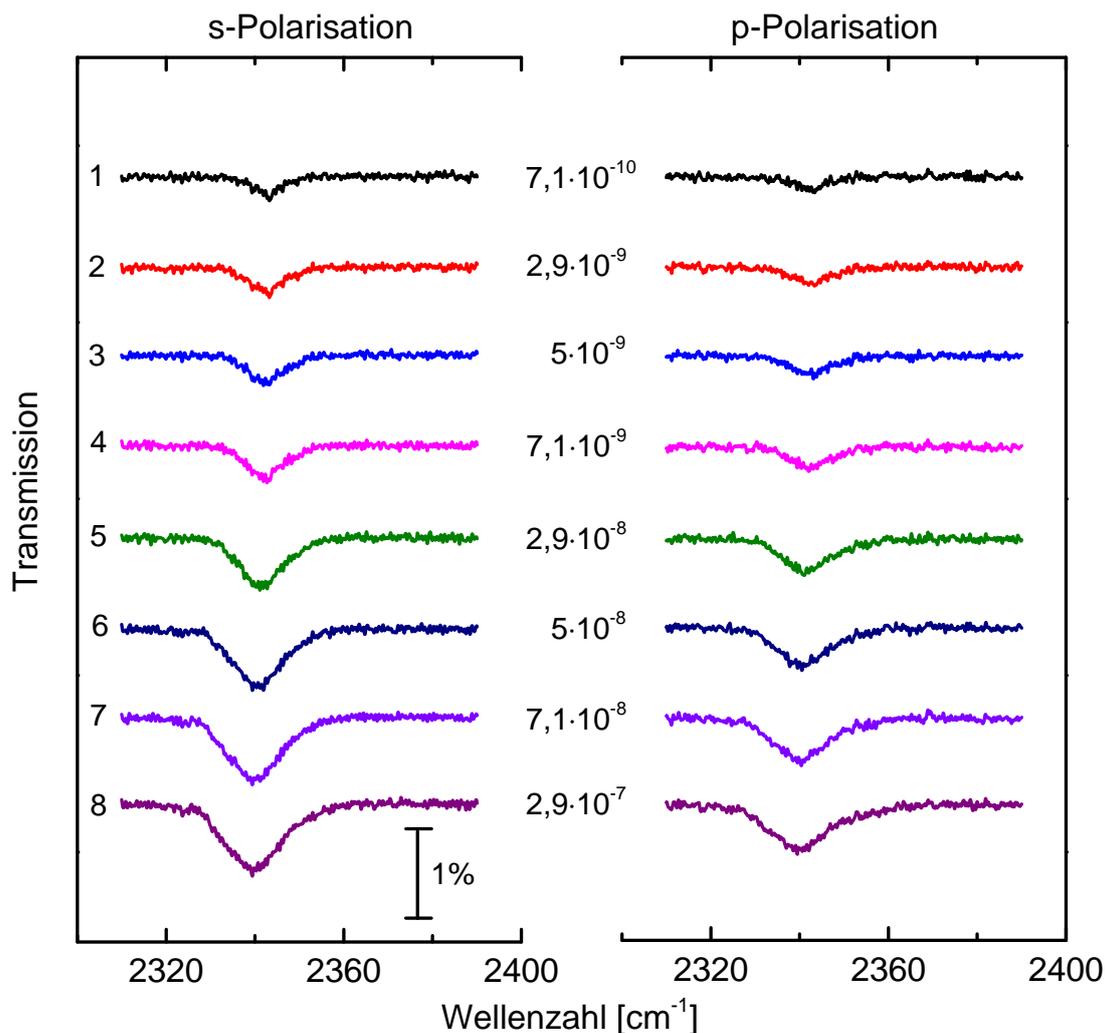


Abb. 5.5 Transmissionsspektren des Adsorbats NaF(100)-CO₂. Dargestellt ist eine unter kinetischen Gleichgewichtsbedingungen gemessene Adsorptionsisotherme bei einer Kristalltemperatur von $T = 80$ K. Die entsprechenden CO₂-Drücke stehen mittig.

Da die Spitzenabsorption im vorliegenden Fall jedoch nicht so deutlich ausgeprägt ist wie beispielsweise beim System KBr(100)-CO₂ [Els95], kann nicht wie dort ein zuverlässiger mathematischer Zusammenhang zwischen Peaklage und CO₂-Druck bzw. Bedeckung hergestellt werden. Zusätzlich zu der Rotverschiebung des Maximums bei steigendem Druck wird die Asymmetrie der Bande immer augenfälliger. Zu höheren Wellenzahlen hin fällt das Maximum flacher ab als zu niedrigeren. Die beschriebenen Eigenschaften der Bande sprechen für eine ungeordnete Adsorption der CO₂-Moleküle an der Oberfläche. Die regellos orientierten molekularen Dipole führen zu einer Vielzahl von Dipol-Dipol-Kopplungen und somit zu einer Vielzahl von scharfen, im Vergleich zur Singleton-Frequenz nur geringfügig verschobenen Absorptionen, die überlagert die beobachtete Bandenform ergeben. Bedingung für diese spezifische Bandenform ist also, dass die Bandenzentren der Einzelabsorptionen hinreichend nah beieinander liegen. Zusätzlich müssen ihre Intensitäten aber auch mit steigender Wellenzahl abnehmen. So ist die Rotverschiebung des Maximums der dargestellten Resultierenden bei steigendem Druck einfach als zwangsläufige Folge des gleichmäßigen Wachstums der Einzelabsorptionen zu erklären.

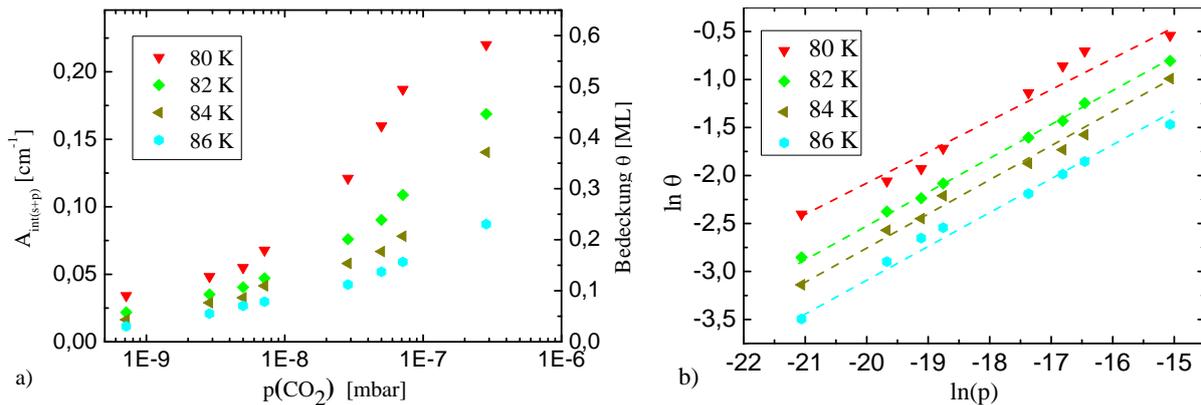


Abb. 5.6 a) Die zu den Messpunkten der Isothermen gehörenden integralen Absorptionen und die daraus berechneten Bedeckungen. b) Anpassung der Daten mittels der Freundlich-Isotherme. Es ergibt sich annähernd ein linearer Kurvenverlauf.

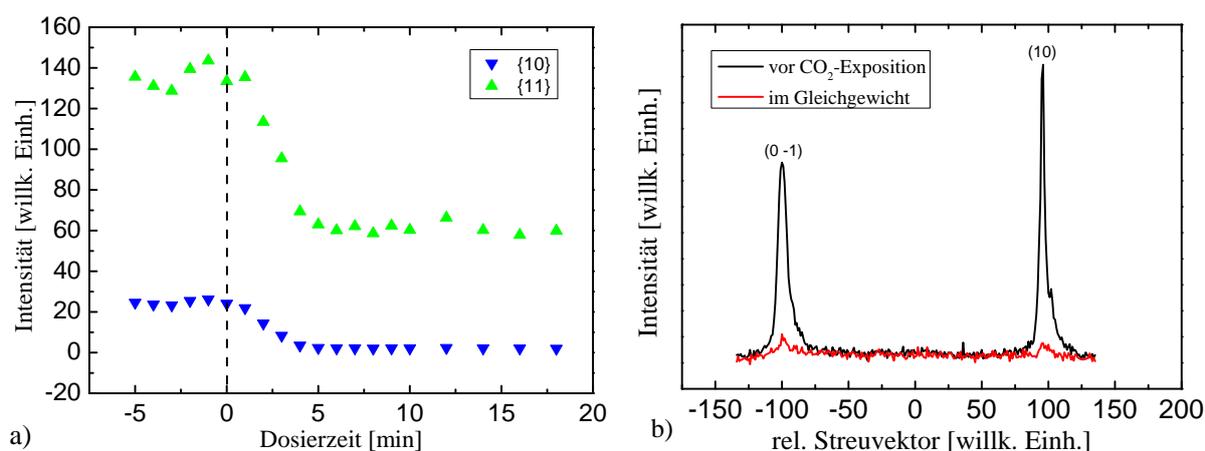
Die integralen Absorptionen A_{int} wurden mit PEAKFIT bestimmt und die Banden dabei mit Gauß-Kurven angepasst. Das $A_{\text{s}}/A_{\text{p}}$ -Verhältnis liegt durchschnittlich bei 1,3. Dies entspricht nach Abb. 3.8 einem Neigungswinkel der Moleküle von rund 19° . Aus A_{int} wurden dann nach der in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Weise die jeweiligen Bedeckungen θ der Oberfläche berechnet. Die beiden Größen A_{int} und θ sind für die vier Isothermentemperaturen in Abb. 5.6 a) in Abhängigkeit vom CO_2 -Druck grafisch dargestellt. Die Isothermenverläufe wurden dann mit den in Unterkapitel 2.2 vorgestellten Modellen zur 2D-Adsorption angepasst. Dabei ergab sich für die Freundlich-Isotherme

$$\theta = K \cdot \sqrt[n]{p} \quad (2.12)$$

die mit Abstand beste Übereinstimmung, was Abb. 5.6 b) zeigt. ELSTNER hatte für das System KBr(100)- CO_2 eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Modell nach FOWLER gefunden [Els95], welches die Wechselwirkungen ω zwischen den adsorbierten Teilchen berücksichtigt, hier jedoch keine gute Anpassung der experimentellen Daten lieferte. Die numerischen Ergebnisse der Anpassung nach FREUNDLICH sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Ohne den Freundlich-Parametern eine tiefere Bedeutung beilegen zu können, war es mit der gelungenen Anpassung zumindest möglich, die zu beliebigen Bedeckungen gehörigen Druckwerte zu interpolieren. Auf Grund des speziellen Isothermenverlaufs war die Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme q mit allen vier Stützstellen jedoch nur für die niedrigeren Bedeckungen möglich. Bei 0,1 ML ergab sich ein Wert von $(25,8 \pm 1,5) \text{ kJ/mol}$, bei 0,2 ML von $(27,0 \pm 1,6) \text{ kJ/mol}$. Im Vergleich dazu liegen die $(18,6 \pm 1,1) \text{ kJ/mol}$ der Phasengrenzlinie zu den Multischichten betragsmäßig deutlich darunter.

Tab. 5.1 Numerische Ergebnisse der Anpassung der Isothermenverläufe mittels der Freundlich-Isotherme.

T [K]	Korrelationskoeff. R^2	Steigung	Achsenabschnitt	n	K
80	0,965	0,351	4,914	2,848	136,14
82	0,999	0,344	4,376	2,907	79,48
84	0,989	0,34	4,06	2,944	57,97
86	0,987	0,328	3,531	3,048	34,17
Mittelwert		0,341		2,937	

**Abb. 5.7** a) LEED-Adsorptionskurve ($E = 116$ eV) bei $T = 75$ K und $p(\text{CO}_2) = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar (Phasenraumpunkt B). b) 2D-Intensitätsscans entlang der Verbindungsline zweier Reflexe der $\{10\}$ -Beugungsordnung. Die Intensität der Substratreflexe nimmt durch die CO_2 -Adsorption deutlich ab, die Untergrundintensität bleibt unverändert.

Ergänzend wurden auch LEED-Experimente an der 2D-Phase durchgeführt. Dabei wurde ihre Adsorptionskinetik untersucht und die Beugungsbilder bei konstanter Bedeckung auf eventuelle Überstrukturreflexe geprüft. Abb. 5.7 a) zeigt eine Adsorptionskurve ($E = 116$ eV) bei einer Kristalltemperatur von 75 K und einem CO_2 -Druck von $7 \cdot 10^{-9}$ mbar (Punkt B im Phasendiagramm). Die Substratreflexe schwächen sich unter diesen Bedingungen durch CO_2 -Adsorption innerhalb von 5 min auf einen konstanten Wert ab, d. h. das kinetische Gleichgewicht ist erreicht. Bis auf die Abschwächung der Substratreflexintensitäten ergaben sich jedoch keine weiteren Änderungen der Beugungsbilder. Überstrukturreflexe waren im gesamten bereits in Kapitel 4 zu NaF betrachteten Energiebereich nicht zu beobachten. Dieser Befund stützt das aus den IR-Experimenten abgeleitete Ergebnis, dass die 2D-Phase keine langreichweitige Ordnung der adsorbierten CO_2 -Moleküle aufweist. Für den Fall ungeordnet adsorbierter Teilchen ist bei einigen Adsorbatsystemen eine Erhöhung der Untergrundintensität festgestellt worden,²⁹ was für NaF(100)- CO_2 jedoch nicht zutrifft. Der sehr intensitätsschwache Untergrund zeigt im Zeitverlauf keinerlei zuverlässig messbare Intensitäts-

²⁹ Ein Beispiel hierfür ist das System Ni(100)- H_2 [Chr73].

veränderung, wie es die 2D-Intensitätsscans in Abb. 5.7 b) verdeutlichen. Im Bereich der CO₂-Multischichten wurden keine LEED-Experimente durchgeführt.

5.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zum System NaF(100)-CO₂

CO₂-Moleküle adsorbieren molekular an der NaF(100)-Oberfläche. In Abhängigkeit von Adsorptivdruck und Substrattemperatur können sich eine ungesättigte 2D-Phase und eine Multischichtenphase ausbilden. Es kann keine definierte Monolage präpariert werden. Damit unterscheidet sich das Adsorbat NaF(100)-CO₂ deutlich von homologen Systemen, wie in Unterkapitel 5.3 genauer besprochen werden wird.

Die CO₂-Moleküle in der **ungesättigten 2D-Phase** besitzen keine nachweisbare langreichweitige Ordnung, alle experimentellen Befunde sprechen für eine regellose Adsorption. Aus IR-Experimenten konnte dabei ein mittlerer Molekülneigungswinkel zur Oberfläche von 19° ermittelt werden. Bei hinreichend tiefen Temperaturen bzw. hohen Drücken setzt das Wachstum von **CO₂-Multischichten** ein, wahrscheinlich handelt es sich um Inselwachstum. Aus vier Umwandlungspunkten von der 2D-Phase zu Multischichten konnte die zugehörige isostere Wärme q_{st} zu $(18,6 \pm 1,1)$ kJ/mol bestimmt werden. Die gemessenen Festkörperspektren weisen unterschiedliches Aussehen auf, was auf eine Umwandlung innerhalb der Multischichtenphase zwischen den Punkten $(67 \text{ K}; 7 \cdot 10^{-9} \text{ mbar})$ und $(73 \text{ K}; 7 \cdot 10^{-8} \text{ mbar})$ hinweisen könnte. Keines der Spektren kann eindeutig dem kristallinen oder amorphen CO₂-Festkörper zugeordnet werden. Eine weitergehende Untersuchung dieser Tatsache empfiehlt sich für künftige Experimente.

5.2 Das System RbCl(100)-CO₂

Besonders interessant ist das System RbCl(100)-CO₂ durch mögliche Analogien mit anderen Systemen. Denn zum einen sind mit NaCl und KCl bereits zwei weitere Alkalichloride bezüglich der CO₂-Adsorption untersucht worden, und zum anderen auch das Material KBr, welches annähernd die gleiche Gitterkonstante wie RbCl besitzt ($a_{\text{RbCl}} = 6,58 \text{ \AA}$ bzw. $a_{\text{KBr}} = 6,60 \text{ \AA}$). Die Gleichheit von Gitterkonstanten wird häufig als wichtiges Kriterium für gleiches Adsorptionsverhalten angesehen. Andererseits ist in Unterkapitel 4.3 breiter ausgeführt worden, dass das jeweilige Anion einen starken Einfluss auf einige Materialeigenschaften hat (z. B. Bandlücke, inneres Potenzial). Die Gitterkonstanten von NaCl und KCl weichen jedoch deutlich von der von RbCl ab ($a_{\text{NaCl}} = 5,64 \text{ \AA}$ und $a_{\text{KCl}} = 6,2 \text{ \AA}$).

Innerhalb der IR-Messreihen zu diesem System wurde der Strahlteiler 1 (Ge auf KBr) verwendet, mit dem Messungen zwischen 400 und 4 800 cm⁻¹ vorgenommen werden können. Denn im Gegensatz zu NaF weist RbCl eine gute IR-Transmission bis hinunter zu 500 cm⁻¹ auf, was bei einer geeigneten Auswahl des Strahlteilers auch die Beobachtung der ν_2 möglich macht. Die durch die ν_2 im Experiment schließlich verursachten Absorptionen waren jedoch nur bei aufwachsenden Multischichten intensiv genug, um deutlich vom Grundlinienrauschen verschieden zu sein.

5.2.1 IR-Experimente zur Erarbeitung eines Phasendiagramms

Die Durchführung der Experimente wurde an das Adsorbatsystem NaF(100)-CO₂ angelehnt und dabei mittels IR-Spektroskopie durch Messung von Isobaren und Isothermen ein Phasendiagramm erarbeitet. Beispielhaft sind in Abb. 5.8 die Spektren im Bereich der ν_3 einer bei 80 K aufgenommenen Adsorptionsisotherme ($\tilde{\nu} = 600 \dots 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, Apertur = 4 mm, $\Delta\tilde{\nu}/\tilde{\nu} = 0,5 \text{ cm}^{-1}$, Scananzahl = 128) wiedergegeben. Um die Beschreibung der Spektren zu vereinfachen wurden sie am linken Rand durchnummeriert. Die Messung der Isotherme wurde bei einem CO₂-Druck von $1,4 \cdot 10^{-9}$ mbar begonnen. Dieser wurde sukzessive erhöht, bis bei einem Druck von $2,9 \cdot 10^{-6}$ mbar CO₂-Multischichten zu wachsen begannen.

Ein Vergleich mehrerer hintereinander aufgenommener Spektren zeigte, dass eine Wartezeit von 5 min ausreichend ist, damit sich das System nach einer Druckänderung wieder im kinetischen Gleichgewicht mit dem Adsorptiv im Rezipienten befindet. Vom Druckstartwert bis zu $2,1 \cdot 10^{-8}$ mbar sieht man in Abhängigkeit vom Druck Änderungen in den Spektren. Die dann erreichte Spektrenform bleibt darauf hin jedoch unverändert bis zum Beginn des Multischichtenwachstums bei $2,9 \cdot 10^{-6}$ mbar. In der Abbildung ist daher stellvertretend nur ein Spektrenpaar (Nr. 11) aus diesem Druckbereich gezeigt. Insgesamt können in Abb. 5.8 qualitativ fünf verschiedene Spektrenformen unterschieden werden. Bei beginnender Adsorption ($p(\text{CO}_2) = 1,4 \cdot 10^{-9}$ mbar) besteht das Spektrum der ν_3 in s- als auch in p-Polarisation aus zwei zunächst symmetrischen Banden bei 2348,5 und 2352,4 cm⁻¹ (Spektrenform a). Die niederfrequente Bande besitzt einen vergleichsweise breiten Untergrund. Sie entspricht der CO₂-Gasphasenabsorption und belegt somit die molekulare Adsorption des CO₂.

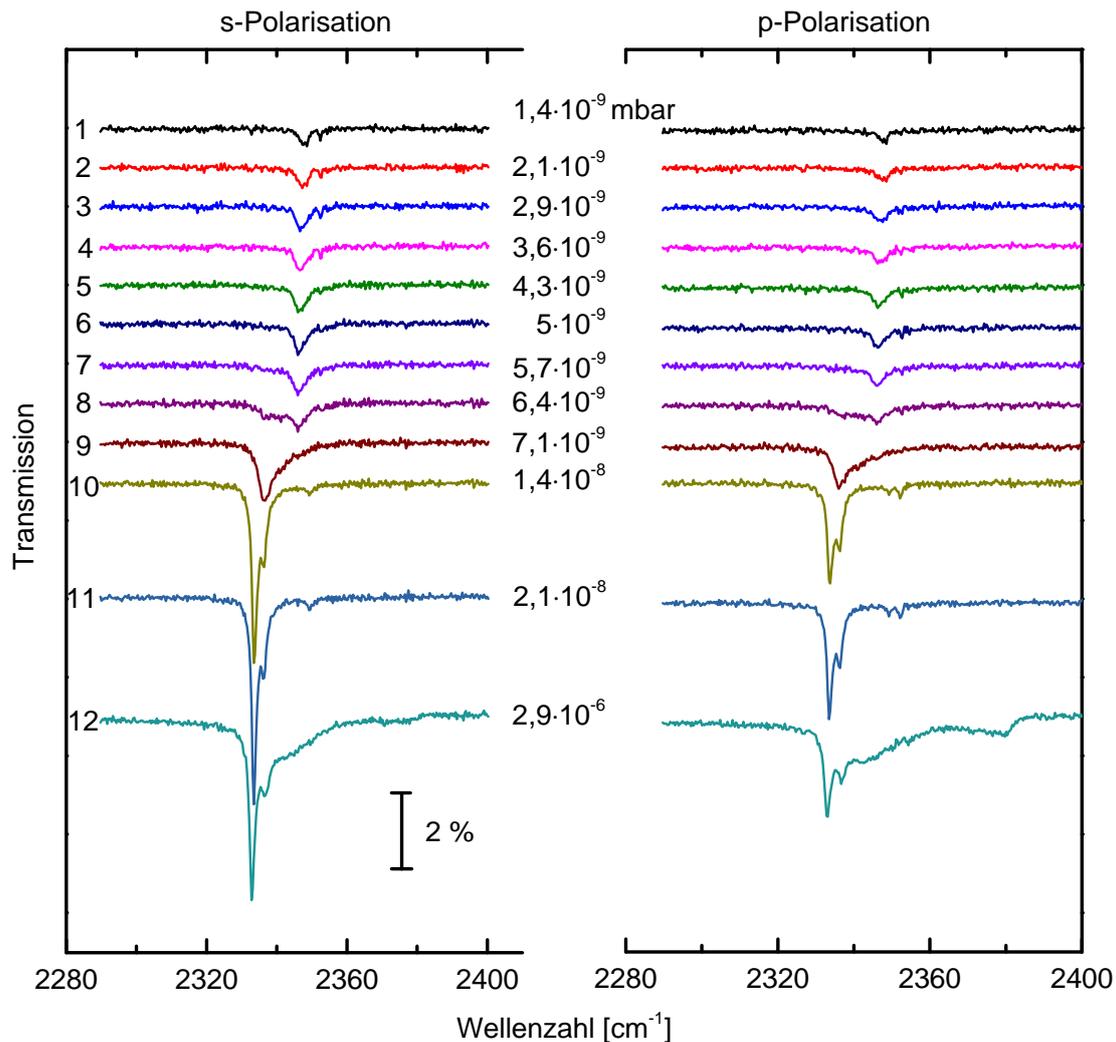


Abb. 5.8 Gleichgewichtsspektren der ν_3 einer Adsorptionsisotherme bei einer Substrattemperatur von 80 K. Die jeweiligen CO₂-Drücke in mbar stehen mittig.

Die hochfrequente Bande ist in p-Polarisation schwächer ausgeprägt als in s-Polarisation und deutlich schmaler als die niederfrequente Bande (FWHM = $0,7 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber $3,2 \text{ cm}^{-1}$). Bei steigendem Druck verhalten sich beide Banden unterschiedlich. Die schmale, hochfrequente Bande ändert ihre Peaklage nicht und legt auch nicht an integraler Absorption zu. Die niederfrequente Bande hingegen wird stetig intensiver und vollzieht bis zum Druck von $5,7 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ einen leichten Rotshift von den anfangs $2348,5$ zu 2346 cm^{-1} . Durch ihr Wachsen überlagert sie allmählich die zweite Bande, was in der Spektrendarstellung eine scheinbare Asymmetrie der Bandenform hervorruft. Bei einem CO₂-Druck von $6,4 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ setzt eine qualitative Änderung der Bandenform ein. An der niederfrequenten Flanke der bisherigen Hauptabsorption beginnen sich in beiden Polarisationen zwei neue Banden bei etwa 2336 und 2341 cm^{-1} auszubilden, die bei diesem Druck zunächst noch intensitätsschwächer als die Bande bei 2346 cm^{-1} sind (Spektrenform b).

Beim nächsten Druckwert von $7,1 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ dominiert die Bande mit dem Peak bei $2336,5 \text{ cm}^{-1}$ das Spektrum bereits eindeutig. Ihre Flanken fallen unterschiedlich steil ab. Das weniger starke Gefälle auf der hochfrequenten Seite, das in Summe ein asymmetrisches

Aussehen verursacht, ist der Überlagerung mit der Bande bei 2341 cm⁻¹ und der vormaligen Hauptabsorption geschuldet, deren Peak sich noch immer leicht bei 2346 cm⁻¹ zeigt (Spektrenform c). Bei einer weiteren Druckerhöhung auf 1,4·10⁻⁸ mbar wird ein Phasenübergang zur Monolage vollzogen. Dies wird aus der Tatsache geschlossen, dass die jetzt vorliegende Spektrenform im Folgenden qualitativ über einen Druckbereich von ca. zwei Zehnerpotenzen erhalten bleibt. Der Peak bei 2336,5 cm⁻¹ ist nur noch ein Nebenmaximum der doppelt so intensiven, schlanken Bande bei 2332,7 cm⁻¹ (FWHM = 2,2 cm⁻¹). Die Banden bei 2341 und 2346 cm⁻¹ sind gänzlich verschwunden. Weiterhin zeigt sich in s-Polarisation ein schwacher Peak bei 2349,5 cm⁻¹ und in p-Polarisation ein Dublett bei 2349,5 cm⁻¹ und 2352 cm⁻¹ (Spektrenform d). Der A_s/A_p-Wert dieser Spektren liegt durchschnittlich bei 1,36. Ab 2,9·10⁻⁶ mbar wächst die integrale Absorption fortwährend, was zweifelsfrei für das Wachstum von CO₂-Multischichten spricht (Spektrenform e). Die Isotherme wurde nur in Adsorption, nicht aber in Desorption gemessen. Zur Reversibilität der eben vorgestellten Spektren kann aus dieser Messreihe daher keine Aussage getroffen werden.

Insgesamt zeigen die präsentierten Spektren qualitativ – auch in der Abfolge der unterschiedlichen Spektrenformen – eine große Ähnlichkeit mit den zuerst von HUSTEDT auf KCl(100) gemessenen CO₂-Spektren [Hus98, S. 418 – 429], was später von TRAEGER et al. noch detaillierter ausgearbeitet worden ist [Tra11]. Anzeichen einer von HUSTEDT IR-spektroskopisch für KCl(100)-CO₂ beschriebenen „merklich stark ausgeprägten Alterung“ konnten für das hier untersuchte Adsorbat mit LEED ebenfalls festgestellt werden: unmittelbar nach der Präparation sehr scharfe Überstrukturreflexe sind nach Aufnahme einer I(V)-Kurve diffus. Näheres zu diesen Punkten folgt in den nächsten Abschnitten, in denen die einzelnen identifizierten Phasen näher besprochen werden.

Durch die Aufnahme weiterer Isothermen und Isobaren konnte das in Abb. 5.9 a) dargestellte Phasendiagramm des Systems RbCl(100)-CO₂ erstellt werden. Die konkreten Zahlenwerte der Messpunkte der Phasengrenzlinien finden sich in Anhang 4. Die leeren Kreise deuten die Messpunkte der bereits diskutierten Isotherme bei 80 K an. Das System RbCl(100)-CO₂ zeigt im Vergleich zum vorher besprochenen NaF(100)-CO₂ ein abweichendes Verhalten. Es findet sich bei beginnender Adsorption zunächst eine **druckabhängige Submonolagenbedeckung** (Spektrenformen a bis c), an die sich eine **Monolage** anschließt (Spektrenform d), bevor dann **Multischichtenwachstum** (Spektrenform e) einsetzt. Die den einzelnen Spektren aus Abb. 5.9 zugehörigen integralen Absorptionen der ν₃ zeigt das A_{int}-p-Diagramm in Abb. 5.9 b). Die Integration wurde wiederum mit PEAKFIT durchgeführt und dabei jeweils eine Spektrenentfaltung sowohl mit Gauß- als auch mit Lorentz-Kurven vorgenommen. Eine Anpassung mit Lorentz-Kurven lieferte eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als mit Gauß-Kurven, was für eine geringe Fehlstellenkonzentration im Substrat spricht. Der Kurvenverlauf im A_{int}-p-Diagramm ist bei der gewählten Darstellungsart für niedrige Drücke S-förmig. Die Kurve geht dann in ein breites Plateau über, welches der Monolage entspricht. Die Monolage bzw. die entsprechende integrale Absorption ist in einem vergleichsweise weiten Bereich von ca. zwei Zehnerpotenzen druckunabhängig. Ab dem CO₂-Druck von 2,9·10⁻⁶ mbar beginnt die integrale Absorption, ohne Grenzen zu wachsen. Von diesem Multischichtenbereich ist im Diagramm nur die integrale Absorption für das erste aufgenommene Spektrenpaar wiedergegeben.

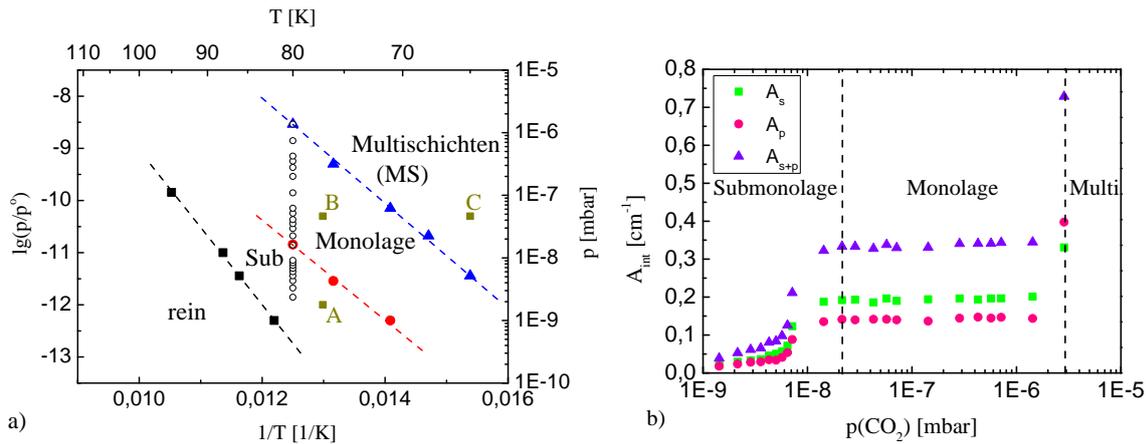


Abb. 5.9 a) Phasendiagramm von CO₂ auf RbCl(100). Die leeren Kreise markieren die Messpunkte einer bei 80 K aufgenommenen Isotherme. Die Bedeutung der eingezeichneten Punkte A, B und C ist im Text erläutert. b) $A_{\text{int}}-p$ -Diagramm der bei 80 K aufgenommenen Isotherme für die ν_3 .

Tab. 5.2 Parameter der Phasengrenzlinien aus Abb. 5.9.

Phasen- übergang	Steigung [K]	Achsen- abschnitt	q_{st} [kJ·mol ⁻¹]	ΔS_{ad} [J·(K·mol) ⁻¹]
rein → Sub	-1472,28 ± 37,08	5,68 ± 0,42	28,2 ± 0,7	-109 ± 8
Sub → Mono	-912,47 ± 68,05	0,52 ± 0,90	17,5 ± 1,3	-1303 ± 17
Mono → Multi	-981,34 ± 28,62	3,68 ± 0,40	18,8 ± 0,5	-71 ± 8

Im Submonolagen- und Monolagenbereich ist A_{int} in s-Polarisation stets größer als in p-Polarisation. Dieser Sachverhalt dreht sich dann bei beginnendem Multischichtenwachstum auf Grund der nur in p-Polarisation auftretenden LO-Mode um. Der Kurvenbereich der Submonolage wurde mit den Isothermenmodellen nach LANGMUIR, FREUNDLICH, TEMKIN und HENRY angepasst. In keinem der vier Fälle ergab sich eine gute Übereinstimmung über den gesamten Submonolagenbereich. Es fand sich hingegen bis zum siebten Datenpaar in allen vier Anpassungen ein annähernd linearer Kurvenverlauf, der für die Modelle nach FREUNDLICH und HENRY quantitativ am besten war ($R^2 \approx 0,98$). Erst ab Nr. 8 begannen die Abweichungen von der Linearität. Dies war angesichts der qualitativen Spektrenänderung ab Spektrenpaar 8 (siehe Abb. 5.8) zu erwarten und deutet auf mindestens einen weiteren Phasenübergang im Bereich der Submonolage hin.

Die drei im Phasendiagramm eingezeichneten Phasengrenzlinien, also Spezialfälle von Isosteren, lassen sich im betrachteten Bereich alle in guter Näherung mit einer linearen Funktion nach Gl. (2.14) beschreiben. Die Steigungen und Achsenabschnitte (Formulierung für den dekadischen Logarithmus) sowie die daraus berechneten thermodynamischen Größen q_{st} und ΔS_{ad} sind in Tab. 5.2 zusammengestellt. Der Fehler für den Übergang von der Submonolage zur Monolage ist größer als in den beiden anderen Fällen, da hier die geringste Anzahl von Messpunkten vorliegt. Die Werte für die isostere Adsorptionswärme zeigen das erwartete Verhalten. Treffen CO₂-Moleküle auf die noch reine Oberfläche, so wird eine

signifikant höhere Enthalpie frei als bei erreichter Monolagenbedeckung bzw. beim Einsetzen des Multischichtenwachstums.

5.2.2 Diskussion des Submonolagenbereiches

Wie oben bereits erwähnt, besteht der Submonolagenbereich sehr wahrscheinlich nicht aus einer einzigen Phase. Die Spektren der Form a könnten zu einer Phase gehören, die IR-spektroskopisch auch am homologen System KCl(100)-CO₂ beobachtet worden ist. Dort wurde bei sehr ähnlichen Präparationsbedingungen (78 K; $7 \cdot 10^{-9}$ mbar) eine breite asymmetrische Bande zwischen 2340 und 2350 cm⁻¹ sowie eine schwächere Bande bei 2353 cm⁻¹ beobachtet [Tra11]. Dem gegenüber steht das hier an RbCl beobachtete Bandenpaar: die breite Bande mit Spitzenabsorption bei 2348,5 cm⁻¹ und die schlanke Bande bei 2352,4 cm⁻¹. Die Spitzenabsorptionen der jeweils breiten Banden unterscheiden sich in beiden Systemen. TRAEGER et al. fanden, dass der von ihnen als Phase 1 bezeichneten Phase bei niedrigeren Drücken noch eine Gittergasphase vorgelagert ist. Auf Grund der aufgezeigten Analogie ist das auch für RbCl(100)-CO₂ denkbar. Zur Abklärung sollten daher IR-Spektren bei 80 K und CO₂-Drücken $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar aufgenommen werden. Ebenfalls sollten die Bereiche des Phasenraums mit Spektrenform a sowie den Formen b und c durch IR-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen noch genauer gegeneinander abgegrenzt werden. Hier liefert die vorgelegte Arbeit einen Anknüpfungspunkt für künftige Untersuchungen.

Fortgeführt wurden die Untersuchungen am System RbCl(100)-CO₂ nach den bisher dargestellten IR-Ergebnissen mit LEED-Experimenten. Als Erstes wurde dabei versucht, Adsorptionskurven im Submonolagenbereich aufzunehmen. Am Phasenraumpunkt A (77 K; $1 \cdot 10^{-9}$ mbar) aus Abb. 5.9 a) konnten bei CO₂-Dosierung weder Überstrukturreflexe noch eine systematische Abschwächung der Substratreflexe (vgl. Abb. 5.7 für NaF-CO₂) beobachtet werden. Ein Intensitätsscan durch ein Beugungsbild lieferte auch keine Veränderung des Untergrundes. Vielmehr zeigten die Substratreflexintensitäten nach Dosierungsbeginn ein oszillierendes Verhalten, soll heißen zeitlich periodische Schwankungen der Substratreflexintensitäten, die stärker sind, als das Rauschen der MCP-LEED-Apparatur. Eine langreichweitige Ordnung des Adsorbats ähnlich der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur der Phase 1 von KCl(100)-CO₂ [Tra11] kann somit ausgeschlossen werden. Dem Befund der oszillierenden Intensitäten wurde nicht weiter nachgegangen. Eingehender wurden der Monolagen- und Multischichtenbereich mit LEED studiert.

5.2.3 LEED-Experimente im Bereich der Monolage

Vor Präparation der Monolage wurde zunächst an der reinen RbCl(100) bei 77 K im Energiebereich von 50 bis 350 eV eine I(V)-Messreihe aufgenommen. Anschließend wurden $5 \cdot 10^{-8}$ mbar CO₂ dauerhaft dosiert und währenddessen eine LEED-Adsorptionskurve bei 88 eV Primärelektronenenergie (Intensitätsmaximum der {11}-Ordnung) aufgenommen. Der so gewählte Phasenraumpunkt B (77 K; $5 \cdot 10^{-8}$ mbar) ist nach dem Phasendiagramm in

Abb. 5.9 a) eindeutig der Monolage zuzuordnen. Unter diesen Bedingungen waren bereits 2 min nach Beginn der Dosierung Überstruktureflecke zu sehen und das Adsorption-Desorption-Gleichgewicht nach spätestens 5 min erreicht, wie es die Adsorptionskurve in Abb. 5.10 anhand des Intensitätsverlaufes dreier Substratreflexordnungen belegt. Die Intensitäten der Ordnungen {10}, {11} als auch {20} fallen nach dem Dosierungsbeginn bei $t = 0$ min monoton auf einen Sättigungswert ab. Das ist ein Unterschied zum System KCl(100)-CO₂, bei welchem VOGT unter vergleichbaren Präparationsbedingungen für die {11}-Ordnung denselben Befund, für die {10}-Ordnung jedoch das Durchlaufen eines Intensitätsminimums gemessen hat [Vog01b]. Mit der Einstellung des Adsorption-Desorption-Gleichgewichts nach 5 min war die Monolage präpariert und es folgte unter permanenter Dosierung die Aufnahme einer weiteren I(V)-Messreihe an der CO₂-bedeckten (100)-Spaltfläche zwischen 50 und 250 eV.³⁰

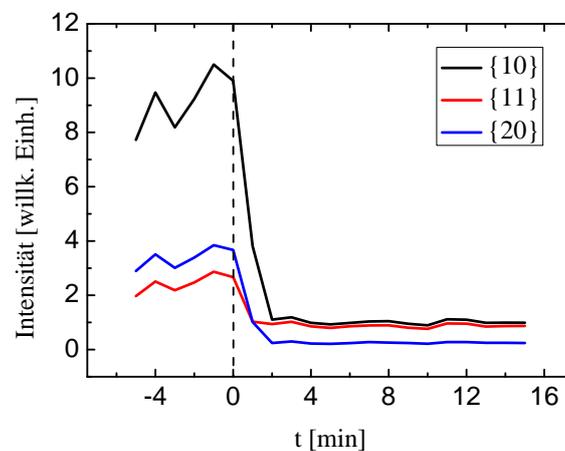


Abb. 5.10 LEED-Adsorptionskurve ($E = 88$ eV) bei $T = 77$ K und $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

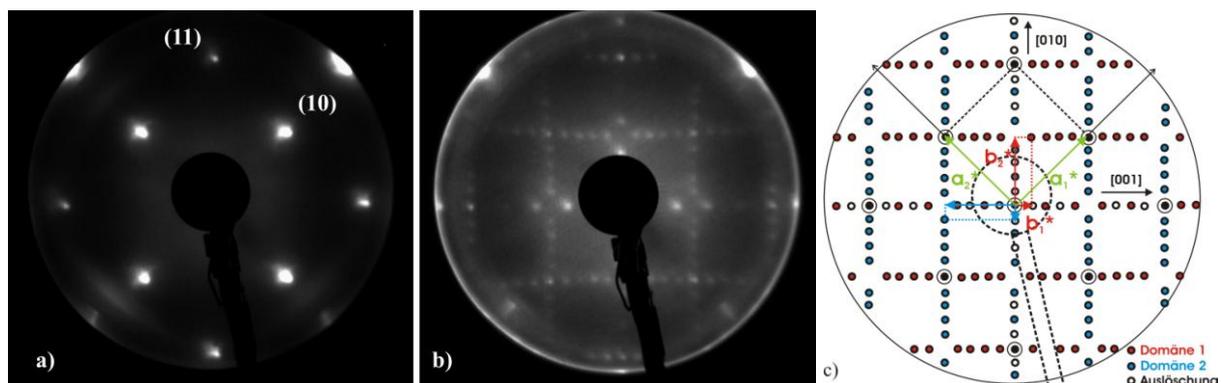


Abb. 5.11 a) Beugungsbild der reinen Oberfläche bei 77 K ($E = 62$ eV), b) Beugungsbild der Monolagenüberstruktur (77 K; $5 \cdot 10^{-8}$ mbar), c) schematische Darstellung der Überstruktur.

³⁰ Eine Videosequenz dieser I(V)-Kurve findet sich auf der der Arbeit beigelegten DVD.

Zur näheren Diskussion der Überstruktur zeigt Abb. 5.11 im Vergleich ein Beugungsbild der reinen RbCl-Oberfläche ($T = 77$ K; $E = 62$ eV), der bedeckten Oberfläche mit Überstruktur im kinetischen Gleichgewicht sowie ein daraus erstelltes Schema des Beugungsbildes. Letzteres ist dargestellt ohne die leichten Verzerrungen, die im Beugungsbild zu erkennen sind. Das Beugungsbild des Adsorbats bei 62 eV in Abb. 5.11 b) wurde als dasjenige aus der I(V)-Messreihe ausgewählt, in dem eine größtmögliche Anzahl von Überstruktureflexen mit größtmöglicher Intensität zu sehen ist. Die Überstruktureflexe liegen ausschließlich auf den Diagonalen der primitiven Substratelementarzellen, was darauf schließen lässt, dass die Überstrukturelementarzelle auch im realen Raum um 45° gegenüber der primitiven Substratelementarzelle gedreht sein wird. Die Überstruktureflexe besitzen untereinander Minimalabstände von $1/5 \cdot (2\pi/a)$. Sie können als Eckpunkte von primitiven rechteckigen Elementarzellen aufgefasst werden (siehe rote und blaue Pfeile im Schema), mit denen in zwei Domänen der gesamte \mathbf{k} -Raum ausgelegt werden kann. Die Basisvektoren der beiden Überstrukturdomänen im reziproken Raum \mathbf{b}_1^* und \mathbf{b}_2^* sind in Abb. 5.11 c) mit eingezeichnet. Die in unterschiedlichen Farben gehaltenen Überstruktureflexe kennzeichnen ihre jeweilige Zugehörigkeit zu einer der beiden Domänen. Auffällig ist das Fehlen jedes zweiten Überstruktureflexes entlang der [010]- und [001]-Richtung auf den Geraden durch den (00)-Reflex. Diese Auslöschung ist über den gesamten aufgenommenen Energiebereich zu beobachten. Elementargeometrisch kann man zeigen, dass die Monolage der CO₂-Moleküle auf der RbCl(100) unter den geschilderten Bedingungen im realen Raum eine **($5\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)-Elementarzelle** aufweist, die zudem um einen Winkel von 45° gegen die Substratelementarzelle verdreht ist (siehe Abb. 5.12). Die Überstruktur bildet sich dabei in zwei Domänen aus. Nach der WOOD-Notation ist das Adsorbat also durch den Ausdruck



zu beschreiben. Die Basisvektoren von Substrat und Überstruktur sind in Tab. 5.3 zusammengestellt. Die Fläche F der Überstrukturelementarzelle ist mit $5a^2 = 213,9 \text{ \AA}^2$ genau 10mal so groß wie die Substratelementarzelle ($F_{\text{RbCl}} = 0,5 a^2 = 21,4 \text{ \AA}^2$). Bei einer weiteren, zur Ergebnisreproduktion (77 K; $5 \cdot 10^{-8}$ mbar) an der präparierten Monolage aufgenommenen I(V)-Messreihe von 50 bis 250 eV wurden zwischendurch mehrere Testbilder bei 62 eV aufgenommen. Während das Beugungsbild bei 62 eV zu Beginn der Messreihe ähnlich scharfe Reflexe der ($5\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur wie Abb. 5.11 b) aufweist, sind diese Reflexe in späteren Aufnahmen deutlich diffuser bzw. kaum mehr als Einzelreflexe zu erkennen. Die CO₂-Monolage erleidet mit fortschreitender Zeit also einen Qualitätsverlust ihrer Periodizität, sie „altert“, wie HUSTEDT über einen ähnlichen Befund an KCl(100)-CO₂ schreibt [Hus98]. Dort kann Desorption als Ursache der Alterung ausgeschlossen werden, wie aus FTIRS-Experimenten gefolgert wird. Das ist hier beim System RbCl(100)-CO₂ durch den mit LEED-Experimenten verbundenen Elektronenbeschuss trotz Verwendung des Messmodus LEED-Kontrolle (vgl. Abschnitt 3.2.3, S. 40) jedoch nicht mit absoluter Sicherheit möglich. Im nächsten Experiment wurde die Monolage noch einmal unter den gleichen Bedingungen präpariert (77 K; $5 \cdot 10^{-8}$ mbar), dann jedoch die CO₂-Zufuhr unterbunden und das Adsorbat auf 25 K eingekühlt. Eigentliches Ziel des Experiments war,

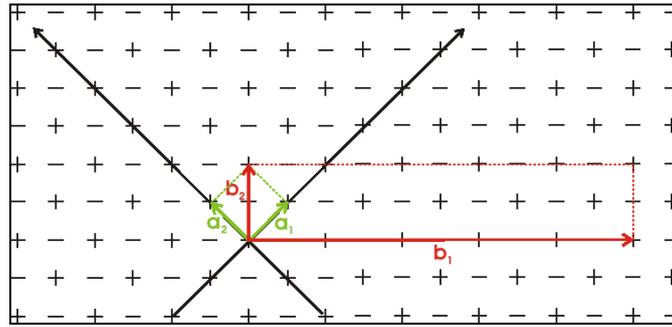


Abb. 5.12 Schematische Darstellung der Überstruktur der CO₂-Monolage auf RbCl(100) im realen Raum. – Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine Domäne eingezeichnet.

Tab. 5.3 Zusammenstellung der realen und reziproken Basisvektoren ($a = a_{\text{bulk}}(77 \text{ K}) = 6,54 \text{ \AA}$).

		\mathbf{a}_1	\mathbf{b}_1	\mathbf{a}_2	\mathbf{b}_2
real	allgemein	$\frac{\sqrt{2}}{2} a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$5 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} a \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$
	konkret	$4,624 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ \AA}$	$23,122 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \text{ \AA}$	$4,624 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ \AA}$	$4,624 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ \AA}$
reziprok	allgemein	$2 \pi \frac{\sqrt{2}}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$2 \pi \frac{\sqrt{2}}{5a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$2 \pi \frac{\sqrt{2}}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$2 \pi \frac{\sqrt{2}}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$
	konkret	$1,359 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ \AA}^{-1}$	$0,272 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \text{ \AA}^{-1}$	$1,359 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ \AA}^{-1}$	$1,359 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ \AA}^{-1}$

unter Ausnutzung des Debye-Waller-Effekts intensitätsstärkere Überstrukturreflexe der $(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ zu erhalten. Die am eingefrorenen Adsorbat aufgenommene I(V)-Messreihe zwischen 50 und 250 eV lieferte jedoch auch qualitativ andere Ergebnisse als die bereits besprochenen Messreihen bei 77 K. In Abb. 5.13 sind exemplarisch drei Beugungsbilder bei 62, 80 und 98 eV zu sehen. Nachdem vor der Einkühlung definitiv eine $(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur zu beobachten war, liegt jetzt eine $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur vor. Innerhalb dieser Struktur treten keine energieunabhängigen Auslöschungen entlang der [010]- und [001]-Richtung auf. Die Reflexe der $\{1/2 \ 1/2\}$ -Ordnung sind sogar von vergleichbarer Intensität wie die Substratreflexe. Da nach vollzogener Präparation der CO₂-Monolage bis auf die Substrattemperatur keine weiteren experimentellen Parameter verändert worden sind, muss der Symmetrieunterschied in den Beugungsbildern aus Abb. 5.11 und Abb. 5.13 durch die Abkühlung hervorgerufen worden sein. Wie genau er verursacht wird, lässt sich nicht ohne weiteres sagen.

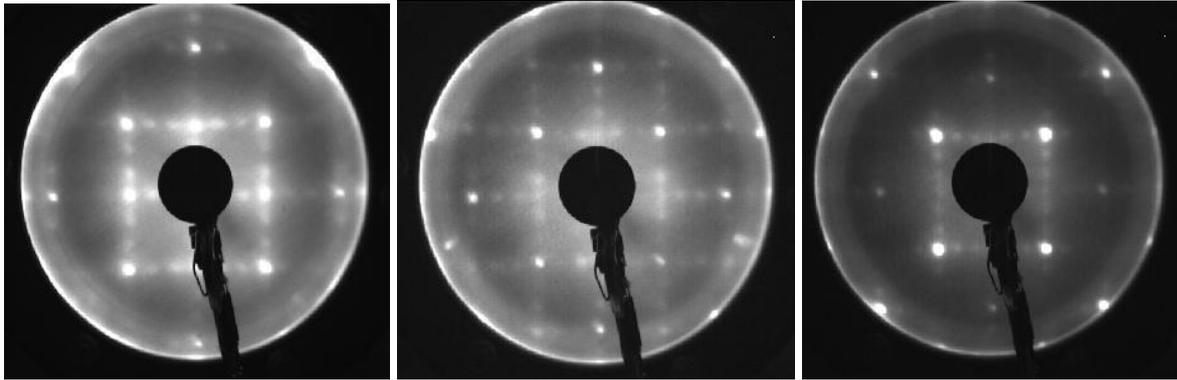


Abb. 5.13 Beugungsbilder der eingefrorenen Monolage bei 25 K von links nach rechts: 62 eV, 80 eV, 98 eV.

Ein ähnlicher Effekt ist von homologen Systemen nicht bekannt. Bei KCl(100)-CO₂ sind zwar an einer nicht gesättigten und der gesättigten 2D-Phase unterschiedliche Überstrukturen beobachtet worden [Tra11], nicht jedoch zwei unterschiedliche an der gesättigten. Als nächste Schritte zur weiteren Untersuchung dieses Sachverhaltes in künftigen Experimenten sind die Beobachtung des Systems mit LEED während der Einkühlung und ein Test auf Reversibilität der Umwandlung denkbar. Vor und nach der Einkühlung aufgenommene IR-Spektren können außerdem Informationen über eine eventuelle Bedeckungsänderung liefern.

Abschließend wurde versucht, durch eine Intensitätsauswertung der $I(V)$ -Messreihe, die an der Monolage mit $(5\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur aufgenommen worden ist, eine Aussage über die **Domänenverteilung** zu gewinnen. Dabei wurden äquivalente Reflexe, die den beiden unterschiedlichen Domänen zugeordnet werden können, über den Energiebereich von 50 bis 90 eV integriert. Die Integration von Überstrukturreflexen, die benachbart zu Substratreflexen sind – man siehe die Markierung *Test 1* in Abb. 5.14 a) –, führte zu keinem befriedigenden Resultat. Die gegenseitige Nähe beider Reflexe im \mathbf{k} -Raum bewirkt beim Integrieren durch den Abzug des Untergrundes (siehe S. 41), dass für die Überstrukturreflexe bei fast jeder Energie ein Wert von null erhalten wird. Nachbarn der energieunabhängig ausgelöschten Reflexe (*Test 2*) konnten jedoch integriert werden. Das Resultat zeigt Abb. 5.14 b). Die dort sichtbare, etwas stärkere Intensität für die Reflexordnung aus der Domäne 1 kann jedoch allenfalls als schwaches Indiz für eine Dominanz dieser Domäne gelten, da der zur Verfügung stehende Datenbereich sehr klein ist. Deutlich kleiner als beispielsweise der Datensatz, mit dessen Hilfe VOGT nach derselben Vorgehensweise annähernde Domänengleichverteilung für die CO₂-Monolage auf KCl(100) nachgewiesen hat [Vog01b]. Auf Grund der geschilderten Probleme scheint es ratsam, in künftigen Experimenten die u. a. von HEIDBERG et al. erwähnte Methode zur IR-spektroskopischen Erfassung von Domänenverteilungen [Hei93b] anzuwenden, um diesbezüglich Klarheit zu schaffen. HEIDBERG et al. zeigten mit dieser Methode am Adsorbat MgO(100)-CO₂ eine Dominanz der Domäne, die mit der langen Seite ihrer Elementarzelle senkrecht zur Spaltrichtung orientiert ist [Hei93b], und HUSTEDT im Gegensatz zu VOGT eine Ungleichverteilung der Domänen an KCl(100)-CO₂ [Hus98, S. 422 – 424].

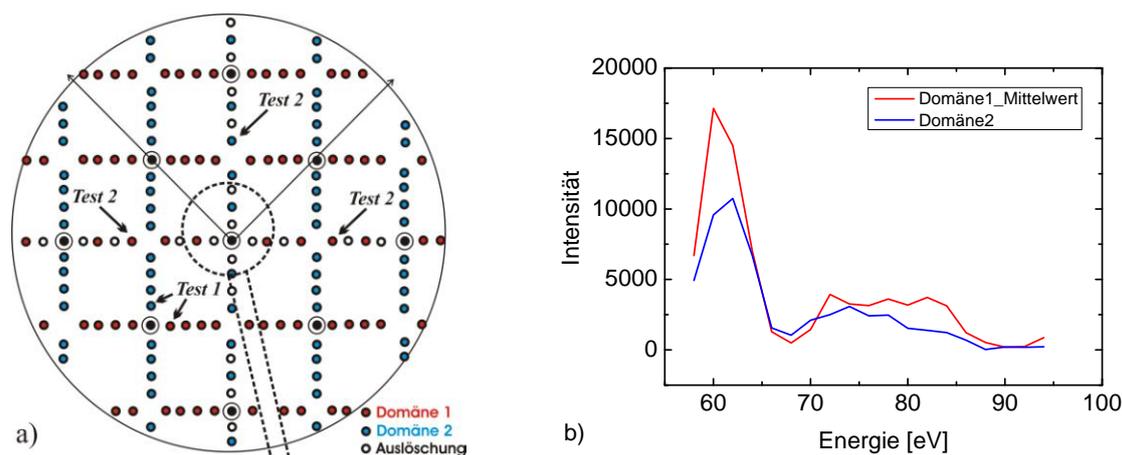


Abb. 5.14 Versuch zur Ermittlung der Domänenverteilung aus den Überstruktureflexen: a) integrierte Reflexe, b) quantitatives Ergebnis für *Test 2*.

5.2.4 IR- und LEED-Experimente zum Multischichtenwachstum

Abb. 5.15 zeigt Gleichgewichtsspektren nach begunnenem Wachstum von CO₂-Multischichten, die bei einer Substrattemperatur von 68 K und einem CO₂-Druck von $7 \cdot 10^{-8}$ mbar präpariert worden sind. In den Spektren sind im Bereich der ν_3 die Absorptionen der den Multischichten vorangehenden 2D-Phase – in diesem Fall ist es die Monolage – zu sehen, wie es auch bei NaF(100)-CO₂ beobachtet worden ist. Dominiert werden die Spektren in s- als auch in p-Polarisation jedoch von einer sehr intensiven Bande bei $2344,7 \text{ cm}^{-1}$, deren Flanke ins Blaue etwas schwächer abfällt als ins Rote. Dies ist eindeutig die von mehreren Gruppen [Par66; Fal87] beschriebene TO-Mode des kristallinen CO₂-Festkörpers. In p-Polarisation sieht man außerdem die typische zusätzliche asymmetrische Bande um 2380 cm^{-1} , bei der es sich entsprechend um die LO-Mode handelt. Sie besitzt hier ein scharfes Maximum bei $2381,7 \text{ cm}^{-1}$. Durch die Verwendung von Strahlteiler 1 (Ge auf KBr) konnte an diesem System auch die ν_2 beobachtet werden. Sie ist gekennzeichnet durch ein Dublett der TO-Mode bei $654,6$ und $659,9 \text{ cm}^{-1}$, dessen beide Banden sehr scharf sind ($\text{FWHM} = 0,6 \text{ cm}^{-1}$), sowie in p-Polarisation zusätzlich durch die asymmetrische LO-Mode bei 678 cm^{-1} . Wie auch bei NaF(100)-CO₂ existieren außerdem noch zwei deutlich schwächere Peaks bei $3599,5 \text{ cm}^{-1}$ ($2\nu_2 + \nu_3$) und $3708,1 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_1 + \nu_3$), die den beiden in Klammern angegebenen Kombinationsschwingungen zugeordnet werden müssen. Sie sind in Abb. 5.15 nicht gezeigt. Die hier beschriebene Bandensequenz der CO₂-Multischichten auf RbCl(100) ist identisch zu der von z. B. PARKER und EGGERS oder auch FALK angegebenen Bandensequenz für den kristallinen CO₂-Festkörper [Par66; Fal87]. Der im Phasendiagramm mit „Multischichten“ gekennzeichnete Bereich entspricht daher sehr wahrscheinlich dem CO₂-Molekülkristall. Auf Grund der vorgelagerten Monolage kommen Lage-für-Lage- oder Lage-Inselwachstum als Wachstumsmodus in Frage. Diese Ergebnisse unterscheiden sich damit von denen für das System NaF(100)-CO₂, dessen Multischichtspektren sich nicht eindeutig dem kristallinen oder amorphen CO₂-Festkörper zuordnen lassen und bei dem wahrscheinlich ein Inselwachstum vorliegt.

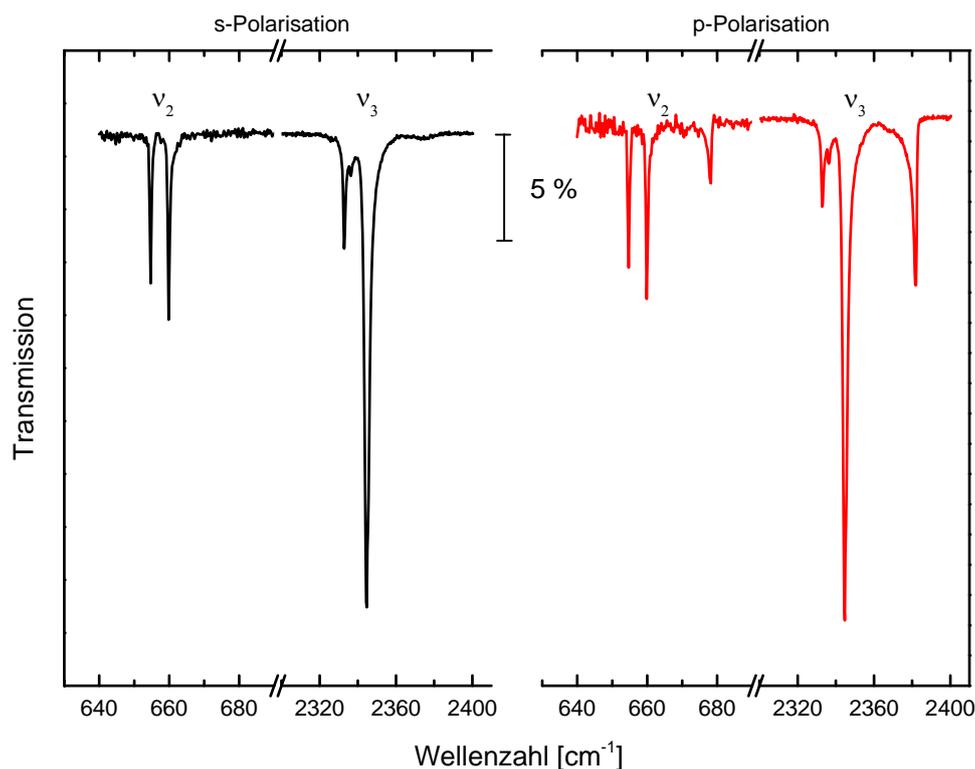


Abb. 5.15 An aufwachsenden CO₂-Multischichten auf RbCl(100) gemessenes Transmissionspektrum bei 68 K und $p(\text{CO}_2) = 7 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Zur vertiefenden Betrachtung wurden die präparierten Multischichten auch mit LEED untersucht. Da die bereits präsentierten IR-Spektren der CO₂-Multischichten auf RbCl(100) eine sehr gute Übereinstimmung mit den am CO₂-Molekülkristall gewonnenen Spektren aufweisen, sollten die in LEED-Experimenten eventuell auftretenden zusätzlichen Reflexe ebenfalls damit kompatibel sein. Es war nicht von vorn herein klar war, ob an dieser Phase überhaupt Beugungsbilder mit definierten Reflexen beobachtbar sein würden. Am System NaF-CO₂ war dieser Sachverhalt nicht untersucht worden und in den ausgiebigen LEED-Messreihen am System NaCl(100)-Wasser, die weiter unten besprochen werden, rufen aufwachsende Wassermultischichten keine zusätzlichen Beugungsreflexe hervor, sondern sorgen für das Verschwinden auch der Substratreflexe (siehe Abb. 6.11). Von dem bereits untersuchten homologen System KCl(100)-CO₂ sind keine LEED-Beugungsbilder an Multischichten bekannt. An NaCl(100)-CO₂ beobachteten SCHIMMELPFENNIG et al. jedoch Überstrukturreflexe, die ihrer Meinung nach konsistent mit einer $c(2 \times 2)$ -Struktur sind [Sch91]. Vor der Präsentation der Ergebnisse für das System RbCl(100)-CO₂ soll noch darauf hingewiesen werden, dass der Messmodus LEED-Kontrolle für die nachfolgenden Experimente unabdingbar war. Bei Tests mit abgeschalteter LEED-Kontrolle lud sich das präparierte Adsorbat innerhalb weniger Sekunden auf und es konnten keinerlei Beugungsreflexe mehr beobachtet werden. Abb. 5.16 zeigt eine durch 12 s Permanentelektronenexposition hervorgerufene Aufladung des Adsorbats.

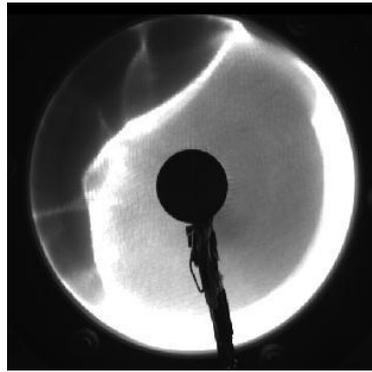


Abb. 5.16 Aufladungserscheinung in einem Beugungsbild bei Experimenten an CO₂-Multischichten auf RbCl(100). Bei dauerhafter Elektronendosierung werden die Beugungsbilder nach wenigen Sekunden instabil und zeigen schließlich das hier abgebildete Aussehen.

In einem Experiment wurde das Substrat auf 64 K temperiert und anschließend CO₂ bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar dosiert. Dieser Punkt C liegt deutlich im Multischichtenbereich (siehe Phasendiagramm in Abb. 5.9). Am System wurden dann über den Zeitraum von einer Stunde Beugungsbilder bei 62 eV aufgenommen. Abb. 5.17 zeigt vier ausgewählte Beugungsbilder der Messreihe bei 62 eV sowie zwei weitere Bilder bei anderen Energien. In a) ist ein Beugungsbild bei 62 eV vor Beginn der CO₂-Dosierung, in b) nach 10 min, in c) nach 40 min und in d) nach 60 min Exposition zu sehen. Vergleicht man mit a) und d) das erste und letzte Bild der Messreihe, so erkennt man deutlich die Abschwächung der {10}- und {11}-Substratreflexintensitäten. Sie verschwinden jedoch nicht völlig. Es treten außer den Substratreflexen auch zusätzliche Beugungsreflexe auf, die an der Monolage nicht beobachtet worden sind und also den CO₂-Multischichten zugeordnet werden müssen. Sie sprechen auf den ersten Blick für eine kubische Struktur der aufwachsenden Multischichten. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Substratreflexe in c) mit weißen Pfeilen markiert. Die zusätzlichen Reflexe in Abb. 5.17 konnten in mehreren Experimenten problemlos reproduziert werden. Die Bilder e) und f) sind bei 91 eV bzw. 116 eV aufgenommen. Auf diesen Bildern sind noch weitere Beugungsordnungen der CO₂-Multischichten zu erkennen. Für diese beiden untersten Bilder wurde die MCP-Spannung von 1 100 V auf 1 250 bzw. 1 300 V erhöht, um die Reflexintensitäten zu verstärken. Quantitativ deutlicher kann die Ausbildung der Multischichten in dem Intensität-Zeit-Diagramm in Abb. 5.18 nachvollzogen werden. Bei $t = 0$ wurden die $5 \cdot 10^{-8}$ mbar CO₂ dosiert. Auf den beiden unabhängigen Ordinatenachsen sind die Intensitäten der Substrat-{10}-Reflexordnung (links) sowie einer Reflexordnung der CO₂-Multischichten (rechts) einander gegenüber gestellt. Sie ist in Abb. 5.17 c) mit den roten Pfeilen markiert.

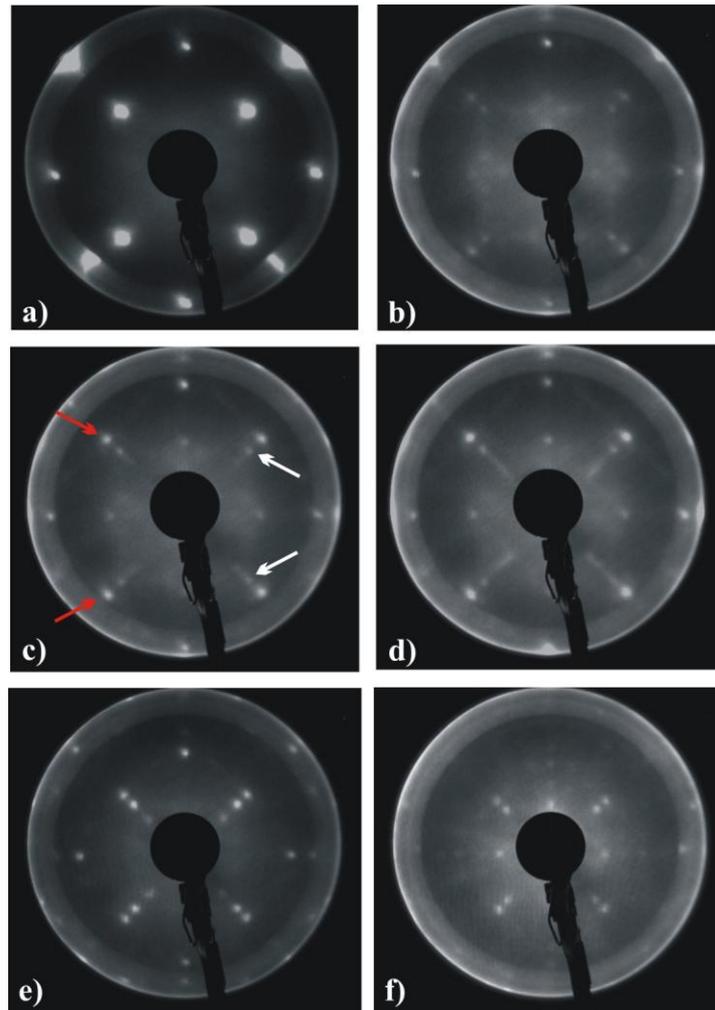


Abb. 5.17 Studium der CO₂-Multischichten mittels LEED: a) Beugungsbild bei 62 eV vor der CO₂-Exposition, b) nach 10 min, c) nach 40 min (die {10}-Beugungsordnung des Substrats ist zur besseren Unterscheidbarkeit von den anderen Reflexen mit weißen Pfeilen gekennzeichnet) und d) nach 60 min CO₂-Exposition von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. e) 91 eV, f) 116 eV.

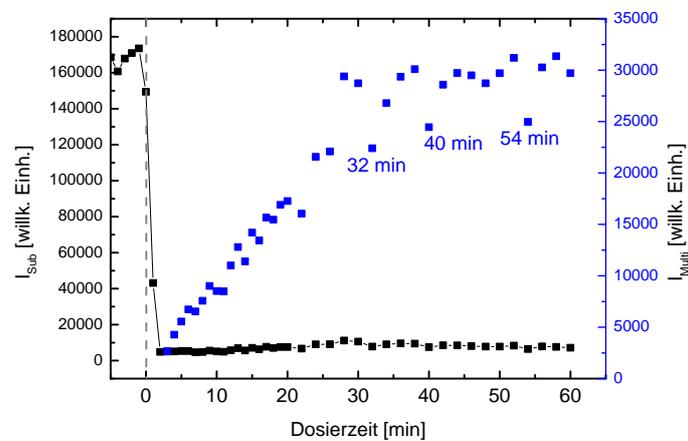


Abb. 5.18 Intensität-Zeit-Diagramm für die {10}-Reflexordnung des Substrats (schwarz) und eine Beugungsordnung der CO₂-Multischichten (blau) bei $E = 62$ eV. Bei $t = 0$ wurde mit der Dosierung von $p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar begonnen.

Innerhalb von etwa 2 min ab Dosierungsbeginn fällt die Intensität der {10}-Ordnung des Substrates auf einen konstanten und dabei sehr niedrigen Wert. Ein gänzlich Verschwinden der Substratreflexe wie beispielsweise bei der Adsorption von Wassermultischichten auf MX(100)-Oberflächen wird aber nicht beobachtet. Nach diesen 2 min ist dann schwach die ausgewählte Multischichtenbeugungsreflexordnung sichtbar. Ihre Intensität steigt etwa 30 min linear an, um dann in Sättigung zu gehen bzw. nur noch sehr schwach weiter zu wachsen.³¹ In dem linear ansteigenden Bereich liegt Beugungsbild b) aus Abb. 5.17. Hier sind nach 10 min Dosierung noch die durch die Monolage verursachten Überstruktureffekte zu beobachten (vgl. Abb. 5.11), wenngleich die Reflexe auch nicht sehr scharf ausgebildet sind. Bild c) nach 40 min liegt bereits im Sättigungsbereich des Multischichtenreflexes. Hier sind die Monolagenreflexe nur noch andeutungsweise zu erkennen und in d) nach 60 min faktisch überhaupt nicht mehr. Auffällig sind auch die Intensitätsausreißer nach unten bei 32, 40 und 54 min. Eine reine Messabweichung der LEED-Apparatur kann als Ursache ausgeschlossen werden, da es nur Abweichungen nach unten gibt und der Effekt zudem in einem unabhängigen Experiment bestätigt werden konnte.

Nach Beendigung der Intensität-Zeit-Messreihe wurde die CO₂-Zufuhr abgestellt, das präparierte Adsorbat auf 26 K eingekühlt und dann zwischen 62 und 160 eV eine I(V)-Messreihe aufgenommen. Unterhalb von 60 eV ergab sich stets innerhalb kurzer Zeit eine Aufladung der Oberfläche, oberhalb von 160 eV waren die Multischichtreflexe sehr schwach. Diese I(V)-Messreihe ist der Arbeit auf der DVD in Einzelbildern sowie als Videosequenz beigefügt. Die Bilder der Reihe sollten konsistent sein mit Bildern, wie man sie für Elektronenbeugung an einem Kristall mit kfz-Struktur erwartet. Tatsächlich weisen alle 50 Beugungsbilder der Serie eine vierzählige Symmetrie auf. Die in Abb. 5.17 c) und d) gezeigten Bilder sind außerdem mit einer kfz(100)-Struktur vereinbar, deren Basisvektoren analog zum Substrat orientiert sind. Auf zahlreichen Beugungsbildern der Serie treten jedoch Überstruktureffekte auf, die nicht damit verträglich sind (z.B. 80, 82, 84 eV und 98, 100, 102 eV). Sie scheinen in Abhängigkeit von der Energie zwischen den kfz-Reflexen zu wandern. Diese Erscheinung ist von facettierten Oberflächen bekannt [Hov86, S. 64] und daher könnte eine Facettierung der Oberfläche des CO₂-Festkörpers auch hier die Ursache sein.

³¹ Rein formal hat der zeitliche LEED-Intensitätsverlauf der Überstruktur Ähnlichkeit mit $AS - t$ -Diagrammen (Auger-Signal der Multischichten in Abhängigkeit von der Zeit), wie sie z. B. ARGILE und RHEAD als typisch für ein Stranski-Krastanov-Wachstum von Multischichten angeben [Arg89]. Ob dies zufällig ist oder sich auch formelmäßig streng ableiten lässt, wurde hier nicht näher betrachtet.

5.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum System RbCl(100)-CO₂

CO₂-Moleküle adsorbieren molekular an der RbCl(100)-Oberfläche. In Abhängigkeit von Adsorptivdruck und Substrattemperatur können sich mehrere Adsorbatphasen ausbilden: eine Multischichtenphase, eine Monolage sowie ein dieser Monolage vorgelagerter Submonolagenbereich, der aus mindestens zwei verschiedenen Phasen besteht. Das Phasendiagramm von RbCl(100)-CO₂ ist also komplizierter als das des in Unterkapitel 5.1 vorgestellten Systems NaF(100)-CO₂ und unterscheidet sich von diesem auch deutlich in den erhaltenen IR-Spektren. Was die Charakteristika der einzelnen Phasen betrifft, besteht große Ähnlichkeit zum Adsorbat KCl(100)-CO₂. Hingegen gibt es einige Unterschiede zu KBr(100)-CO₂, beim dem die Substratgitterkonstante jedoch immerhin fast identisch mit RbCl ist.

Das beginnende Wachstum der **Multischichten** ist mit einer ähnlichen isosteren Wärme q_{st} verbunden wie bei NaF auch: $(18,8 \pm 0,5)$ kJ/mol für RbCl gegenüber $(18,6 \pm 1,1)$ kJ/mol für NaF. Als Wachstumsmodus kommen Lage-für-Lage-Wachstum oder Lage-Insel-Wachstum in Frage. Die gemessenen IR-Spektren entsprechen genau denen des CO₂-Molekülkristalls. Es ist möglich, die Multischichten mit Hilfe von LEED zu untersuchen. Aufgenommene Beugungsbilder zeigen Überstruktureflecke sowie sehr intensitätsschwache Substratreflexe. Letztere sind auch nach einer Stunde CO₂-Exposition nicht verschwunden. Die dem CO₂-Festkörper zuzuordnenden Reflexe zeigen durchgängig eine vierzählige Symmetrie.

Die **Monolage** weist eine $(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur auf, die in zwei unterscheidbaren Domänen ausgebildet ist. Eine Überstrukturelementarzelle ist 10mal so groß wie eine Substratelementarzelle. In einem LEED-Experiment konnte jedoch nach Einkühlung der Monolage auf 25 K ein Beugungsmuster beobachtet werden, das einer $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur entspricht. Einer Klärung der genauen Anordnung der CO₂-Moleküle in der Einheitszelle, sollten weitere Untersuchungen zur Diskrepanz zwischen diesen beiden Strukturen vorausgehen.

Aus IR-Spektren geht hervor, dass der in Abb. 5.9 als **Submonolage** bezeichnete Bereich des Phasendiagramms sehr wahrscheinlich aus mindestens zwei unterschiedlichen Phasen besteht. Eine LEED-Untersuchung im Bereich dieser nicht gesättigten Phasen erbrachte eine Vergrößerung des Intensitätsrauschens der Substratreflexe im Vergleich zur reinen RbCl(100), jedoch keine weiteren Veränderungen der Beugungsbilder. Eine monotone Intensitätsabnahme der Substratreflexe auf einen signifikant niedrigeren Wert als an der reinen Oberfläche (wie bei NaF(100)-CO₂) wurde nicht beobachtet. Ein Ziel zukünftiger Untersuchungen muss sein, die verschiedenen Phasen unterhalb der Monolagenbedeckung im Phasendiagramm genau voneinander abzugrenzen. Es empfiehlt sich dafür die IR-spektroskopische Aufnahme weiterer Adsorptionsisothermen wie im Abschnitt 5.2.1 bei 80 K beschrieben.

5.3 Ausblick: CO₂-Adsorption auf verschiedenen MX(100)-Oberflächen

Berücksichtigt man die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse, so wurde die Adsorption von CO₂ an sieben verschiedenen (100)-Oberflächen von Alkalihalogeniden untersucht. In Tab. 5.4 sind einige der dazu erschienen Publikationen mit den dort angewendeten experimentellen Methoden ohne Anspruch auf Vollständigkeit zusammengestellt. Hinzu kommen mehrere Arbeiten zur CO₂-Adsorption auf oxidischen Materialien mit NaCl-Struktur, worüber sich ein Überblick in einer weiter gefassten Arbeit zur Oberflächenchemie des Kohlenstoffdioxids von FREUND und ROBERTS findet [Fre96]. Das System MgO(100)-CO₂ ist nur ein Beispiel dafür [Gir94; Mei96; Red98]. Die breite Datenlage zu diesen homologen Systemen legt eine tieferegehende Vergleichsstudie nahe, die an dieser Stelle jedoch nicht geleistet werden kann. Im Sinne eines Ausblicks sollen jedoch einige mögliche Aspekte gestreift werden.

Tab. 5.4 Zusammenstellung von Arbeiten zur CO₂-Adsorption auf Alkalihalogenid(100)-Oberflächen sowie der dabei angewendeten experimentellen Methoden.

	F	Cl	Br	I
Li	TPD [Tab87]			
Na	IR, LEED	IR [Kam92; Kue92; Hus98]; LEED [Vog01b]		
K		IR [Tra01, Tra11]; LEED [Hus98, Vog01b]	IR [Els95]	
Rb		IR, LEED		
Cs	IR, SPA-LEED [Hen98]			

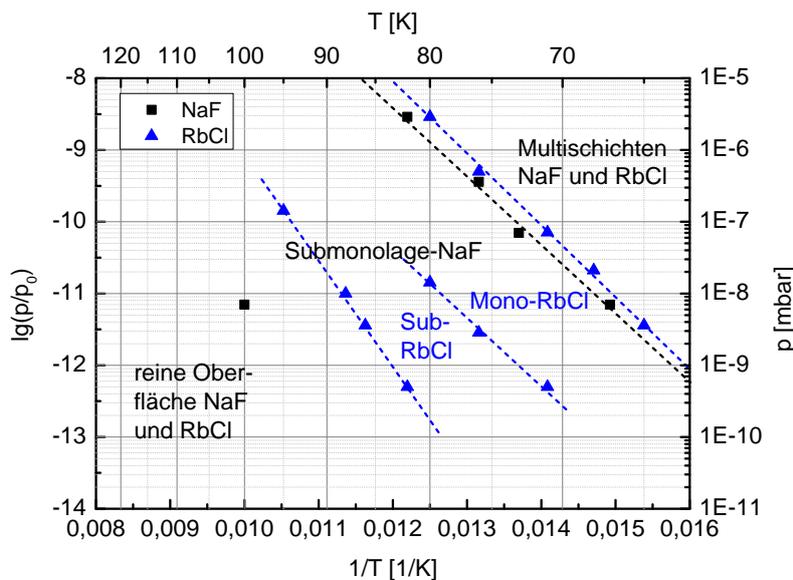


Abb. 5.19 Gemeinsame Darstellung der erarbeiteten Phasendiagramme zu NaF(100)-CO₂ und RbCl(100)-CO₂.

Vergleich der Spezifika der Phasendiagramme

In den unterschiedlichen in Tab. 5.4 genannten Arbeiten wurden in der Regel ausgewählte Punkte des Adsorbatphasenraums eingehend untersucht und so konnten für die einzelnen Systeme verschiedene Adsorbatphasen mit jeweils typischen Eigenschaften identifiziert werden. Ein detaillierter Vergleich der unterschiedlichen gefundenen CO₂-Phasen könnte helfen zu verstehen, wie die Phasenausbildung durch das Substrat beeinflusst wird. Aus Sicht des Verfassers der vorliegenden Arbeit scheint es dazu wünschenswert, für einige Systeme die bisher vorliegenden Phasendiagramme quantitativ noch um mehrere Messpunkte zu erweitern. Die Vergleichbarkeit würde so gesteigert. Legt man beispielsweise die beiden in diesem Kapitel erarbeiteten Phasendiagramme übereinander, so ergibt sich die Darstellung in Abb. 5.19. Die Adsorbate NaF-CO₂ und RbCl-CO₂ zeigen durchaus Ähnlichkeit bei der Ausbildung der CO₂-Multischichten, auch wenn die Wachstumsmodi wahrscheinlich verschieden sind. Die Phasengrenzen zwischen schwach bedeckter und reiner Oberfläche unterscheiden sich für beide Systeme jedoch deutlich. Diese Aussage kann getroffen werden, obwohl die Phasengrenzlinie für NaF-CO₂ durch nur einen Messpunkt repräsentiert wird. Die Diskrepanz kann aber vermutlich zumindest teilweise mit dem bereits mehrfach erwähnten Umstand erklärt werden, dass bei der hier gewählten Versuchsanordnung zwischen Substrat und dem gasförmigen Adsorptiv im Rezipienten kein thermisches Gleichgewicht besteht (siehe S. 29/30). Daraus folgende Effekte können mit der so genannten Temperatur-Akkommodation erklärt werden, wie sie beispielsweise im Buch von HENZLER und GÖPEL erläutert wird [Hen94, S. 421f.]. Die Phasengrenzlinie für RbCl ist in Adsorption gemessen worden, d. h. die auf die eingekühlte RbCl-Oberfläche treffenden CO₂-Moleküle besaßen die kinetische Energie von Gasteilchen bei Raumtemperatur. Beim ersten Zusammenstoß mit der Oberfläche wird daher im Vergleich zur gedachten Situation, bei der die Gasphase im thermischen Gleichgewicht mit dem Substrat ist, nur eine geringere Zahl der Teilchen haften

bleiben. Um also bei einer bestimmten, fest eingestellten Substrattemperatur $T(\text{Substrat})$ mit $T(\text{Substrat}) < T(\text{Adsorptiv})$ einen gleich großen Haftkoeffizienten S wie im Gleichgewichtsfall $T(\text{Substrat}) = T(\text{Adsorptiv})$ zu bekommen, wird eine größere Stoßzahl der Gasteilchen mit der Oberfläche benötigt, was gleichbedeutend mit einem höheren Adsorptivdruck ist. Der einzelne Messpunkt für NaF hingegen ist in Desorption gemessen worden, d. h. vor der Desorption von der Oberfläche waren die CO₂-Teilchen mit ihr im thermischen Gleichgewicht. Der Unterschied im Phasendiagramm wird so verständlich. Unter Umständen liegen die entsprechenden Phasengrenzlinien der beiden Systeme doch näher beieinander, als es aus Abb. 5.19 den Anschein hat. IR-spektroskopische Adsorptionsmessungen an NaF und Desorptionsmessungen an RbCl können diese Frage leicht beantworten. Sie können auch Aufschluss darüber geben, ob die verbleibende Differenz der Phasengrenzlinien, die durch die Verschiedenheit der Substrate bedingt wird, größer als die Messgenauigkeit ist.

Nicht ohne weiteres einsichtig ist aber, warum CO₂ auf NaF(100) nur ungeordnet adsorbiert und keine Monolage ausbildet. Das unterscheidet das Substrat NaF von fast allen anderen Materialien, wie ein Blick auf Tab. 5.5 zeigt. Dort sind einige Ergebnisse aus den in Tab. 5.4 genannten Arbeiten nach Substrat und Bedeckungsgrad angegeben. Nur für LiF(100) ist ebenfalls gefunden worden, dass CO₂ darauf keine Monolage ausbildet.

Tab. 5.5 CO₂-Phasen auf unterschiedlichen isolierenden Substraten mit NaCl-Struktur. – Die Substrate sind nach aufsteigender Gitterkonstante a sortiert.

Substrat	Multischichten	Monolage	Submonolagenbereich
LiF $a = 4,025 \text{ \AA}$	<i>Die CO₂-TPD-Experimente an LiF(100) unterscheiden sich grundsätzlich von denen an den anderen Substraten. Ein Resultat war dort jedoch, dass sich keine CO₂-Monolage auf LiF(100) ausbildet [Tab87].</i>		
MgO $a = 4,211 \text{ \AA}$	<i>Daten zur Berechnung v. q_{st} nicht ausreichend</i>	q_{st} unbekannt $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$	
NaF $a = 4,629 \text{ \AA}$	$q_{st} = (18,6 \pm 1,1) \text{ kJ/mol}$; Gestalt unklar; VW-Wachstum	Das System besitzt keine definierte Monolage.	ungeordnete Teilchenadsorption
NaCl $a = 5,639 \text{ \AA}$	$q_{st} = (17,4 \pm 0,8) \text{ kJ/mol}$ Molekülkristall	(2×1)	Gittergas
CsF $a = 6,02 \text{ \AA}$	q_{st} unbekannt Molekülkristall	q_{st} unbekannt $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$	<i>keine expliziten Ergebnisse</i>
KCl $a = 6,283 \text{ \AA}$	<i>keine expliziten Ergebnisse</i>	$q_{st} = (26 \pm 4) \text{ kJ/mol}$; $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$	Gittergas und weitere Phase(n)
RbCl $a = 6,553 \text{ \AA}$	$q_{st} = (18,8 \pm 0,5) \text{ kJ/mol}$; Molekülkristall; FM- od. VW-Wachstum	$q_{st} = (17,5 \pm 1,3) \text{ kJ/mol}$; $(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$	Gittergas und weitere Phase(n)
KBr $a = 6,599 \text{ \AA}$	<i>keine Ergebnisse</i>	$q_{st} = (47,8 \pm 2,6) \text{ kJ/mol}$; keine Überstruktur	<i>keine expliziten Ergebnisse</i>

Ein Spezialfall: Wachstum von CO₂-Multischichten

Um zumindest eine Phase bzw. einen Phasenübergang an dieser Stelle für mehrere homologe Systeme beleuchten zu können, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Phasengrenzlinie zwischen der Monolage und den Multischichten für das System NaCl(100)-CO₂ vermessen. Als ein Ergebnis konnte eine isostere Wärme q_{st} von $(17,4 \pm 0,8)$ kJ/mol bestimmt werden. Dabei ist wie in den Unterkapiteln 5.1 und 5.2 verfahren worden. Abb. 5.20 zeigt vergleichend einen Ausschnitt aus übereinander gelegten CO₂-Phasendiagrammen auf unterschiedlichen Substraten. Außer RbCl, NaF und NaCl sieht man auch Datenpunkte zu CsF [Hen98] und MgO [Mei96; Red98]. Dargestellt ist jeweils der Übergang vom Monolagenregime zu Multischichten und ergänzend ist auch die Sublimationsdruckkurve von CO₂ eingezeichnet. In das Phasendiagramm aufgenommen wurde auch ein von SCHIMMELPFENNIG et al. gemessener Umwandlungspunkt für NaCl [Sch91], der jedoch den Adsorptivdruck betreffend leicht höher liegt als der in dieser Arbeit gemessene Wert.

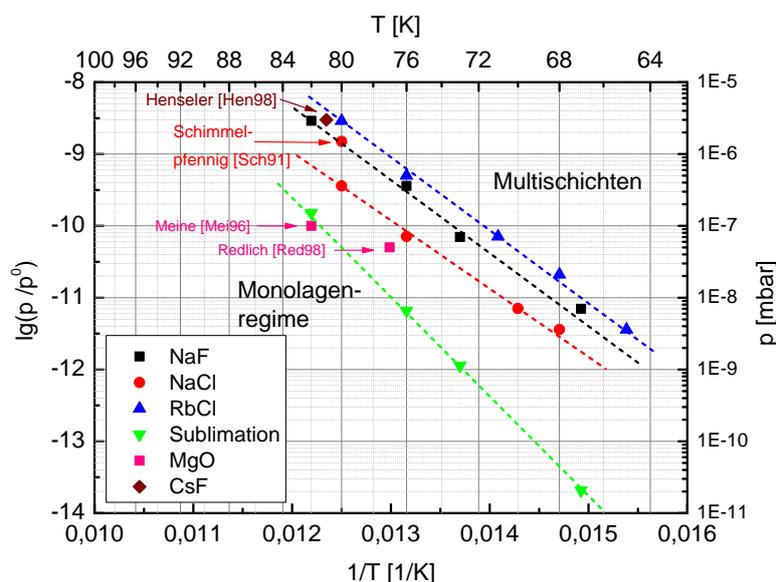


Abb. 5.20 Ausschnitte aus CO₂-Phasendiagrammen auf unterschiedlichen Substraten.

Es fällt zunächst auf, dass fast alle Umwandlungspunkte jenseits der Sublimationsdruckkurve liegen. Auch dieser Befund könnte wieder wie oben mit thermischer Akkomodation erklärt werden, was jedoch nicht für den einen Punkt von MgO zutrifft, der ziemlich genau auf der Sublimationsdruckkurve selbst liegt. Die drei Phasengrenzlinien der Substrate RbCl, NaF und NaCl verlaufen innerhalb der Messunsicherheiten wohl parallel, was die annähernd gleichen Adsorptionseenthalpien aus Tab. 5.5 zur Folge hat. Die drei Geraden sind jedoch nicht identisch, sondern um einen bestimmten Betrag gegeneinander verschoben. Vergleicht man beispielsweise die Temperaturen, ab denen auf den unterschiedlichen Substraten bei einem CO₂-Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar das Multischichtenwachstum beginnt, so ergibt sich absteigend die Reihenfolge:

$$76,6 \text{ K (NaCl)} > 72,9 \text{ K (NaF)} > 71,7 \text{ K (RbCl)}$$

Diese Reihenfolge korreliert nicht mit den nach Gl. (2.8) berechneten Fehlanpassungen zwischen Substratgitter und CO₂-Gitter, wie man vielleicht vermuten könnte:

$$-16,8 \% (\text{NaF}) < 1,4 \% (\text{NaCl}) < 17,8 \% (\text{RbCl})$$

Es muss also einen anderen Grund geben, der vielleicht durch die Hinzunahme von Phasengrenzlinien weiterer Materialien erhellt werden könnte. Der Einzelmesspunkt zu CsF fügt sich in das beschriebene Verhalten der anderen drei Alkalihalogenide ein. Abzuweichen scheint jedoch das oxidische Material MgO. Auf Grundlage nur der beiden eingezeichneten Umwandlungspunkte nach MEINE [Mei96] und REDLICH [Red98] kann der Eindruck entstehen, dass die Phasengrenzlinie für MgO deutlich flacher als bei den Alkalihalogeniden verläuft und somit eine signifikant kleinere Wärme vorliegt. Auch wenn es nicht gänzlich unplausibel erscheint, dass sich die oxidischen Materialien in dieser Hinsicht anders als die Alkalihalogenide verhalten könnten, ist das jedoch nur eine Mutmaßung. Weitere Phasenraumpunkte zu MgO konnten der Literatur jedoch leider nicht entnommen werden und so könnte sich der vermeintliche Effekt vielleicht auch ganz einfach als Unsicherheit der beiden Messpunkte entpuppen. Außerdem hieße das, dass die MgO-Phasengrenzlinie die Sublimationsdruckkurve ungefähr im Phasenraumpunkt (82 K; $1 \cdot 10^{-7}$ mbar) schneiden würde, wofür dann auch eine Erklärung angegeben werden müsste. Die Fachliteratur wurde im Rahmen dieser Arbeit auch nicht weiter auf mögliche Daten zu anderen Oxiden mit NaCl-Struktur hin durchsucht. Dies könnte aber auch eine Möglichkeit sein, der Frage weiter nachzugehen.

Abschließend sei anhand der Systeme RbCl(100)-CO₂ und KBr(100)-CO₂ noch ein weiterer Hinweis für die Tatsache angeführt, dass die Substratgitterkonstante nicht der einzige wichtige Parameter bei der Ausbildung von Adsorbatphasen sein kann. RbCl und KBr haben mit 6,58 Å bzw. 6,60 Å annähernd gleiche Volumengitterkonstanten. Die CO₂-Monolagen auf beiden Substraten sind jedoch keinesfalls identisch. Sie unterscheiden sich in den Formen ihrer IR-Spektren, die zudem bei KBr noch druckabhängig ist. Außerdem konnte für KBr mit SPA-LEED an der Monolage keine Überstruktur festgestellt werden [Els95], was nicht für eine hohe Ordnung dieser Phase spricht und im Gegensatz zum Befund für RbCl steht.

6 Adsorption an der NaCl(100)-Oberfläche

Das Material NaCl nimmt unter den Alkalihalogeniden in gewisser Hinsicht eine Sonderstellung ein: auf Grund seines großen natürlichen Vorkommens und seiner auch damit verbundenen Bedeutung wurde es besonders häufig theoretisch und experimentell untersucht und gilt daher als Prototyp der Isolatoren im Allgemeinen und der Alkalihalogenide im Besonderen. Auch hinsichtlich der Adsorption war NaCl bisher eines der bevorzugten Substrate aus dem Bereich der Isolatoren. Betrachtet man nur die Adsorptionsstudien an wohldefinierten NaCl(100)-Spaltflächen, so wurden bisher beispielsweise die folgenden einfachen Moleküle bzw. Atome auf NaCl experimentell untersucht: die Edelgase [Sch94a], H₂ [Bri98], N₂ [Vog11], CO [Wei95], N₂O [Wei95; Red03], OCS [Wei95], SO₂ [Hen98], C₂H₂ [Cab10] und CH₄ [Qua92; Sch92; Wei95] sowie nicht zuletzt H₂O/D₂O und CO₂. Die zitierten Arbeiten repräsentieren einen Ausschnitt der erschienenen Literatur. Die hier vorgelegte Arbeit reiht sich mit den nun zu präsentierenden Untersuchungen zur H₂O/D₂O-, SF₆- und O₂-Adsorption an NaCl(100) in diese lange Liste ein. Begonnen wird mit dem **Adsorbatsystem NaCl(100)-Wasser**. Zu diesem System als auch zu NaCl-CO₂ sind in der obigen Aufzählung keine Referenzen angegeben worden, was schlicht dem beträchtlichen Umfang der veröffentlichten Arbeiten geschuldet ist. Die Systeme **SF₆ auf NaCl** und **O₂ auf NaCl** sind bisher nur sehr wenig oder gar nicht untersucht worden. Studien zur Adsorption dieser einfachen Moleküle an wohldefinierten NaCl(100)-Spaltflächen konnten in der Literatur überhaupt nicht gefunden werden. So stellen diese beiden Moleküle bisher „Lücken“ in der Kenntnis zur Adsorption an NaCl(100) dar. Die Gründe dafür werden jeweils eingangs der entsprechenden Unterkapitel behandelt.

Das Substrat NaCl(100) selbst ist sehr gut erforscht. VOGT und WEIß veröffentlichten eine Arbeit zur LEED-I(V)-Analyse an der Oberfläche bei 20 K [Vog01a], die von VOGT später noch auf andere Substrattemperaturen (25 K, 100 K, 160 K, 230 K) ausgedehnt worden ist [Vog07]. Bei letzterer Arbeit ergab sich über alle vier Temperaturen gemittelt eine relative Kontraktion des obersten Lagenabstandes von 1,5% sowie ein relatives Rumpling von ebenfalls 1,5%. Das Cl⁻-Ion relaxiert signifikant leicht nach außen, das Na⁺-Ion leicht nach innen. In absoluten Zahlen ist das Cl⁻ bei 25 K um $(0,014 \pm 0,011)$ Å nach außen und das Na⁺ um $(0,076 \pm 0,034)$ Å nach innen verschoben. Die in diesem Kapitel vorzustellenden Ergebnisse wurden sämtlich an NaCl(100)-Oberflächen erhalten, die ex situ unter Stickstoffatmosphäre gespaltet worden sind. Die Darlegungen in den Kapiteln 4 und 5 der Arbeit sowie zahlreiche im Arbeitskreis WEIß entstandene Veröffentlichungen belegen, dass auf diese Weise Substrate hoher Güte präpariert werden können. Als Gütetest für die NaCl(100) fungierte dabei das CO₂-Monolagendublett bei 2339 und 2349 cm⁻¹. Sollte nach beendetem Ausheizen der UHV-Kammer oder vor einem Adsorptionsexperiment mit Wasser, SF₆ bzw. O₂ die Qualität der NaCl(100) geprüft werden, so wurde die CO₂-Monolage bei 80 K präpariert und daran IR-Spektren aufgenommen. Bei Bandenhalbwertsbreiten um 1 cm⁻¹ kann von einer „guten“ Oberfläche gesprochen werden, d. h. es sind Adsorptionsexperimente an einer relativ defektarmen Oberfläche möglich. Bei größeren Werten wurde hingegen in der Regel das Vakuum gebrochen und ein neues Einkristallspaltstück eingebaut.

6.1 Das System NaCl(100)-Wasser

6.1.1 Bereits vorliegende Erkenntnisse über das Adsorbat

Die Adsorption von Wasser an unterschiedlichsten Oberflächen wird seit vielen Jahren breit erforscht. Sehr umfangreiche Zusammenstellungen der entsprechenden Literatur bis zum Jahr 2002 finden sich in den Übersichtsartikeln von THIEL und MADEY [Thi87] sowie HENDERSON [Hen02]. Viele der im vorigen Kapitel für die Adsorbate NaF(100)- und RbCl(100)-CO₂ herausgearbeiteten Punkte waren für das System NaCl(100)-Wasser daher bereits bekannt. Auf frisch präparierten, defektarmen NaCl(100)-Oberflächen physisorbiert Wasser [Est76; Föl91a]. Defekte, z. B. Cl-Fehlstellen, die ein Elektron eingefangen haben, können jedoch Chemisorption induzieren [Föl91a]. Außerdem lag durch Arbeiten von FÖLSCH et al. ein Phasendiagramm vor [Föl91b; Föl92]. Es wurde an heteroepitaktisch auf Ge(100) aufgewachsenen **NaCl(100)-Filmen** mittels XPS- und UPS-Experimenten erarbeitet und ist in Abb. 6.1 a) leicht modifiziert wiedergegeben. Wasser bildet unter bestimmten Bedingungen eine Gittergasphase auf NaCl(100)-Filmen aus, bei fallender Substrattemperatur bzw. steigendem Gasdruck daran anschließend ein geordnetes 2D-Kondensat (= Monolage) und schließlich den 3D-Festkörper (= Multischichten). Die Phasengrenzlinien sind mit isothermen Adsorptionswärmern von 65 kJ/mol (Übergang Gittergas → Monolage) und 51,6 kJ/mol (Übergang Monolage → Multischichten) verbunden. Letzterer Wert stimmt sehr gut mit dem Wert aus der Sublimationsdruckkurve des Wassers von 51,9 kJ/mol überein [LaB72]. Diese isothermen Wärmen wurden in späteren, unabhängigen Arbeiten bestätigt, siehe z.B. [Bru95]. Sie sind betragsmäßig deutlich größer als die bisher in der Arbeit betrachteten Wärmen der in Kapitel 5 behandelten Adsorbate und auch der Temperaturbereich im Phasendiagramm macht deutlich, dass sich das Adsorptiv Wasser energetisch verschieden von beispielsweise CO₂ verhält. Für einen einfachen Vergleich der beiden Adsorbate NaCl(100)-Wasser und NaCl(100)-CO₂ ist in Abb. 6.1 b) das Fölsch-Diagramm zu Wasser mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Phasenraumpunkten zu CO₂ übereinandergelegt.³² Deutlich ist zu erkennen, dass der Phasenraumbereich, in dem sich die entsprechende Monolage ausbildet, für Wasser viel enger als für CO₂ ist. Während z. B. bei einem Gasdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar die CO₂-Monolage über einen Temperaturbereich von fast 18 K auftritt (ca. 72 K bis ca. 90 K), so misst dieser Bereich für die Wassermonolage lediglich 4 K (ca. 140 K bis ca. 144 K). Die unterschiedlichen Steigungen der Phasengrenzlinien dürfen hier nicht fehlinterpretiert werden. Die vergleichsweise größere Steilheit für CO₂ liegt nur in der Skalierung der Abszissenachsen begründet. Entscheidend für die eben skizzierten Abweichungen des Wassers von anderen einfachen Adsorptiven sind die Wasserstoffbrückenbindungen, die das Molekül auszubilden in der Lage ist. Die Bindungskräfte sind in Adsorbaten mit Beteiligung von Wasser höher als in anderen Physisorptionssystemen. Dies geht sehr augenfällig auch aus der Abb. 2.7 b) hervor, in der die Sublimationsdruckkurven der in der Arbeit verwendeten Adsorptive vergleichend dargestellt sind.

³² Dieser Vergleich ist sehr wahrscheinlich zulässig, da FÖLSCH laut seiner Dissertation [Föl91b, S. 6] die Gasdosierung im Prinzip ebenso realisiert hat, wie es hier gemacht worden ist.

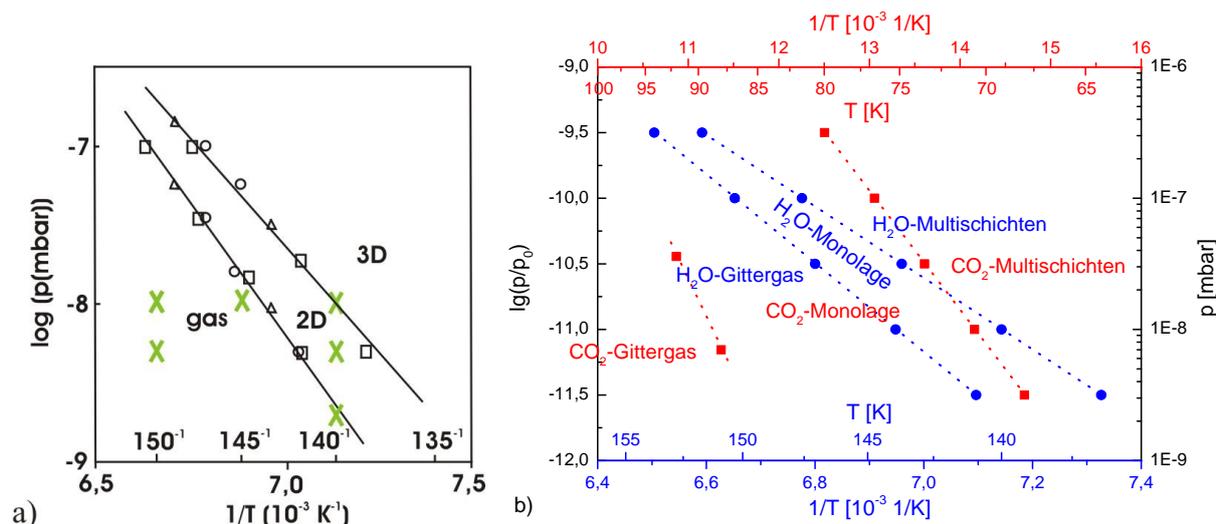


Abb. 6.1 a) Phasendiagramm für das Adsorbatsystem NaCl(100)-Wasser nach FÖLSCH [Föl91b; Föl92]. An den mit grünen Kreuzen markierten Punkten des Phasenraums wurden im Rahmen dieser Arbeit Experimente durchgeführt. b) Die übereinander gelegten Phasendiagramme der Systeme NaCl(100)-H₂O und NaCl(100)-CO₂. Man beachte die unterschiedlichen Abszissen.

In LEED-Untersuchungen an der **Gittergasphase** wurden von FÖLSCH keine Änderungen der Beugungsbilder gegenüber der reinen Oberfläche festgestellt [Föl91b], was für eine Bedeckung in der Größenordnung von $< 5\%$ spricht. Für die **Festkörperphase** ergibt sich aus IR-Messungen, dass das Eis kristallin vorliegt [Hei90]. FÖLSCH et al. schließen aus dem Fehlen von Überstruktur- und Substratreflexen in ihren LEED-Messungen auf Eis-Polykristalle [Föl92].

Der Beitrag der vorliegenden Arbeit zum Adsorbat NaCl(100)-Wasser ist die **Untersuchung von noch offenen Fragestellungen zur geordneten Monolage**. So liegen für die langreichweitige Ordnung der Monolage zwei unterschiedliche experimentelle Befunde vor und für die Anzahl von Wassermolekülen in der NaCl(100)-Elementarzelle gibt es verschiedene Vorschläge aus theoretischen Arbeiten. Mit LEED wurde an den bereits erwähnten NaCl(100)-Filmen auf Ge(100) eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur der Wassermonolage gefunden [Föl92]. BRUCH et al. wiesen mit Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS) an einer NaCl(100)-UHV-Spaltfläche hingegen eine (1×1) -Überstruktur nach [Bru95]. Die (1×1) wurde durch Adsorption als auch durch Heizen des 3D-Festkörpers erhalten. Schon in dieser Arbeit wurden als mögliche Gründe für die unterschiedlichen Ergebnisse die beiden folgenden genannt:

- i. die Unterschiedlichkeit der verwendeten Substrate (**NaCl(100)-Filme auf Ge(100) und NaCl(100)-UHV-Spaltflächen**),
- ii. der Elektronenbeschuss in den LEED-Experimenten.

Es gibt Experimente, die die Gleichwertigkeit der beiden Oberflächen zeigen [Bar89; Föl92]. BRUCH et al. erwähnen jedoch auch eine auf HAS-Experimenten basierende Diplom-Arbeit, die die Filme für defektreicher gegenüber den Spaltflächen hält [Wac91]. Trifft letzteres zu und unterstellt man gleichzeitig, dass die Ausbildung der Monolage kritisch von der Defektkonzentration der Substratoberfläche abhängt, so könnte die Ausbildung der $c(4 \times 2)$ einfach eine Folge der „schlechteren“ Oberfläche sein. In diesem Fall dürfte sich die $c(4 \times 2)$

jedoch nicht an UHV-Spaltflächen beobachten lassen. Das ist aber gelungen. TOENNIES et al. halten die $c(4\times 2)$ nach ihrer Arbeit an UHV-Spaltflächen aus dem Jahr 2004 daher für elektroneninduziert [Toe04], d. h. eigentlich liegt nach der Monolagenpräparation eine (1×1) vor. Diese wandelt sich dann erst durch Elektronenbeschuss irreversibel in eine $c(4\times 2)$ um, wie in kombinierten HAS- und LEED-Experimenten herausgefunden worden ist. Die bisher diskutierten Möglichkeiten für die Ausbildung der $c(4\times 2)$ sind in Tab. 6.1 schematisch zusammengefasst.

Tab. 6.1 Mögliche Ursachen für die $c(4\times 2)$ -Überstruktur auf NaCl(100). Ein + (–) in einem Kästchen bedeutet, dass die $c(4\times 2)$ beobachtet (nicht beobachtet) worden ist.

Substrat	LEED	HAS
NaCl-Filme	+	?
	<i>mögliche Ursachen:</i>	<i>Ursache für + wäre:</i>
	<ul style="list-style-type: none"> • defektinduziert • elektroneninduziert 	<ul style="list-style-type: none"> • defektinduziert
NaCl-Spaltflächen	+	–
	<i>Ursache:</i>	
	<ul style="list-style-type: none"> • elektroneninduziert 	

Leider sind keine HAS-Experimente zur Wasseradsorption an NaCl-Filmen durchgeführt worden. Würde man dort keine $c(4\times 2)$ sehen, so wäre das faktisch der Nachweis, dass für ihre Ausbildung wirklich nur Elektronenbeschuss relevant ist. Im Falle ihrer Beobachtung wäre hingegen klar, dass Elektronenbeschuss allein nicht die maßgebliche Rolle spielt. Zumindest denkbar wäre nämlich auch, dass Defekte und Elektronen gleichermaßen von Bedeutung sind. Da die bisher zur Verfügung stehenden experimentellen Resultate jedoch eher auf Elektronenbeschuss als Ursache der $c(4\times 2)$ hindeuten, soll hier dieser Sachverhalt systematisch untersucht werden. Mit LEED wird dabei eine Methode eingesetzt, die das Ergebnis mitbestimmt. Dieser meist unerwünschte Sachverhalt kann im vorliegenden Fall positiv gesehen werden, da LEED hier eine Methode ist, mit der Verursachung und Detektion eines Effektes kombiniert möglich sind. Bisher wurden im Wesentlichen zwei voneinander unabhängige Zeitschriftenartikel veröffentlicht, in denen das genannte Adsorbat auch mit LEED untersucht worden ist [Föl92; Toe04]. Es sollen an unterschiedlichen Phasenraum-punkten mit unterschiedlichen Elektronendosen LEED-Experimente durchgeführt (d. h. konkret Aufnahme von LEED-Messreihen, vgl. S. 36 – 39), und dabei ermittelt werden, welche Bedingungen besonders günstig für die Ausbildung der $c(4\times 2)$ sind. Ziel ist es, zur Klärung der folgenden Punkte beitragen zu können:

- In welcher Beziehung stehen die beiden beobachtbaren Strukturen (1×1) und $c(4\times 2)$ zueinander? Können Hinweise für eine strukturelle Umwandlung unter Beibehaltung der Absolutbedeckung einerseits oder für elektronenstimulierte Desorption (ESD) andererseits gewonnen werden?

- Wenn ESD die Ursache sein sollte, so müsste bei präparierter (1×1) und c(4×2) eine unterschiedliche Bedeckung vorhanden sein. Wie sehen die Bedeckungen aus?
- Wenn es eine Umwandlung der (1×1) in die c(4×2) gibt, wie sieht sie aus? Welcher Mechanismus liegt zu Grunde?
- Wo liegen die Adsorptionsplätze der Moleküle in den unterschiedlichen Strukturen?

Es soll an dieser Stelle auf eine Grenze von LEED-Experimenten hingewiesen werden: **LEED als experimentelle Methode ist im Prinzip unempfindlich für die H- bzw. D-Atome** in H₂O bzw. D₂O, da die durch sie verursachte Elektronenstreuung zu schwach ist [Thi87, S. 269]. In LEED-I(V)-Kurven ist daher im Wesentlichen eine Information über die Position der O-Atome enthalten. Mit LEED-Experimenten allein kann eine Aussage über die Absolutgeometrie der Wassermoleküle daher nicht erhalten werden.

Die meisten der nachfolgend vorgestellten Experimente wurden sowohl mit dem Isotopomer H₂O als auch dem Isotopomer D₂O durchgeführt. In den LEED-Experimenten konnte kein unterschiedliches Verhalten der Adsorptive festgestellt werden. Die Verwendung der beiden Isotopomere kann aber für eventuelle IR-Experimente von Vorteil sein, da sich ihre Schwingungsmoden auf Grund der unterschiedlichen Massen unterscheiden. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Isotopomere H₂O und D₂O wurden von MERCK bezogen und besitzen laut Hersteller eine Reinheit von 99,75%. Abb. 6.2 zeigt ein D₂O-Massenspektrum, das bei einer Gasdosierung von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar im Rezipienten aufgenommen worden ist.

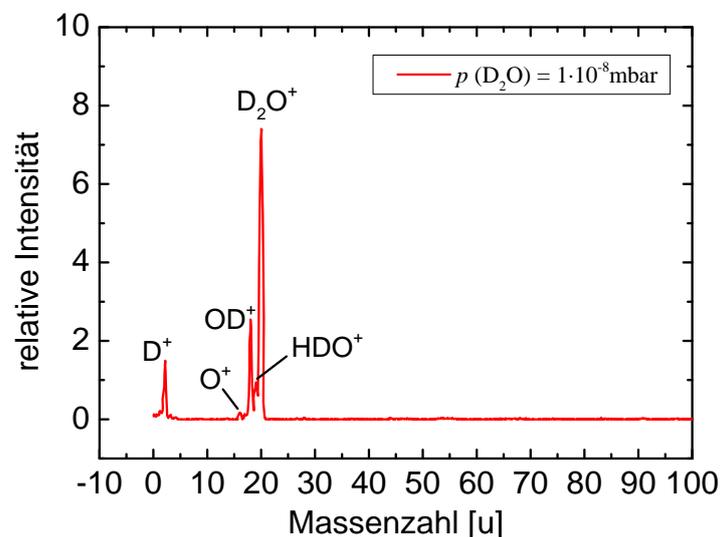


Abb. 6.2 Bei einem Druck $p(\text{D}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar im Rezipienten aufgenommenes Massenspektrum.

6.1.2 LEED-Experimente an verschiedenen Phasenraumpunkten des Adsorbats NaCl(100)-Wasser

Die im Folgenden präsentierten LEED-Ergebnisse wurden in drei größeren Experimentserien gewonnen. Zur Qualitätskontrolle der NaCl(100) wurde jeweils an der frischen Spaltfläche vor jeglicher Wasseradsorption sowie nach einer Serie von Wasserexperimenten die CO₂-Monolage präpariert und daran IR-Spektren aufgenommen. Abb. 6.3 zeigt vergleichend zwei s-polarisierte Spektren der CO₂-Monolage bei (80 K; 5·10⁻⁸ mbar) im Bereich der ν₃. Die Spitzenabsorption ist nach den Wasserexperimenten deutlich vermindert, die Wasseradsorption hat die Defektkonzentration in der Oberfläche erhöht. Diese Erhöhung hatte jedoch keinen Einfluss auf die Beobachtbarkeit der c(4×2), d. h. sie ließ sich am Ende einer Experimentserie nicht „leichter“ präparieren als zu Beginn. Der Befund kann als weiterer Hinweis darauf angesehen werden, dass die Ausbildung der c(4×2) nicht maßgeblich von Defekten befördert wird.

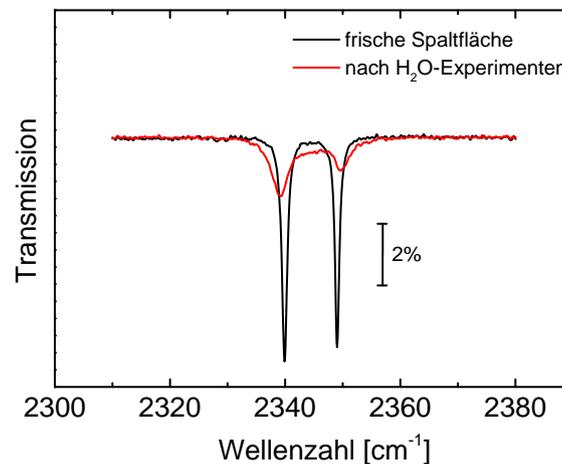


Abb. 6.3 Das CO₂-Monolagen-Dublett (80 K; 5·10⁻⁸ mbar) in s-Polarisation an einer frischen Spaltfläche und nach 9 Adsorptionsexperimenten mit Wasser.

Die bereits angesprochene Enge der Monolagenphase im Phasenraum des Adsorbats NaCl(100)-Wasser (siehe Abb. 6.1) erfordert eine hohe Sorgfalt bei der Regulierung bzw. Konstanthaltung von Substrattemperatur und Adsorptivdruck. Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen zur Struktur der Monolage wurden mehrere LEED-Adsorptionskurven aufgenommen, um die Zeit bis zur vollständigen Monolagenausbildung festzustellen. Abb. 6.4 a) zeigt vergleichend drei Adsorptionskurven bei einer Temperatur von 140 K und unterschiedlichen D₂O-Drücken. Der Phasenraumpunkt (140 K; 2·10⁻⁹ mbar) liegt nahe der Grenze zwischen Gittergas und Monolage jedoch noch knapp im Gittergasbereich. Die zugehörige blaue Adsorptionskurve in Abb. 6.4 stellt also eine Kinetik dar, die durch ein dichteres Gittergas ($\theta > 5\%$) verursacht sein muss. Die beiden anderen Kurven weichen qualitativ davon ab; sie besitzen einen Bereich mit einem steileren Intensitätsabfall und gehen mit konvexer Kurvenkrümmung in eine Sättigungsbedeckung über. Die entsprechenden Punkte (140 K; 5·10⁻⁹ mbar) und (140 K; 1·10⁻⁸ mbar) liegen im Monolagenbereich, letzterer

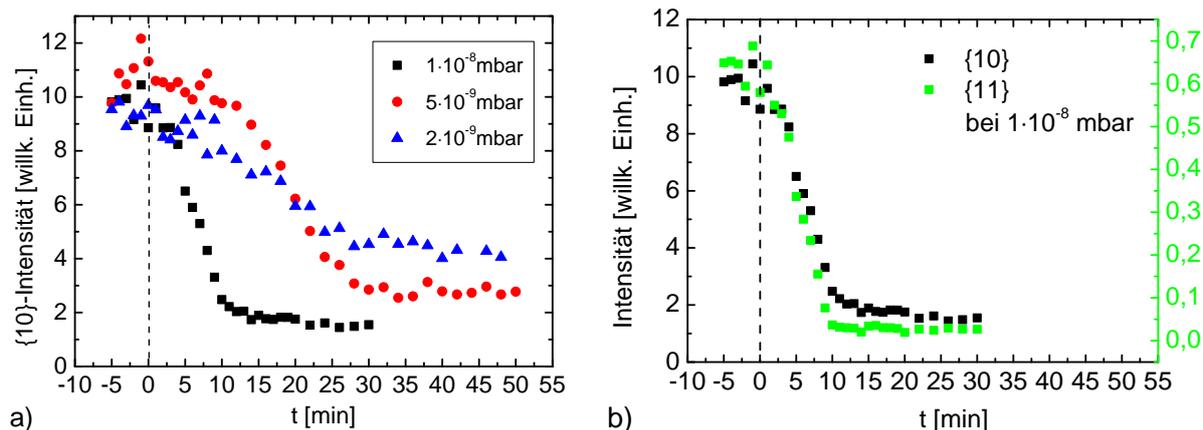


Abb. 6.4 a) Adsorptionskurven der {10}-Ordnung an einer NaCl(100)-Spaltfläche bei 140 K und unterschiedlichen D_2O -Drücken im Rezipienten ($E = 130$ eV), b) vergleichend {10}- und {11}-Ordnung bei (140 K; $1 \cdot 10^{-8}$ mbar).

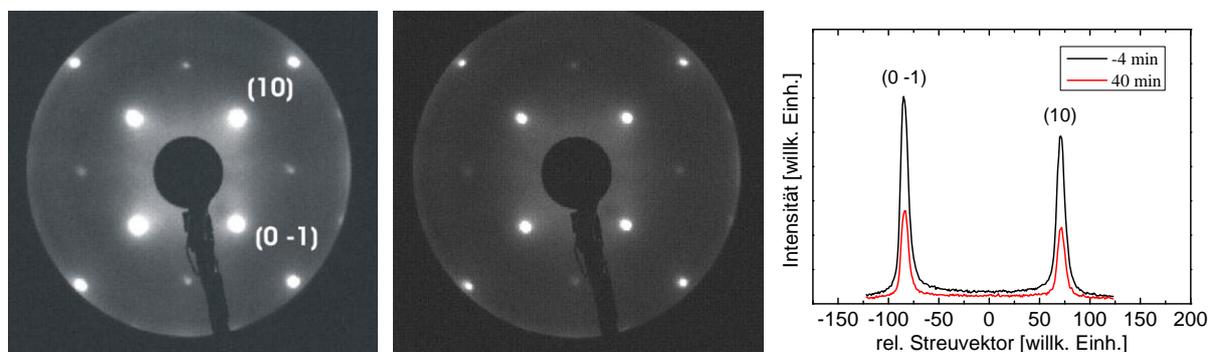


Abb. 6.5 Zur Adsorptionskurve bei (140 K; $5 \cdot 10^{-9}$ mbar) aus Abb. 6.4 a) gehörige Beugungsbilder: links die reine Oberfläche und in der Mitte die bedeckte Oberfläche nach 40 min Wasserdosierung unter geringer Elektronenexposition. Der Intensitätsscan zeigt, dass die Untergrundintensität quasi unverändert bleibt.

jedoch bereits sehr dicht an der Grenze zum 3D-Festkörper. Wie zu erwarten, nimmt die Einstellzeit der Sättigungsbedeckung mit steigendem D_2O -Druck ab. Bei $5 \cdot 10^{-9}$ mbar ist Sättigung nach spätestens 35 min erreicht, bei $1 \cdot 10^{-8}$ mbar nach spätestens 25 min. Abb. 6.4 b) belegt zudem, dass die Intensitäten von {10}- und {11}-Ordnung synchron verlaufen. Abb. 6.5 zeigt Beugungsbilder zur Adsorptionskurve bei $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Substratreflexintensitäten nach 40 min D_2O -Dosierung (Bild in der Mitte) im Vergleich zur reinen Oberfläche vor der Dosierung (linkes Bild) abgeschwächt sind. Der Intensitätsscan weist nach, dass sich die Untergrundintensität mit der Zeit nicht signifikant ändert.

Um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der $c(4 \times 2)$ -Struktur zu erarbeiten, wurden verschiedene Phasenraumpunkte mit LEED untersucht. Dabei wurden bewusst auch solche ausgewählt, an denen nach FÖLSCH nicht die Wassermonolage vorliegt. Ein Grund dafür war, dass die von BRUCH et al. gemessenen Adsorptionsisothermen den Phasenübergang Gittergas

→ Monolage bei leicht höheren Drücken als Fölsch verortet [Bru95]. Außerdem ist es im Hinblick auf die Nähe des Phasenraumpunktes (140 K; $1 \cdot 10^{-8}$ mbar) zur 3D-Phase von Interesse, an welchem TOENNIES et al. ihre sämtlichen Experimente durchführten [Toe04]. An einigen der ausgewählten Phasenraumpunkte wurden die LEED-Experimente unter Einsatz verschiedener Elektronendosen D_E wiederholt. Es sollte in einem Grenzfall ein möglichst geringer und im anderen Grenzfall ein vergleichsweise hoher Elektronenbeschuss des Adsorbats realisiert werden:

- **1. Fall: möglichst geringe Elektronendosis:** Natürlich ist eine Dosis $D_E = 0$ nicht möglich, wenn LEED als Messmethode eingesetzt werden soll. Sie wurde aber minimiert, indem an der MCP-LEED-Apparatur ein sehr kleiner Emissionsstrom I_E eingestellt und außerdem im Modus LEED-Kontrolle gemessen wurde. I_E wurde auf einen Wert von -0,002 mA festgelegt und die Stabilität dieses Stroms durch ein Trimmen des LEED-Filaments mit einer mindestens zweistündigen Wartezeit vor jedem Experiment gewährleistet.
- **2. Fall: vergleichsweise hohe Elektronendosis:** Hier wurde I_E auf -0,04 mA gesetzt, also den 20fachen Wert der geringen Dosis, und außerdem ohne LEED-Kontrolle gemessen. Das Adsorbat war in diesem 2. Fall also einem permanenten Beschuss mit Elektronen ausgesetzt.

Damit die zur Erzeugung der $c(4 \times 2)$ notwendige Elektronendosis eventuell auch etwas feiner abgeschätzt werden kann, wurde teilweise auch eine mittlere Dosis eingesetzt:

- **3. Fall: mittlere Elektronendosis:** I_E wurde auf ca. -0,02 mA gesetzt und ohne LEED-Kontrolle gemessen.

Die erzielten experimentellen Ergebnisse werden auf den folgenden Seiten vorgestellt.

a) *Präparationsbedingungen:* $T = 140$ K, $p = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die in den Veröffentlichungen zum Thema häufig gewählte Kristalltemperatur von 140 K. Nach FÖLSCH tritt die 2D-Phase bei dieser Temperatur in einem Druckbereich von etwa $2 \cdot 10^{-9}$ bis $1 \cdot 10^{-8}$ mbar auf. Gestartet wurde mit dem etwa mittigen Wert von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Nach begonnener Wasser-Exposition wurde die Ausbildung der Sättigungsbedeckung mit LEED verfolgt ($E = 114$ eV bzw. 130 eV) und nach deren Erreichen je nach Befund weitere Messungen vorgenommen.

- **Ergebnis bei Anwendung einer geringen Elektronendosis:** Weder im Verlauf noch nach Erreichen der Sättigungsbedeckung ist die $c(4 \times 2)$ zu beobachten. Testbilder wurden zusätzlich bei 76 eV aufgenommen. Auch nachträglicher Dauerbeschuss (= Messungen ohne LEED-Kontrolle) des Adsorbats über einen Zeitraum bis zu einer Stunde änderte an diesem Befund nichts. Es ist „bestenfalls“ eine schwache diffuse Strukturierung des Untergrunds zu beobachten. An dieser Stelle könnte vielleicht eingewendet werden, dass der Elektronenbeschuss nach erreichter Sättigungsbedeckung keinen Einfluss mehr hat, vielleicht aber sehr wohl, wenn er auch während des Adsorptionsvorgangs „angelegt“ wird. Auch das wurde überprüft. Im Resultat sind die Ergebnisse mit und ohne Verwendung der LEED-Kontrolle gleich,

d. h. nur eine (1×1) ist sichtbar. An ihr wurden mehrfach zwischen 70 und 300 eV I(V)-Messreihen aufgenommen und dabei reproduzierbar die in Abb. 6.6 dargestellten Kurven erhalten.

- **hohe Elektronendosis:** In einem weiteren Experiment wurde gänzlich ohne Elektronenbeschuss für eine Stunde D₂O dosiert und so die (1×1) präpariert. Nach dieser Stunde wurde das Adsorbat dann bei weiterlaufender D₂O-Dosierung permanent mit dem hohen Elektronenstrom beschossen ($E = 76$ eV). Unter diesen Bedingungen waren nach spätestens 39 min erste Anzeichen für c(4×2)-Überstrukturreflexe zu sehen, die im weiteren Verlauf immer schärfer und intensiver wurden (siehe Abb. 6.7). Nach 55 min wurde bei fortlaufender D₂O-Dosierung der Dauerbeschuss mit Elektronen unterbunden. Die c(4×2) verschwand in Folge dessen jedoch nicht und büßte auch nicht an Qualität ein, was im Einklang mit dem Befund von TOENNIES et al. steht [Toe04]. Nach 86 min wurde auch die D₂O-Zufuhr unterbunden und das Adsorbat auf 27 K eingekühlt, wo unter geringst möglichem Elektronenbeschuss eine I(V)-Kurve zwischen 70 und 180 eV aufgenommen worden ist (siehe Abb. 6.8).
- **mittlere Elektronendosis:** Bei einer Dauerexposition mit $I_E = -0,02$ mA konnte die c(4×2) ebenfalls beobachtet werden.

Die I(V)-Kurven der (1×1) in Abb. 6.6 (rote Kurvenzüge) sind an einer D₂O-Monolage gemessen worden. Vor jeglicher D₂O-Absorption an diesem Experimentiertag war zunächst ebenfalls bei einer Substrattemperatur von 140 K eine I(V)-Messreihe an der reinen Oberfläche aufgenommen worden (schwarze Kurvenzüge). In beiden Messreihen waren sämtliche LEED-Parameter identisch, so dass auch die Absolutintensitäten der Reflexordnungen vergleichbar sind. Die {10}-Ordnung durchläuft sowohl bei reiner als auch mit D₂O bedeckter Oberfläche die gleichen Maxima (82 eV mit Schulter bei 96 eV, 128, 188, 206 und 242 eV). Im Fall der bedeckten Oberfläche sind die Intensitäten natürlich deutlich abgeschwächt. Bis auf diese Abschwächung zeigen sich in den Kurvenverläufen jedoch keine Unterschiede, mit zwei Ausnahmen: in der {11}-Ordnung werden die Peaks bei 92 und 138 eV durch das adsorbierte D₂O ausgelöscht (rote Pfeile in der Abbildung). Wie bereits erwähnt, wurde dieses Resultat in mehreren Messreihen reproduziert. Es scheint auch adsorbatspezifisch zu sein. Beispielsweise zeigen die I(V)-Kurven, die an einer (vermuteten) SF₆-Monolage auf NaCl(100) erhalten worden sind und im folgenden Unterkapitel vorgestellt werden (siehe Abb. 6.21), diese Peakauslöschungen nicht. Die Kurven an NaCl(100)-SF₆ zeigen qualitativ den exakt gleichen Kurvenverlauf wie die reine NaCl(100). Mit den experimentellen I(V)-Daten des Adsorbats NaCl(100)-D₂O aus Abb. 6.6 wurde eine LEED-I(V)-Analyse zur (1×1) durchgeführt, auf die in Abschnitt 6.1.4 eingegangen wird.

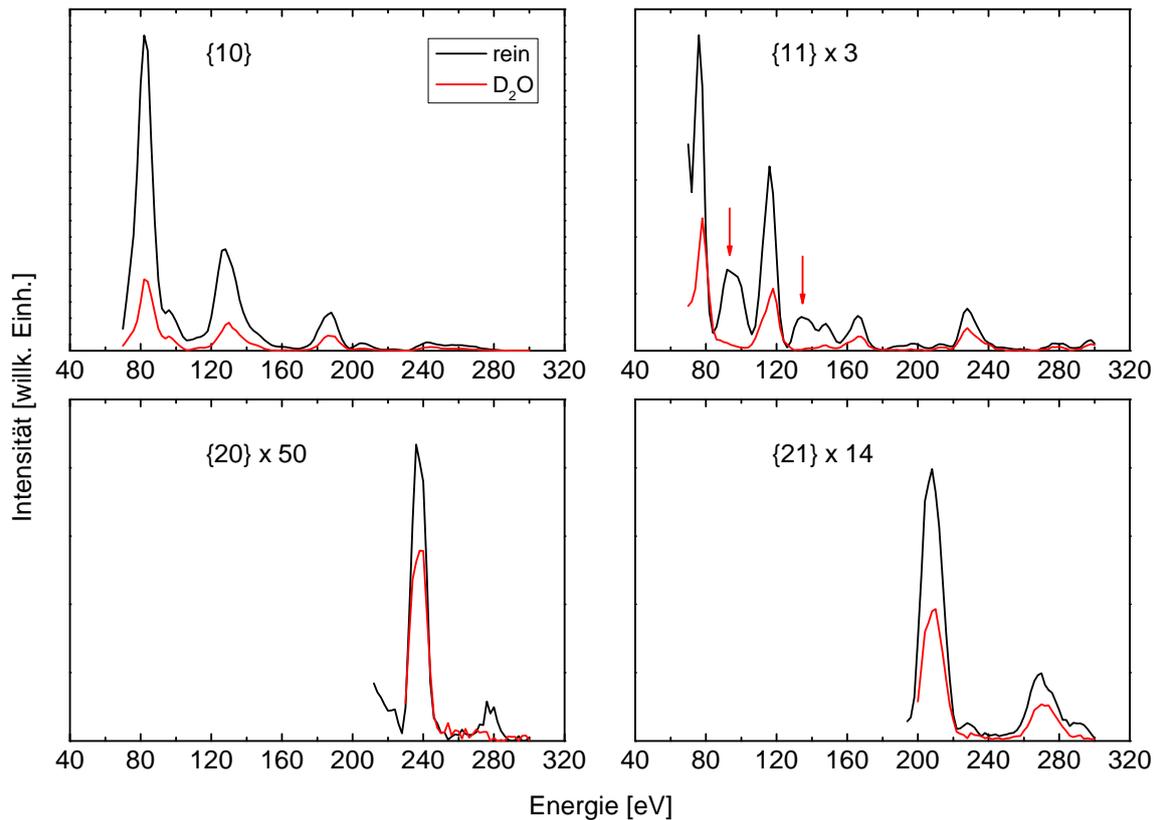


Abb. 6.6 Nacheinander aufgenommene $I(V)$ -Kurven an einer reinen und mit D_2O bedeckten NaCl(100)-Spaltfläche bei (140 K; $5 \cdot 10^{-9}$ mbar). Nach Aufnahme der Messreihe an der reinen Oberfläche wurde durch eine D_2O -Dosierung von einer Stunde die (1 \times 1) präpariert und anschließend die zweite Messreihe aufgenommen.

In Abb. 6.7 kann die Ausbildung der $c(4 \times 2)$ -Überstruktur nachvollzogen werden. Bei einer MCP-Spannung von 900 V und einer Primärelektronenenergie von 96 eV waren in den Beugungsbildern nach spätestens 39 min Überstrukturreflexe zu beobachten, die sich deutlich vom Untergrund unterschieden. Durch das Abschalten des Elektronenbeschusses nach 55 min verschlechterte sich ihre Qualität nicht, wie an den Intensitätsverläufen in Abb. 6.7 c) zu sehen ist. Dass eine Veränderung des Adsorbats jedoch unverzüglich mit dem einsetzenden Elektronenbeschuss beginnt, zeigt Abb. 6.7 d). Die Intensität der {10}-Substratordnung nimmt moderat zu, wogegen die der {11}-Ordnung abnimmt. 2D-Intensitätsscans durch den \mathbf{k} -Raum ergaben im Zeitverlauf keine signifikante Veränderung des Untergrundes. Wie aus den Beugungsbildern zu entnehmen ist, sind die Intensitäten der Überstrukturreflexe vergleichsweise gering, was ihre Integration auch nach der Einkühlung auf 27 K erschwerte. Abb. 6.8 zeigt daher nur die $I(V)$ -Kurven der {10}- und {11}-Ordnung des Substrats. Ihr qualitativer Verlauf konnte mehrfach reproduziert werden. Die $I(V)$ -Kurven der Substratreflexe unterscheiden sich von denen an der (1 \times 1) aus Abb. 6.6. Zum einen sind die Peaks der Messreihe mit präparierter $c(4 \times 2)$ leicht zu höheren Energien verschoben und zum anderen treten die Auslöschungen in der {11}-Ordnung nicht auf, die in Abb. 6.6 mit den roten Pfeilen markiert worden sind. Die $I(V)$ -Kurven der Substratreflexe bestätigen also eindeutig die Verschiedenartigkeit von (1 \times 1) und $c(4 \times 2)$.

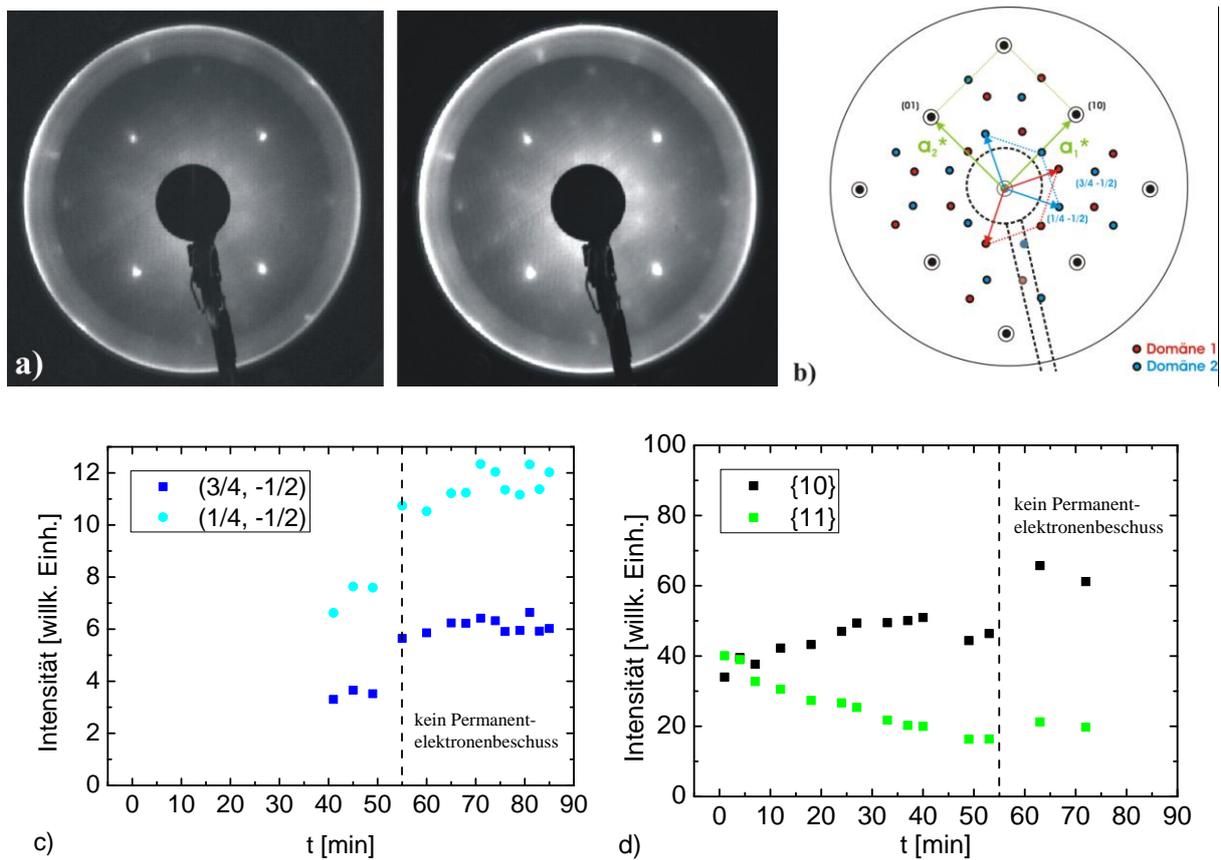


Abb. 6.7 Die $c(4 \times 2)$ -Struktur von D_2O auf $NaCl(100)$: a) Beugungsbilder bei 96 eV am Phasenraumpunkt (140 K ; $5 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$) nach 39 min (links) und 85 min (rechts) der Bestrahlung mit der hohen Elektronendosis ($E = 76\text{ eV}$), b) Schema des Beugungsbildes mit gekennzeichneten Domänen, c) Intensitätszunahme zweier Überstrukturreflexe einer Domänen über der Dauer des Elektronenbeschusses ($E = 96\text{ eV}$), d) Veränderung der Substratreflexintensitäten ($E = 76\text{ eV}$).

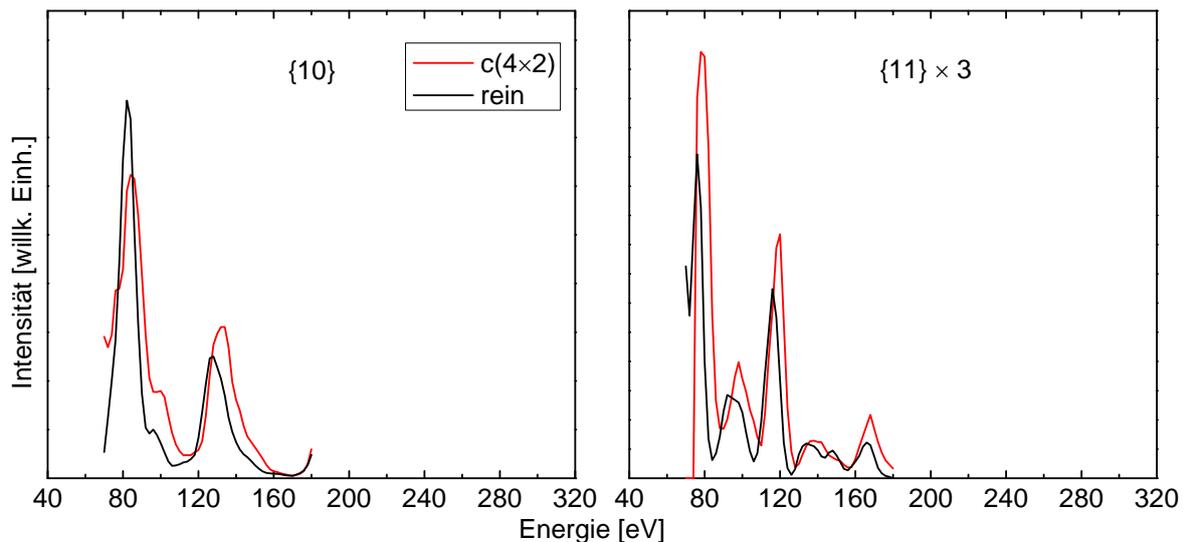


Abb. 6.8 $I(V)$ -Kurven der Substratreflexordnungen {10} und {11} an der präparierten $c(4 \times 2)$ im qualitativen Vergleich mit der reinen $NaCl(100)$. Auf Grund unterschiedlicher Temperaturen und MCP-Spannungen sind die Absolutintensitäten nicht vergleichbar.

b) $T = 140 \text{ K}$, $p = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$

Bei einer Verdopplung des Drucks auf $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ konnte bei einer geringen und mittleren Elektronendosis ebenfalls nur die (1×1) beobachtet werden. Die aus mehreren aufgenommenen $I(V)$ -Messreihen extrahierten $I(V)$ -Kurven gleichen denen in Abb. 6.6 qualitativ. Bei einem Experiment zeigte sich auch die bereits von VOGT beschriebene „Streifenstruktur“ [Vog01b], die an die $c(4 \times 2)$ erinnert, aber keine scharfen Reflexe aufweist. Bei hoher Elektronendosis war wieder die $c(4 \times 2)$ zu sehen. Die Nähe des Messpunkts zur Phasengrenzlinie stellte sich in allen Experimenten als völlig unkritisch heraus.

c) $T = 145 \text{ K}$, $p = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$

Eine beim Druck von $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ aufgenommene Adsorptionskurve ($E = 114 \text{ eV}$) zeigt zwar eine stetige, jedoch nur geringe Abnahme der Substratreflexintensitäten, $\{10\}$ - und $\{11\}$ -Ordnung verlaufen synchron (siehe Abb. 6.9). Überstruktureflekt sind nicht zu beobachten. Diese Tatsache spricht in Übereinstimmung mit FÖLSCH für die Ausbildung einer Gittergasphase.

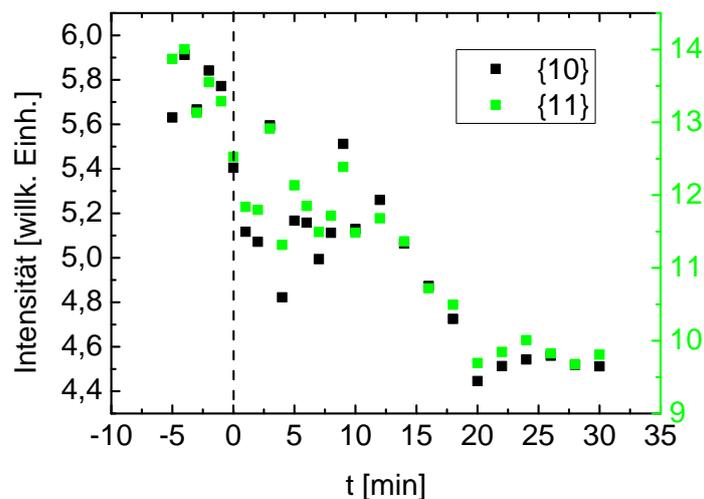


Abb. 6.9 Adsorptionskurve am Phasenraumpunkt (145 K ; $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) bei 114 eV .

d) $T = 150 \text{ K}$, $p = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$

Bei einer Kristalltemperatur von 150 K und einer Adsorptivdosierung von $< 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ findet überhaupt keine mit LEED nachweisbare Wasseradsorption auf der NaCl(100) statt. Die Substratreflexe schwächen sich nicht ab.

Laut dem FÖLSCH-Phasendiagramm dürfte sich auch bei $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ bestenfalls eine Gittergasphase auf der Oberfläche ausbilden. Nach etwa 11 min einer Wasserdosierung von $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ war jedoch die $c(4 \times 2)$ -Überstruktur schwach zu erkennen ($E = 114 \text{ eV}$). Während

der Beugungsbildaufnahme wurde die Oberfläche mit mittleren Strömen ($I_E = -0,02$ mA) beschossen. Die Entwicklung der Reflexintensitäten wurde über einen Zeitraum von einer Stunde durch die Aufnahme von Beugungsbildern beobachtet. Die Intensitätsverläufe sind in Abb. 6.10 dargestellt. Bei den $\{10\}$ - und $\{11\}$ -Substratreflexen ist wiederum ein unterschiedliches Verhalten festzustellen. Während die $\{10\}$ -Ordnung mit der Ausbildung der $c(4 \times 2)$ nach 11 min einen konstanten Wert erreicht, nimmt die $\{11\}$ -Ordnung monoton weiter ab. Es ist jedoch gut zu erkennen, dass die Steigung der Kurve nach einer Zeitspanne von ebenfalls ca. 11 min flacher wird. Bei Repräsentanten der Überstrukturreflexe beider Domänen sieht man eine tendenzielle Intensitätszunahme. In einem weiteren Experiment konnte jedoch nur eine sehr schwache Adsorption, d.h. kaum eine Verminderung der Substratreflexintensitäten festgestellt werden.

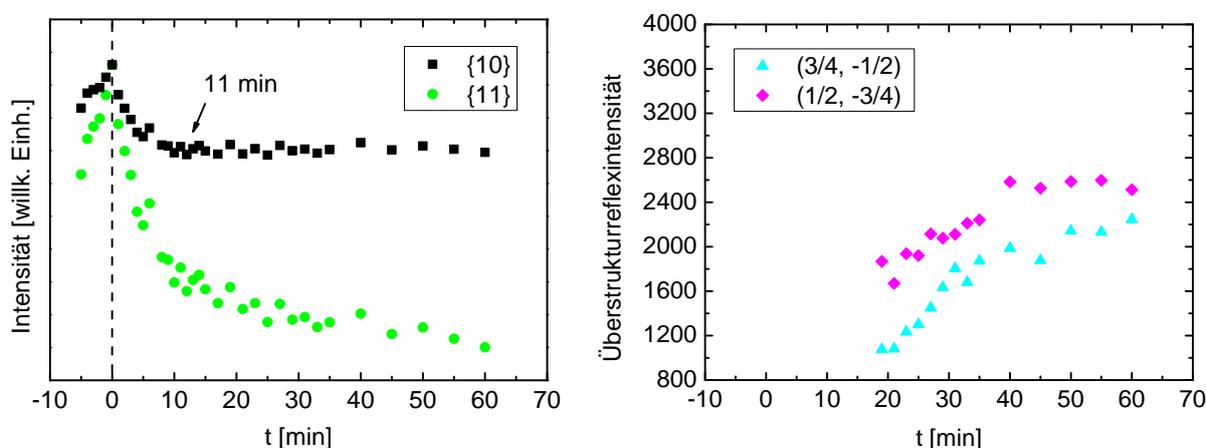


Abb. 6.10 Adsorptionskurve am Phasenraumpunkt (150 K; $1 \cdot 10^{-8}$ mbar), $E = 114$ eV: a) Die Substratreflexintensitäten verlaufen nicht synchron, b) Überstrukturreflexe unterschiedlicher Domänen nehmen stetig an Intensität zu.

e) *Experimente bei tieferen Kristalltemperaturen:*

Bei (120 K; $1 \cdot 10^{-8}$ mbar) verminderten sich die Substratreflexintensitäten schnell und waren nach 32 min Expositionszeit bei 130 eV nicht mehr zu sehen. Wie zu erwarten, bildet sich unter diesen Bedingungen schnell Eis auf der NaCl(100)-Oberfläche. Es wurden in Übereinstimmung zu einer Arbeit von FÖLSCH et al. [Föl92] keine Überstrukturreflexe beobachtet (siehe Abb. 6.11).

Bei $T = 26$ K wurden wiederholt sehr geringe Wasserdosen angeboten ($1 \cdot 10^{-9}$ mbar jeweils für 1 oder 2 min) und die Auswirkungen auf die Beugungsbilder beobachtet. Die Substratreflexintensitäten nahmen dabei annähernd linear ab und die Intensität des Untergrundes signifikant zu, was auf ungeordnete Teilchenadsorption hindeutet. Auf diese Weise ist es nicht möglich, eine geordnete Monolage zu präparieren.

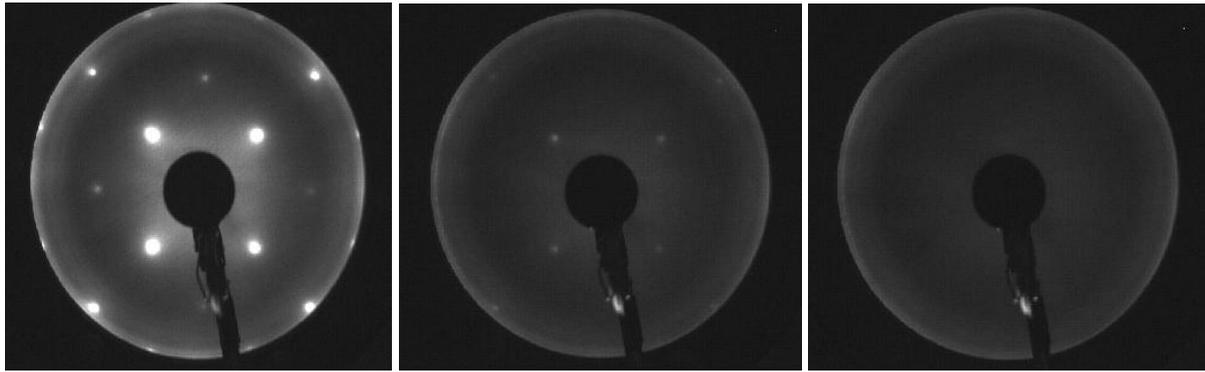


Abb. 6.11 Beugungsbilder bei 120 K: die Substratreflexintensitäten der reinen Oberfläche (links) sind nach 15 min einer Dosierung von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar stark abgeschwächt (Mitte) und nach 32 min verschwunden (rechts).

6.1.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse und Aussagen theoretischer Arbeiten

Anhand der im vorigen Abschnitt präsentierten experimentellen Ergebnisse kann zunächst festgehalten werden, dass ein merklicher Einfluss der Defektkonzentration in der NaCl(100) auf die Ausbildung der $c(4 \times 2)$ nicht vorliegt.

Die dargestellten LEED-Ergebnisse belegen andererseits eindeutig den Einfluss des Elektronenbeschusses auf das Adsorbat. Ohne oder mit lediglich geringem Elektronenbeschuss liegt im Bereich der gesättigten Monolage die (1×1) -Struktur vor. Diese konnte durch die hier gewählten mittleren oder hohen Elektronendosen nach hinreichender Wartezeit in die $c(4 \times 2)$ umgewandelt werden. Damit wird auch klar, dass mit einer herkömmlichen LEED-Apparatur wie sie FÖLSCH et al. verwendet haben [Föl92], die (1×1) nicht beobachtbar ist. Die dort eingesetzten Primärelektronenströme sind derart groß, dass die (1×1) durch bloße LEED-Messungen quasi sofort in die $c(4 \times 2)$ umgewandelt wird. Mit einer MCP-LEED-Apparatur ist die Beobachtung der (1×1) aber ohne weiteres möglich. Gleichzeitig ist es an den hier als Substrat genutzten Einkristallspaltflächen wohl aber nicht möglich, $c(4 \times 2)$ -Überstrukturreflexe von der hohen Intensität zu erhalten, wie sie FÖLSCH et al. bei Energien von 10, 28 und 61 eV zeigen. Unterhalb von ca. 70 eV werden die Beugungsreflexe von NaCl-Spaltflächen in der Regel instabil (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die „Umwandlung“ der (1×1) in die $c(4 \times 2)$ muss durch elektronenstimulierte Desorption bewirkt werden, was daraus geschlossen wird, dass die $c(4 \times 2)$ auch im Bereich des Gittergases bzw. einer Submonolagenbedeckung reproduzierbar beobachtet werden konnte. Sie ist folglich nicht einer Bedeckung mit $\theta > 1$ zugehörig, wie in einigen theoretischen Arbeiten diskutiert worden ist [Eng99; Mey01; Par04; Cab07]. Eine etwas schwächere Formulierung wäre, dass experimentell definitiv eine $c(4 \times 2)$ -Struktur beobachtbar ist, die einer Bedeckung $\theta < 1$ zugehörig ist.

Tab. 6.2 Ergebnisse verschiedener theoretischer Arbeiten zur 2D-Phase von Wasser auf NaCl(100) nach einer Zusammenstellung von CABRERA-SANFELIX et al. [Cab07]. Die von ENGVIST und STONE optimierte (1×1) wurde hinzugefügt und Energien wurden für die hier gewählte Darstellung von eV/Molekül in kJ/mol umgerechnet.

	θ [ML]	E_{ads} [kJ/mol]	$E_{\text{w-surf}}$ [kJ/mol]	$E_{\text{H-bond}}$ [kJ/mol]
(1×1)-Monolage [Par04]	1	30,7	21,8	8,9
c(4×2)-Bilage [Par04]	1,5	44,1	17,7	26,4
(1×1)-Monolage [Mey01]	1	60,8	55	5,8
c(4×2)-Bilage [Mey01]	1,5	67,5	14,5	53,1
(1×1)-Monolage [Tay97]	1	45,2	31	14,2
(1×1)-Monolage [Eng99]	1	48,4
(2×2)-Monolage [Eng99]	1	51,8
c(4×2)-Bilage [Eng99]	1,5	54,7
(1×1)-Monolage [Jug97]	1	30,5
(1×1)-Monolage [Cab07]	1	33,8	28,7	5,1
(1×1)-Monolage [Cab07]	2	55,1	17,5	37,6
c(4×2)-Bilage A [Cab07]	1,5	55,2	17,9	37,2
c(4×2)-Bilage B [Cab07]	1,5	50,4	10,7	39,7

Es sind zahlreiche theoretische Arbeiten veröffentlicht worden, die sich mit dem Problem der Absolutgeometrie der 2D-Phase des Wassers auf NaCl(100) beschäftigen. CABRERA-SANFELIX et al. geben in ihrer im Jahr 2007 erschienenen Arbeit [Cab07] eine Übersicht einiger bis dahin veröffentlichter Theoriestudien. Die in den einzelnen Publikationen berechneten Energien E_{ads} sowie ggfs. auch die energetischen Anteile von Substrat-Wasser-Wechselwirkung $E_{\text{w-surf}}$ und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen $E_{\text{H-bond}}$ sind in Tab. 6.2 wiedergegeben. Nach dem bisher Gesagten sollen die verschiedenen c(4×2)-Bilagen aus den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen werden, da die c(4×2) auf Grundlage der experimentellen Befunde einer Bedeckung $\theta < 1$ zuzuordnen ist. Für die (1×1)-Monolage bei einer Bedeckung von $\theta = 1$ erstrecken sich die berechneten Energien über einen Bereich von 30,5 kJ/mol [Jug97] bis 60,8 kJ/mol [Mey01]. Im Vergleich dazu bestimmte FÖLSCH den Wert E_{ads} für die Monolage experimentell zu 65 kJ/mol [Föl92]. Trotz der zum Teil stark voneinander abweichenden Energien erhielten die einzelnen Gruppen für die Absolutgeometrie der Wassermoleküle in der (1×1) mit unterschiedlichen theoretischen Methoden ganz ähnliche Ergebnisse. Und zwar in aufsteigender energetischer Reihenfolge wie folgt:

(1×1) nach Jug und Geudtner [Jug97], $E_{\text{ads}} = 30,5 \text{ kJ/mol}$

JUG und GEUDTNER gingen von einem H₂O-Molekül pro Einheitszelle aus und bestimmten mit der SINDO1-Methode³³ für dessen Position, dass sich das O-Atom senkrecht in einem Abstand von 2,39 Å über dem Na⁺ befindet. Molekülebene und Oberflächennormale schließen einen Winkel von 38° ein.

³³ Eine kurze Darstellung der Methode findet sich z. B. bei SCHMIDTKE [Sch94b; S. 262f.].

(1×1) nach Park, Cho und Kim [Par04], $E_{ads} = 30,7 \text{ kJ/mol}$

Die Autoren ermittelten mit Hilfe von DFT-Rechnungen innerhalb der Gradientennäherung energetisch gesehen fast dasselbe Ergebnis wie JUG und GEUDTNER. Geometrisch unterscheidet sich ihre optimierte (1×1) von der vorhergehenden Arbeit jedoch dadurch, dass das O-Atom bei einem Abstand von $2,32 \text{ \AA}$ von der Oberfläche nicht direkt senkrecht über dem Na^+ adsorbiert, sondern um $0,67 \text{ \AA}$ in Richtung des nächsten Na^+ verschoben. Die Molekülebene ist praktisch parallel zur Oberfläche und die H-Atome bilden Wasserstoffbrücken zu benachbarten Cl^- aus (siehe Abb. 6.12).

(1×1) mit $\theta = 1$ nach Cabrera-Sanfeliix et al. [Cab07], $E_{ads} = 33,8 \text{ kJ/mol}$

CABRERA-SANFELIX et al. präferieren als Resultat ihrer DFT-Rechnungen eine gesättigte Wasser-2D-Phase bei $\theta = 2 \text{ ML}$. Die Autoren argumentieren damit, dass sich bei dieser Annahme eine energetisch besonders stabile Struktur mit $E_{ads} = 55,1 \text{ kJ/mol}$ errechnen lässt, in der Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen die dominierende Wechselwirkung darstellen. Für die (1×1) mit $\theta = 1$, die hier betrachtet werden soll, ermittelten sie eine Absolutgeometrie, die im Prinzip identisch zu der von PARK et al. ist, der Abstand des O-Atoms von der Oberfläche mit $2,26 \text{ \AA}$ jedoch etwas geringer ausfällt.

(1×1) nach Taylor et al. [Tay97], $E_{ads} = 45,2 \text{ kJ/mol}$

Mit ihren korrelationskorrigierten periodischen Hartree-Fock-Rechnungen erhielten TAYLOR et al. ein Energieminimum dessen zugehörige Geometrie sehr ähnlich zu den beiden vorgenannten Arbeiten ist: Molekülebene parallel zur Oberfläche mit einem Abstand von $2,5 \text{ \AA}$, O-Atom um $0,8 \text{ \AA}$ von der Senkrechten über einem Na^+ in Richtung des nächsten Na^+ verschoben.

(1×1) nach Engkvist und Stone [Cab07], $E_{ads} = 48,4 \text{ kJ/mol}$

ENGVIST und STONE behandelten das Problem mit Potenzialrechnungen. Die Potenziale erhielten sie dabei aus intermolekularer Störungstheorie (engl. *intermolecular perturbation theory*, IMPT). Die Molekülebene ist auch hier parallel zur Oberfläche und das O-Atom liegt nicht direkt über dem Na^+ , sondern geringfügig verschoben. Die Orientierung der H-Atome ist im Vergleich mit den vorigen Arbeiten leicht rotiert (siehe Abb. 6.12).

(1×1) nach Meyer et al. [Mey01], $E_{ads} = 60,8 \text{ kJ/mol}$

MEYER et al. ermittelten mit dem auf Dichtefunktional-Theorie basierenden VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE (VASP) nach dem Test mehrerer Anordnungen eine optimale Geometrie für das Wassermolekül ähnlich der von PARK et al, CABRERA-SANFELIX et al. und TAYLOR et al. Das O-Atom befindet sich $2,3 \text{ \AA}$ über der Oberfläche und in der Nähe eines Na^+ . Es steht jedoch nicht senkrecht über dem Kation, sondern um $0,7 \text{ \AA}$ in Richtung eines anderen Na^+ verschoben. Die Molekülebene ist praktisch parallel zur Oberfläche und die H-Atome bilden Wasserstoffbrücken mit den nächsten Cl^- aus.

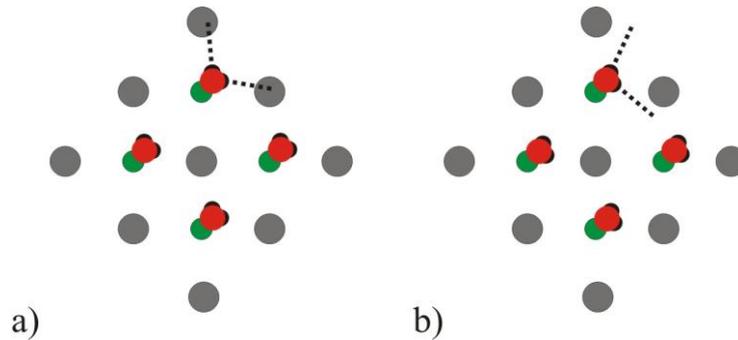


Abb. 6.12 Veranschaulichung von Absolutgeometrien, die in theoretischen Arbeiten für die (1×1) optimiert worden sind. Die Ergebnisse verschiedener Gruppen zeigen eine große Ähnlichkeit: a) PARK et al. [Par04], CABRERA-SANFELIX et al. [Cab07] und MEYER et al. [Mey01] errechneten die Position des O-Atoms in der Nähe zum Na⁺ und einer Molekülorientierung, die Wasserstoffbrücken zwischen den H-Atomen und Cl⁻ ermöglicht, b) bei ENGVIST und STONE ist die Position des O-Atoms ebenso, die Ausrichtung der H-Atome jedoch leicht verdreht [Eng99].

6.1.4 LEED-I(V)-Analyse der (1×1)-Überstruktur

Durch eine LEED-I(V)-Analyse mit dem Programm SATLEED wurde getestet, inwieweit die eben vorgestellten optimierten Strukturen auch im Einklang mit den experimentellen Daten sind. Es wurden die experimentellen I(V)-Daten aus Abb. 6.6 verwendet. Für die Eingabe in das Programm wurden folgende Werte gewählt:

- Gitterkonstante nach dem zugehörigen Polynom in Anhang 2: $a(140\text{ K}) = 5,606\text{ \AA}$
- muffin-tin-Radien: 1,64 Å für Natrium; 0,90 Å für Chlor (von VOGT optimierte Werte [Vog01b])
- $l_{\max} = 7$
- Debye-Temperaturen: 321 K für Na und Cl [Ash01; S. 584], 300 K für O angenommen
- Oberflächenreferenzstruktur nach Abb. 2.4
- Werte für inneres Potenzial: $V_{0r} = -10\text{ eV}$ und $V_{0i} = 3\text{ eV}$

Das Wassermolekül wurde in der Analyse nur durch das O-Atom repräsentiert, da die an der (1×1) gewonnenen I(V)-Kurven wie oben bereits erwähnt im Wesentlichen auch nur experimentelle Information über das O-Atom enthalten. Die Streuphasen für Sauerstoff wurden mit dem PHASE SHIFT PACKAGE von BARBIERI und VAN HOVE berechnet [Bar] und dabei ein muffin-tin-Radius von 1,3 Bohrradien ($\approx 0,68\text{ \AA}$ [Kle98]) gewählt. Als Startwert für die Sauerstoff-Debye-Temperatur wurden 300 K angenommen.

Tab. 6.3 Ergebnisse der LEED-I(V)-Analyse am Adsorbat NaCl(100)-Wasser mit (1×1)-Struktur. Für verschiedene Strukturvorschläge aus theoretischen Arbeiten sind R_p -Wert, optimierter Realteil des inneren Potentials V_{0r} sowie die Verschiebungen des O-Atoms angegeben. Verschiedene Rechendurchgänge zu einem Strukturvorschlag sind fortlaufend durchnummeriert, beginnend mit 0.

	$d(O)$ [Å]	R_p	$\Delta x(O)$	$\Delta y(O)$	$\Delta z(O)$	V_{0r}
[Jug97]	2,39	0,205	-0,15	-0,19	0,18	7,2
[Cab07]_0	2,26	0,176	-0,20	-0,64	0,14	6,9
[Par04]	2,32	0,155	-0,24	-0,71	0,21	7,1
[Cab07]_1	2,26	0,154	-0,11	0,72	0,42	7,5

In Tab. 6.3 sind die in der I(V)-Analyse ermittelten Ergebnisse zu unterschiedlichen Strukturvorschlägen aus der Theorie bzw. verschiedenen Rechendurchgängen vergleichend aufgeführt. Die lateralen Verrückungen des O-Atoms von der Senkrechten durch das Na^+ wurden in der Eingabedatei zunächst nicht berücksichtigt, d. h. das O-Atom direkt senkrecht über dem Na^+ positioniert. Da sich die oben vorgestellten Modelle in den Abständen des O-Atoms $d(O)$ von der Oberfläche unterscheiden, ist ein erster Test der unterschiedlichen Modelle im Prinzip gleichbedeutend mit der Variation von $d(O)$. So verwundert es auch nicht, dass in Tab. 6.3 die zwei zur Präsentation ausgewählten Strukturvorschläge [Jug97; Cab07] beide relativ gute R_p -Werte liefern. Die in diesen Arbeiten optimierten $d(O)$ -Werte liegen ja nicht all zu weit voneinander entfernt. CABRERA-SANFELIX et al. mit 2,26 Å bringen zunächst den besseren R_p -Wert von 0,176. Betrachtet man die in der Analyse berechnete Änderung des O-Abstandes $\Delta x(O)$ von der Oberfläche, so wird in beiden Fällen eine Vergrößerung des Abstandes ermittelt. Auch die lateralen Verschiebungen des O-Atoms $\Delta y(O)$ und $\Delta z(O)$ sind ähnlich. In beiden Fällen wird eine leichte Verschiebung des O-Atoms weg von der Position direkt über dem Na^+ in Richtung eines benachbarten Na^+ reproduziert, wenn sich die Verschiebungen auch in ihren Beträgen unterscheiden. Unterdrückt man in den Rechnungen laterale Relaxationen, so resultieren deutlich schlechtere R-Faktoren von rund 0,4. Nimmt man hingegen die optimierte Struktur von [Cab07]_0 als Eingabegeometrie einer neuen Optimierung, so ändert sich die laterale Lage des O-Atoms nur noch geringfügig. Der Abstand von der Oberfläche verringert sich jedoch wieder um 0,13 Å auf nunmehr 2,33 Å (R-Faktor = 0,173). Diese Struktur entspricht sehr genau der von PARK et al. angegebenen Geometrie und in der Tat liefert die I(V)-Analyse für die Park-Geometrie auf Anhieb einen besseren R_p -Wert von 0,155. Ein Abstand $d(O)$ um 2,32 Å scheint also ein Optimum darzustellen.

Die gewählten Debye-Temperaturen haben ebenfalls einen merklichen Einfluss auf die Güte des Ergebnisses, was anhand von [Cab07] verdeutlicht werden soll. In der Rechnung [Cab07]_0 aus Tab. 6.3 wurden die Werte 321 K (Na und Cl) sowie 300 K (Sauerstoff) verwendet. Sie führen auf den angegebenen R_p von 0,176. Setzt man hingegen für NaCl die von VOGT experimentell bestimmte Oberflächen-Debye-Temperatur von 174 K ein

[Vog01b; S. 44], so erhält man einen sehr schlechten R-Faktor von 0,616. Eine systematische Optimierung der Debye-Temperaturen ergab ein R_P -Minimum von 0,154 bei Werten von 280 K für NaCl und 140 K für Sauerstoff ([Cab07]_1 in Tab. 6.3). In Abb. 6.13 sind theoretischen Bestfit-Kurven für diese Rechnungen gemeinsam mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven dargestellt. Unabhängig von den strukturellen Parametern wurde in allen Rechnungen ein optimierter Realteil des inneren Potentials V_{0r} um ca. 7,0 eV erhalten. Er liegt damit betragsmäßig 2 eV niedriger als der optimierte Wert für das reine Substrat (vgl. Tab. 4.7).

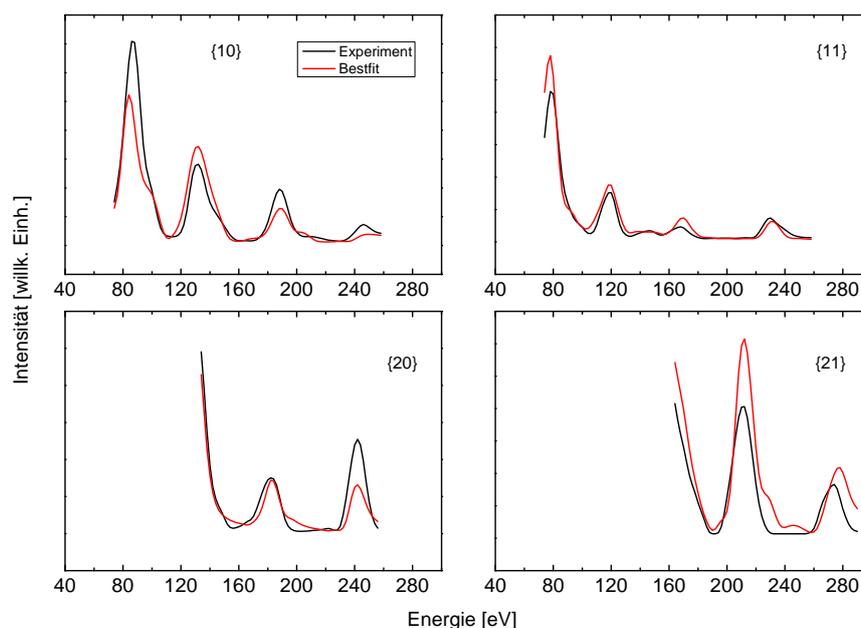


Abb. 6.13 Vergleich der experimentellen $I(V)$ -Kurven der (1×1) von Wasser auf NaCl(100) am Phasenraumpunkt (140 K; $5 \cdot 10^{-9}$ mbar) mit den theoretischen Bestfit-Kurven aus SATLEED.

6.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum System NaCl(100)-Wasser

An mehreren Punkten des von FÖLSCH erarbeiteten Phasendiagramms zum System NaCl(100)-Wasser wurden LEED-Experimente durchgeführt und dabei Adsorptionskurven und $I(V)$ -Messreihen aufgenommen. Im Mittelpunkt des Interesses standen die eingangs genannten Fragestellungen zur Wasser-Monolage.

Die experimentellen Ergebnisse belegen eindeutig den schon in früheren Arbeiten vermuteten Einfluss des Elektronenbeschusses auf das Adsorbat: eine Monolage, die ohne oder unter geringem Elektronenbeschuss präpariert wird, besitzt eine (1×1) -Struktur. Diese kann jedoch unter hinreichend starkem Elektronenbeschuss irreversibel in eine $c(4 \times 2)$ -Struktur umgewandelt werden. Dass es sich bei dieser Umwandlung um elektronenstimulierte Desorption handeln muss, wird daraus geschlossen, dass die $c(4 \times 2)$ reproduzierbar auch am Phasenraumpunkt (150 K; $1 \cdot 10^{-8}$ mbar) beobachtet werden konnte, der nach FÖLSCH und auch nach einer Arbeit von BRUCH et al. jedoch eindeutig dem Wasser-Gittergas zuzuordnen ist. Die bereits

verschiedentlich beschriebene $c(4 \times 2)$ -Struktur ist also keiner gesättigten Monolage, sondern einer Submonolage zugehörig.

Die Untersuchung der $c(4 \times 2)$ anhand der auftretenden Überstrukturreflexe ist schwierig, da deren Intensitäten auch nach tiefstmöglicher Einkühlung des Adsorbats gering sind. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass auch die Substratreflexintensitäten merkliche Charakteristika enthalten. Bei der Ausbildung einer $c(4 \times 2)$ verhalten sich die $\{10\}$ - und $\{11\}$ -Substratreflexordnungen asynchron, was bei der (1×1) nicht der Fall ist. An Adsorbaten mit (1×1) - und $c(4 \times 2)$ -Struktur gewonnene $I(V)$ -Kurven unterscheiden sich ebenfalls merklich. Die experimentellen $I(V)$ -Daten einer (1×1) wurden einer LEED- $I(V)$ -Analyse unterzogen. Als Ergebnis ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Absolutgeometrien, die in zahlreichen theoretischen Arbeiten vorgeschlagen worden sind: das O-Atom des Wassermoleküls befindet sich ca. $2,3 \text{ \AA}$ über der Oberfläche und liegt nicht direkt über einem Na^+ , sondern leicht in Richtung eines benachbarten Na^+ verschoben. Diese mit unterschiedlichen theoretischen Methoden errechnete Anordnung erfährt durch das Experiment also eine Bestätigung.

6.2 Das System NaCl(100)-SF₆

Die Untersuchungen zur SF₆-Adsorption an NaCl(100) wurden zusammen mit LANGER durchgeführt [Lan11; Lan12]. Sie können als Ergänzungen bzw. Fortsetzungen zu Arbeiten von KLEKAMP et al. [Kle93a; Kle93b] betrachtet werden, die die SF₆-Adsorption an NaCl(100)-Filmen studierten. Die Filme waren vorher epitaktisch auf eine Ge(100)-Unterlage aufgewachsen worden und sind laut der Autoren denen von Fölsch et al. vergleichbar, die in Unterkapitel 6.1 mehrfach erwähnt worden sind. In den genannten Arbeiten kommen die Autoren auf Grund von TPD-, XPS-, UPS- sowie XAES-Experimenten zu dem Schluss, dass SF₆-Moleküle bevorzugt am Cl⁻ adsorbieren. Im Bereich der Submonolagenbedeckung existieren nebeneinander ein Gittergas und ein 2D-Kondensat mit unterschiedlichen Adsorptionseenthalpien, SF₆-Multischichten wachsen in den ersten drei Lagen im Lage-für-Lage-Modus auf. Die in der vorliegenden Arbeit angewendeten Methoden FTIRS und LEED wurden von KLEKAMP et al. nicht eingesetzt und können daher komplementäre Ergebnisse liefern.

Die besagten Untersuchungen von KLEKAMP et al. waren die ersten zum Adsorptiv SF₆ auf einem isolierenden Substrat. Auch vorher wurde die SF₆-Adsorption zwar schon auf wohldefinierten Substraten studiert, jedoch handelte es sich dabei um Metalle [Fis77; Mad77; Kle91; Kle92; Far03]. FISHER et al. betrachteten SF₆ auf einer reinen sowie mit Sauerstoff vorbelegten Ru(100)-Oberfläche mit XPS [Fis77]. Sie schlossen aus ihren Ergebnissen, dass SF₆ im von ihnen betrachteten Submonolagen- und Monolagenbereich an der Ru-Oberfläche physisorbiert ist. FARADZHEV et al. bestätigten diesen Befund später mittels Desorptionsstudien (TPD und ESDIAD) und ermittelten eine SF₆-Physisorption über drei F-Atome an die Ru-Oberfläche. Die azimutale Orientierung der SF-Bindung ist dabei unterhalb einer Substrattemperatur von 70 K völlig zufällig. Oberhalb von 70 K bildet sich eine laterale Ordnung in zwei Domänen aus. LEED-Experimente ergaben jedoch keine Hinweise auf eine langreichweitige Ordnung [Far03]. MADEY und YATES wählten als Substrat verschiedene Wolframoberflächen zur Diskussion von Desorptionsprozessen. SF₆ war eines von mehreren eingesetzten Adsorptiven [Mad77]. KLEKAMP und UMBACH untersuchten ausführlich die SF₆-Adsorption auf Ni(111) und O/Ni(111) [Kle91; Kle92]. Dabei wurden die Methoden TPD, XPS, UPS sowie XAES eingesetzt und gefunden, dass SF₆ auch an Ni physisorbiert. Eine Mono- und Bilage sowie Multischichten konnten aus den experimentellen Ergebnissen klar voneinander unterschieden werden. Im Submonolagenbereich existieren ein Gittergas als auch ein 2D-Kondensat. Mit der Arbeit von THOMAS et al. an Graphit-SF₆ existiert außerdem eine weitere Arbeit an einem nichtmetallischen Substrat. Mittels Infrarot-Reflexionsspektroskopie (IRRAS) wurden Adsorptionsisothermen am System gemessen. Die ν_3 weist dabei gegenüber der Gasphase eine starke Blauverschiebung um 56 cm^{-1} auf [Tho09]. Des Weiteren gibt es zahlreiche weitere Publikationen über Untersuchungen am SF₆-Festkörper. Stellvertretend seien hier zwei für das vorliegende Werk relevante IR-spektroskopische Arbeiten angeführt. SALVI und SCHETTINO nahmen IR- und Raman-Spektren an beiden bekannten kristallinen SF₆-Formen auf (vgl. Abschnitt 2.3.3, S. 23) und führten eine detaillierte Zuordnung und Diskussion der beobachteten Absorptionsbanden durch [Sal79]. Zusätzlich wurden die Zwei-Phononen-Banden mit Hilfe von Greenschen Funktionen theoretisch behandelt und dabei eine

gute Übereinstimmung mit den zuvor präsentierten experimentellen Daten erreicht. JONES und SWANSON führten Experimente zum LO-TO-Splitting von SF₆-Multischichten durch [Jon91]. Die Multischichten wurden durch Aufdampfen auf ein kaltes CsI-Fenster präpariert und anschließend polarisationsabhängige IR-Spektren aufgenommen. Für die ν_3 in p-Polarisation bei 70 K fanden sich TO- und LO-Mode bei 903 und 1002 cm⁻¹ und für die ν_4 bei 607,5 sowie 618,5 cm⁻¹. Aus der gemessenen Aufspaltung wurden Dipolmomentableitungen errechnet.

Für die im Folgenden präsentierten Adsorptionsexperimente wurde Schwefelhexafluorid der Reinheit 3.0 (WESTFALENGAS) benutzt. In den in GÜNTHER aufgenommenen Massenspektren konnte nur eine geringfügige Verunreinigung festgestellt werden (siehe Abb. 6.14). Alle beobachtbaren Peaks im Massenspektrum können SF₆-Bruchstücken zugeordnet werden, mit Ausnahme des Peaks bei 28 u. Er wird durch das Ion N₂⁺ hervorgerufen und zeigt eine sehr geringe Verunreinigung des Gases mit Luft an, wie sie vom Hersteller auch angegeben ist.

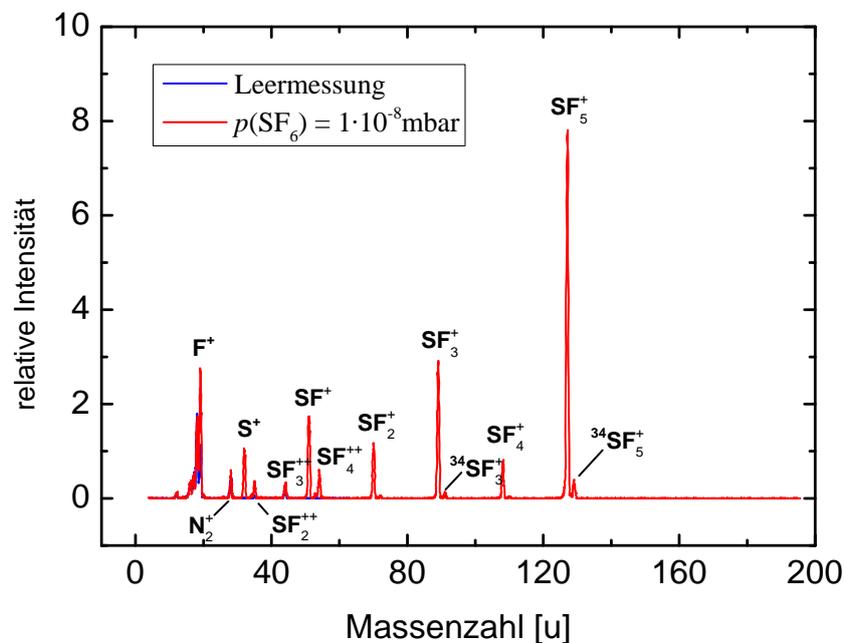


Abb. 6.14 Bei einem Druck $p(\text{SF}_6) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar im Rezipienten aufgenommenes Massenspektrum.

6.2.1 IR-Experimente am System NaCl(100)-SF₆

Für sämtliche nachfolgend präsentierten IR-Experimente wurde Strahlteiler 1 (Ge auf KBr) verwendet. Vor Beginn der Adsorptionsexperimente mit SF₆ wurde die Qualität der verwendeten NaCl(100)-Oberfläche mit IR-Experimenten an NaCl(100)-CO₂ getestet. Die dabei gemessenen Halbwertsbreiten des CO₂-Monolagendoublets in s-Polarisation von 0,93 und 0,76 cm⁻¹ belegten eine gute Oberflächenqualität.

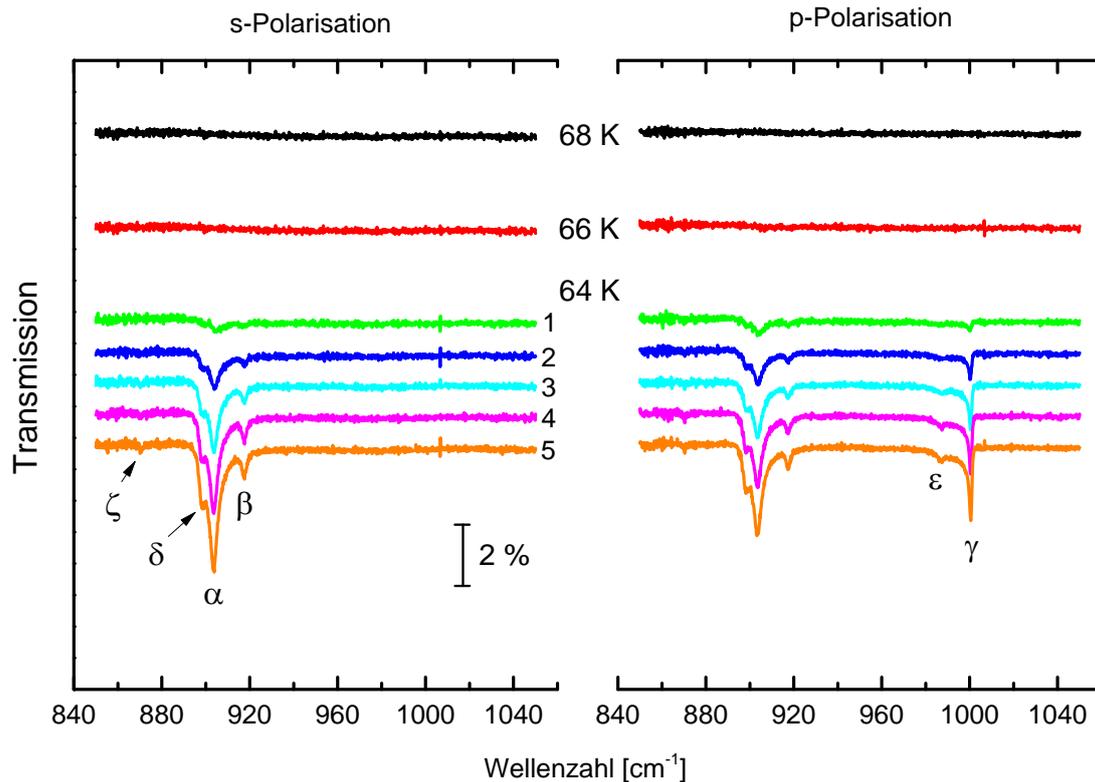


Abb. 6.15 Transmissionsspektren des Adsorbats NaCl(100)-SF₆. Dargestellt sind die Spektren der ν_3 einer Adsorptionsisobare bei $p(\text{SF}_6) = 4 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Die Arbeit von JONES und SWANSON [Jon91] diente in den eigenen Adsorptionsexperimenten für die einzustellende Substrattemperatur als Orientierung. Es wurden infrarotspektroskopisch mehrere Adsorptionsisobaren und -isothermen sowie Desorptionsisobaren und -isothermen gemessen ($\tilde{\nu} = 600 \dots 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, Apertur = 4 mm, $\Delta\tilde{\nu}/\tilde{\nu} = 0,2 \dots 0,5 \text{ cm}^{-1}$, Scananzahl = 128). Bei einem fest eingestellten SF₆-Druck von $4 \cdot 10^{-9}$ mbar wurde bei einer Substrattemperatur von 70 K mit der Aufnahme von IR-Spektren begonnen. Da unter diesen Bedingungen zunächst keine Absorption in den Spektren gefunden werden konnte, wurde die Temperatur in 2 K-Schritten abgesenkt. Ab 64 K waren Absorptionen in den Wellenzahlbereichen um 620 cm^{-1} sowie zwischen ca. 900 und 1000 cm^{-1} zu sehen, also in denjenigen Bereichen, die grob den infrarot-aktiven Schwingungen ν_4 und ν_3 zugeordnet werden können. Die ν_4 -Absorptionen sind auf Grund des deutlich geringeren Absorptionsquerschnittes dieser Mode viel intensitätsschwächer als die der ν_3 und unterscheiden sich in den Messungen nicht sehr deutlich vom Grundlinienrauschen. In Abb. 6.15 sind daher nur Spektrenauschnitte im Bereich der intensiveren ν_3 -Schwingung dargestellt. Die hier präsentierten fünf Spektrenpaare bei 64 K sind keine Gleichgewichtsspektren. Sie wurden fortlaufend hintereinander aufgenommen, ohne dass dabei eine konstant bleibende integrale Absorption zu beobachten gewesen wäre. Bei einsetzender Absorption sieht man in den s-polarisierten Spektren Banden bei $903,8$ und $917,6 \text{ cm}^{-1}$ (α und β), wobei die letztere schwächer ist. In p-Polarisation ist zusätzlich eine Absorption γ bei $1000,5 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Wie zu vermuten ist, handelt es sich dabei um die LO-Mode des SF₆-Festkörpers. Alle beobachteten Absorptionen sind deutlich gegenüber der Gasphasenabsorption der ν_3 bei $948,1 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Bereits beim

zweiten Spektrenpaar ist in der niederfrequenten Flanke von Bande α eine Schulter bzw. ein Nebenpeak (Bande δ) bei $899,3 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Im zeitlichen Verlauf wachsen diese Banden unter gleich bleibenden Intensitätsverhältnissen unbegrenzt weiter und zeigen keine Shifts der Peaklagen. In p-Polarisation tritt dabei noch eine sehr schwache Satellitenpeak ϵ bei $987,3 \text{ cm}^{-1}$ hinzu und in beiden Polarisationen eine ebenfalls sehr schwache Absorption ζ bei 870 cm^{-1} . Die beiden letztgenannten Banden werden durch die $(\nu_2 + \nu_6)$ - bzw. $(\nu_5 + \nu_6)$ -Kombinationsschwingungen verursacht [Sal79]. Die beschriebene Spektrenform stimmt sehr gut mit den von JONES und SWANSON bei 70 K aufgenommenen Spektren an dünnen SF_6 -Filmen (Dicke $\approx 0,3 \mu\text{m}$) auf CsI überein [Jon91]. Lediglich für die LO-Mode wurde dort mit 1002 cm^{-1} ein etwas höherer Wert gemessen. Der Vergleich mit den Spektren von JONES und SWANSON sowie das hier beobachtete unbegrenzte Bandenwachstum legen nahe, dass bei den gegebenen Bedingungen (64 K ; $4 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$) unmittelbar ab beginnender Adsorption ein Multischichtenwachstum von SF_6 auf dem Substrat stattfindet. Der Wachstumsmodus wird dann sehr wahrscheinlich Inselwachstum sein. Der Vergleich belegt weiterhin, dass es sich bei der SF_6 -Adsorption trotz der starken Wellenzahlverschiebung gegenüber der Gasphase um einen Physisorptionsprozess handelt.

Der experimentelle Befund für diese Isobare bei $4 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ konnte in zwei Isothermen bei 70 K und 75 K reproduziert werden. Weitere Messreihen bei tieferen Temperaturen (30 K , 40 K und 50 K) und eine Isobare bei $4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ lieferten jedoch abweichende Ergebnisse.

Für die niedrigeren Temperaturen sollen beispielhaft die bei 40 K gewonnenen Spektren vorgestellt werden. Bei dieser Substrattemperatur adsorbiert bei $4 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ kein SF_6 an der NaCl(100), erst ab einem Gasdruck von $9 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ sind Absorptionen zu sehen. Ihre Entwicklungen bei gleichbleibendem Druck können in Abb. 6.16 verfolgt werden. Die Spektren sind keine Gleichgewichtsspektren. Die bereits erfolgte Dosierung vor Beginn der Aufnahme eines jeden Spektrenpaars ist jeweils mittig angegeben. Die erste schwache Absorption in s- als auch p-Polarisation nach $0,64 \text{ L}$ Dosierung ist bei $912,6 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Sie wird mit der Bande α aus Abb. 6.15 identifiziert und ist demgegenüber ca. 9 cm^{-1} ins Blaue verschoben. Mit fortschreitender Dosierung wächst die Bande und ihre Spitzenabsorption verschiebt sich leicht zu niedrigeren Wellenzahlen. Mit der gewählten Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ sind keine Anzeichen für Schultern zu sehen. In p-Polarisation treten nach $1,55 \text{ L}$ zusätzlich zu α noch zwei Banden bei $982,3$ und $990,2 \text{ cm}^{-1}$ auf, die als zu ϵ und γ aus der Isobare in Abb. 6.15 äquivalent angesehen werden. ϵ ist hier jedoch intensiver. Beide Banden verschieben sich beim Wachsen zu höheren Wellenzahlen, die Aufspaltung zwischen α und γ nimmt also zu. Gegenüber den bei 64 K gemessenen Spektren sind die Banden hier bei 40 K vor allem breiter. Zur Erklärung dieses Unterschiedes könnte man so wie HEIDBERG et al. bei der Ausbildung von CO-Multischichten auf NaCl(100) argumentieren [Hei93a]: dort werden die breiteren Banden von bei 8 K präparierten Multischichten im Vergleich zu den schlankeren bei 13 K mit einer verminderten Mobilität bei 8 K und einem daraus resultierenden unterschiedlichen Wachstumsmodus bei den beiden Temperaturen erklärt. Bei NaCl(100)- SF_6 könnte es ähnlich sein. Bei 40 K ist der Haftkoeffizient für die auftretenden SF_6 -Moleküle im Vergleich zu 64 K größer. Aus diesem Grund kommt es zu einer statistischen Auffüllung der einzelnen Schichten, was auch die Bandenshifts bei fortschreitendem Wachstum erklärt. Solche Shifts fehlen bei 64 K völlig. Dort sorgt die höhere Mobilität der SF_6 -Moleküle auf der Oberfläche von Anfang an für ein Inselwachstum und

verbunden damit für eine bessere Kristallinität, die sich in den Spektren deutlich in der scharfen LO-Mode niederschlägt.

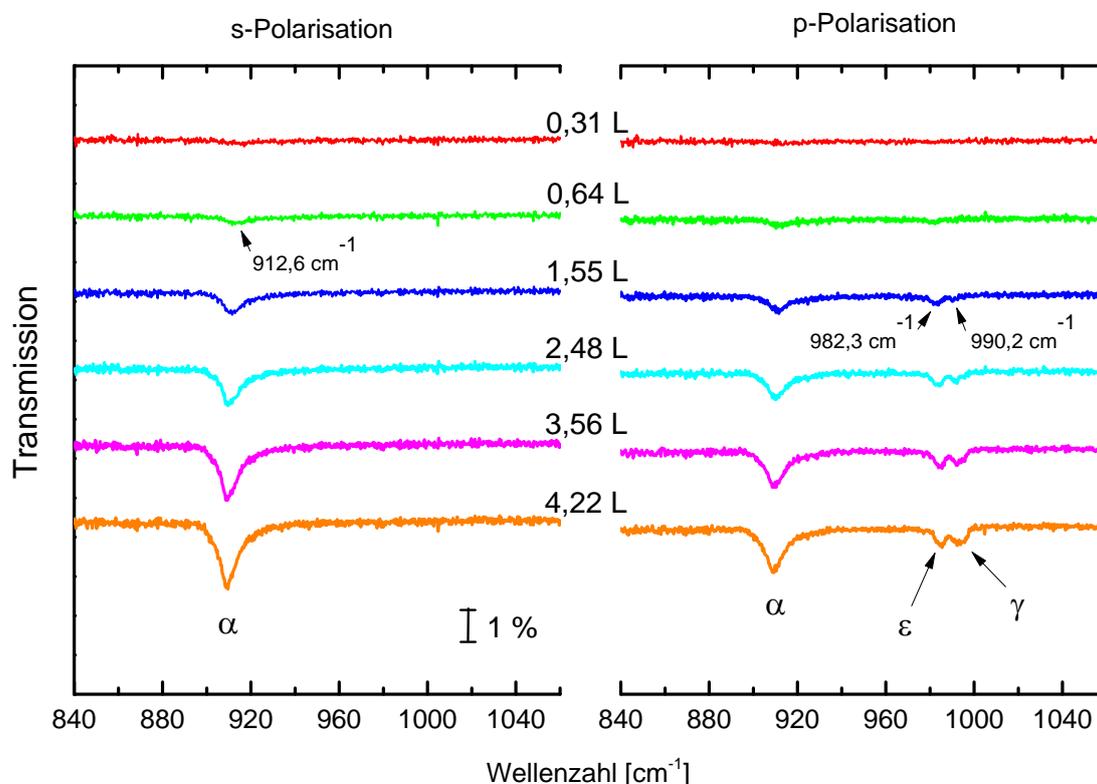


Abb. 6.16 Adsorbat NaCl(100)-SF₆: ν_3 -Spektren bei fortschreitender Dosierung, jedoch konstanter Substrattemperatur und konstantem Druck ($T = 40$ K; $p = 9 \cdot 10^{-10}$ mbar).

Eine dritte Spektrenform wurde bei einer Isobare bei dem vergleichsweise hohen SF₆-Druck von $4 \cdot 10^{-6}$ mbar festgestellt werden. Eigentlich sollte in dieser Messreihe versucht werden, den in der Literatur beschriebenen Phasenübergang des SF₆-Festkörpers bei 94 K [Ray82] bzw. 96 K [Pow87] auf etwaige IR-spektroskopische Spezifika hin zu untersuchen. Um eventuelle apparative Schäden durch Überdruck zu vermeiden, wurde der besagte Wert von $4 \cdot 10^{-6}$ mbar nicht überschritten. Dieser Druck genügte jedoch nicht, um bei Substrattemperaturen ≥ 86 K SF₆-Adsorption an der Oberfläche zu erreichen. Die erst bei Abkühlung auf 82 K auftretenden Banden zeigen in einigen Aspekten eine Übereinstimmung mit den Messreihen bei 30, 40 und 50 K, in anderen mit derjenigen bei 64 K, wie in Abb. 6.17 gesehen werden kann.

Es sind hier die gleichen Banden α bis ζ wie bei 64 K (und 70 sowie 75 K) zu erkennen, sie verhalten sich jedoch etwas anders bzw. haben zum Teil andere Peaklagen. Die Peaklagen von β , δ und ζ verschieben sich während des Bandenwachstums nicht und sind gleich denen der äquivalenten Banden bei 64 K. α und γ vergrößern beim Wachstum wiederum ihren Abstand, wie es auch bei den tieferen Temperaturen beobachtet worden ist. In der niederfrequenten Flanke von γ tritt eine Schulter η hervor. Bemerkenswert ist ferner die Schärfe von Bande ϵ bei $985,7$ cm⁻¹, die außerdem im Gegensatz zu 64 K sehr intensiv ist.

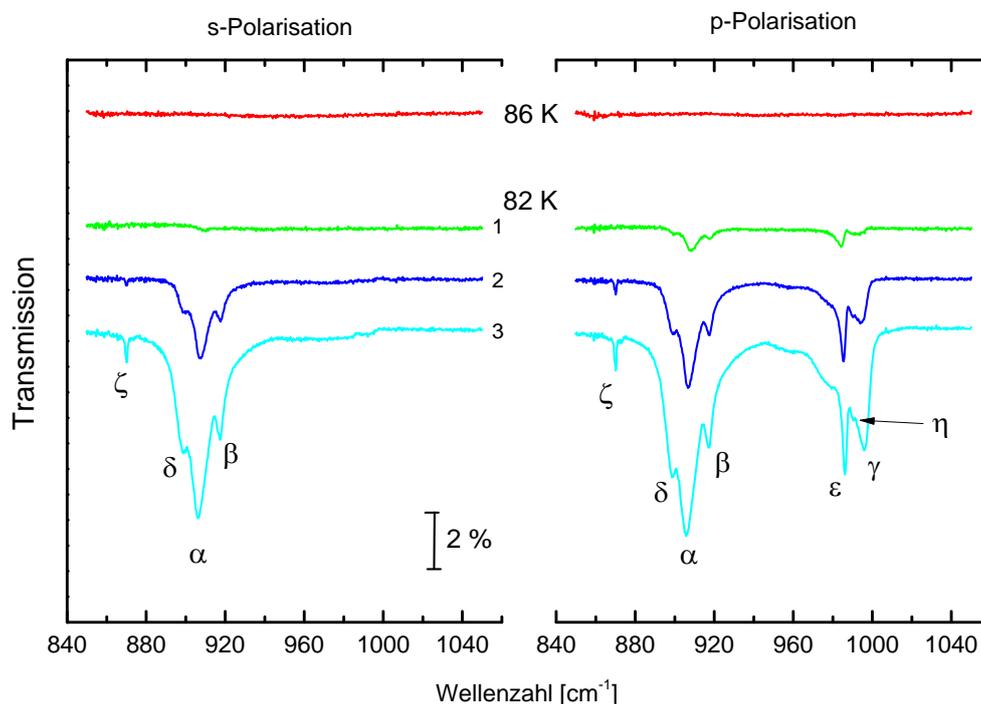


Abb. 6.17 Adsorbat NaCl(100)-SF₆: ν₃-Spektren einer Adsorptionsisobare bei $p(\text{SF}_6) = 4 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Allen drei Messreihen ist gemein, dass die integrale Absorption der beobachtbaren Banden jeweils kontinuierlich wächst. Es muss also in allen Fällen Multischichtenwachstum vorliegen. Es konnten spektroskopisch zunächst keinerlei Hinweise auf irgendeine dem Multischichtenwachstum vorgelagerte Phase gefunden werden. Dieses vorläufige IR-Ergebnis steht im Widerspruch zu nahezu allen weiter oben genannten Arbeiten zur SF₆-Adsorption. Dort wird durchweg auch ein Monolagenregime beobachtet, auch in den Arbeiten von KLEKAMP et al. zu SF₆ auf NaCl(100)-Filmen [Kle93a; Kle93b]. Bestätigt werden kann durch die hier präsentierten Spektren jedoch wahrscheinlich der Physisorptionscharakter des Systems. Dieses Ergebnis ist keineswegs trivial, wie KLEKAMP und UMBACH bereits in [Kle93a] betonen, da die Autoren in einer vorangegangenen Arbeit gezeigt hatten, dass bei Ni(111) eine Voradsorption von Na-Atomen oder eine genügend hohe Strahlungs-dosis (Photonen, Elektronen, Ionen) eine signifikante Dissoziationsrate für SF₆ bewirken [Kle92]. Zum Studium des Desorptionsverhaltens des Adsorbats wurde beispielhaft die während der Isobarenmessung bei $4 \cdot 10^{-9}$ mbar präparierte Bedeckung desorbiert. Dazu wurde die Substrattemperatur von 64 K ausgehend sukzessive um 2 K erhöht. Bis 72 K ergaben sich quasi keine Änderungen in den Spektren, erst ab 74 K begannen die Bandenintensitäten wieder deutlich abzunehmen. Es zeigt sich also eine deutliche Hysterese zwischen Adsorption und Desorption.

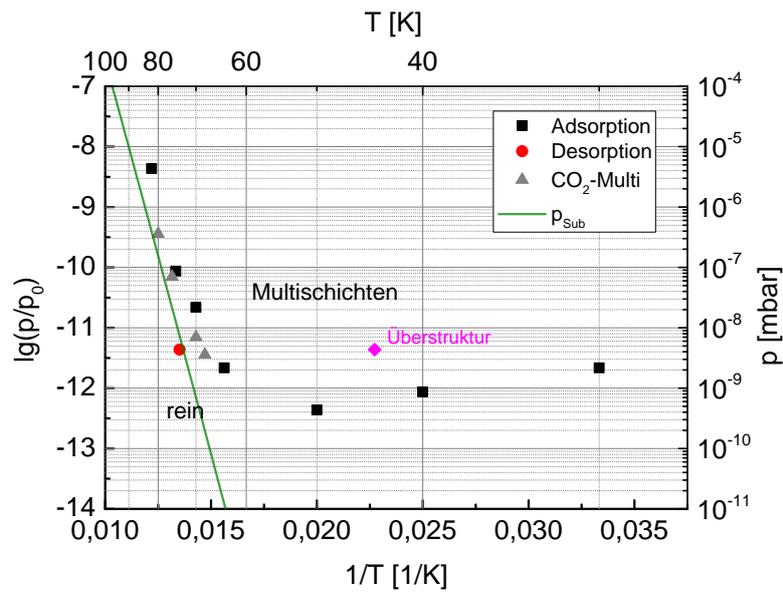


Abb. 6.18 Phasendiagramm von SF₆ auf NaCl(100). Der Punkt, an dem mehrfach erfolgreich eine SF₆-Überstruktur präpariert werden konnte, ist ebenfalls eingezeichnet (siehe Abschnitt 6.2.2).

Aus den bisher besprochenen experimentellen IR-Ergebnissen kann ein grobes Phasendiagramm des Adsorbats erstellt werden (siehe Abb. 6.18). Der Phasenraum unterteilt sich bei Adsorption den IR-Experimenten zu Folge in die reine Oberfläche und eine Multischichtenphase. Ein den Multischichten bei höheren Temperaturen bzw. niedrigeren Drücken vorgelagertes Monolagenregime ist nicht beobachtbar. Zwischen Adsorption und Desorption liegt eine Hysterese vor, wie es in der Abbildung durch einen Messpunkt angedeutet ist. Wären Adsorptiv in der Gasphase und Substrat im thermischen Gleichgewicht, so wäre die Hysterese ein weiteres Indiz für das Inselwachstum der Multischichten. Da dies jedoch nicht der Fall ist, wird zumindest ein Teil davon durch thermische Akkomodation verursacht sein (vgl. Unterkapitel 5.3, S. 109/110). Die grüne Linie in der Abbildung kennzeichnet den Verlauf der Sublimationsdruckkurve von SF₆ nach Gl. (2.17) [Gud09], die mit einer Sublimationswärme von 25,2 kJ/mol verbunden ist. Aus den Messpunkten bei 64 K, 70 K, 75 K und 82 K errechnet sich eine isostere Adsorptionswärme q_{st} von $(17,8 \pm 2,6)$ kJ/mol, was ein Verhältnis der beiden Wärmen von ca. 1,4 bedeutet (gegenüber 1,5 für das System NaCl-CO₂). Die vier gemessenen Punkte der Phasengrenzlinie Monolage – Multischichten für das System NaCl(100)-CO₂ sind ebenfalls eingezeichnet (vgl. Unterkapitel 5.3, S. 111). Das einsetzende Multischichtenwachstum von CO₂ liegt dem Verlauf im Phasenraum für SF₆ sehr nahe, was sich mit einem Blick auf Abb. 2.7 b) erklärt. Beide Adsorptive haben eine ähnliche Sublimationsdruckkurve und daher verhält sich zumindest auch ihr Multischichtenwachstum auf dem Substrat NaCl(100) ähnlich, wofür ja die Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivteilchen maßgeblich sind. Im Monolagenregime, für welches die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorptivteilchen die entscheidende Rolle spielen, unterscheiden sich beide Adsorptive deutlich. Während CO₂ ein Gittergas und eine Monolage ausbilden kann (vgl. auch Abb. 6.1 b), konnte wie bereits erwähnt bisher nichts dergleichen im Fall von SF₆ beobachtet werden. Die Lage der Phasenraumpunkte bei 30 K, 40 K und 50 K überrascht auf den ersten Blick. Die entsprechenden Adsorp-

tivdrücke sind in der Apparatur jedoch problemlos handhabbar, grobe Messfehler als Gründe für die Abweichung von der erwarteten Lage können somit ausgeschlossen werden. Tiefergehende Erkenntnisse über die SF₆-Multischichtenphase sollten mit Hilfe von LEED-Experimenten gewonnen werden.

6.2.2 LEED-Experimente am System NaCl(100)-SF₆

Die Adsorptionskinetik von NaCl(100)-SF₆ wurde wie bei den anderen Systemen auch mit LEED studiert. Da es spektroskopisch keine Anzeichen für 2D-Phasen gab, waren die folgenden LEED-Experimente also Experimente an aufwachsenden Multischichten. Es sollte zumindest möglich sein, mit den Ergebnissen den vermuteten Wachstumsmodus der Multischichten (Inselwachstum) zu untermauern. An bestimmten Punkten des Adsorptionsphasendiagramms wurden **LEED-Adsorptionskurven** gemessen. So wurde am Punkt (64 K; 4·10⁻⁹ mbar) über einen Zeitraum von 80 min bei 130 eV eine Adsorptionskurve aufgenommen. In den zugehörigen Beugungsbildern zeigt sich als einziger Effekt eine Abnahme der Substratreflexintensitäten. Die Substratreflexe waren jedoch nach 80 min noch sehr gut sichtbar. Überstruktureflexe oder eine signifikante Änderung der Hintergrundintensität konnten nicht festgestellt werden. Abb. 6.19 zeigt den Intensitätsverlauf der {10}- und {11}-Beugungsordnungen, vergleichend zwei Intensitätsscans (vor der SF₆-Exposition und nach 78 min Dosierung) sowie die zu den Scans gehörigen Beugungsbilder. Der Intensitätsverlauf in der Adsorptionskurve ist für {10} und {11} gleich, die Intensitäten nehmen kontinuierlich ab und die Geschwindigkeit der Abnahme verlangsamt sich dabei. Der qualitative Unterschied der Adsorptionskurve im Vergleich zu beispielsweise Abb. 5.18 (Aufwachsen von CO₂-Multischichten auf RbCl(100)) ist augenfällig. Dort sind die Substratreflexintensitäten bereits nach etwa 2 min auf einem sehr niedrigen Sättigungswert und die Intensitäten des beobachteten Überstruktureflexes wachsen ca. 30 min näherungsweise linear an, bevor ein Plateau erreicht wird. Dieser Intensitätsverlauf beim Adsorbat RbCl(100)-CO₂ ist kompatibel mit der zunächst eintretenden Ausbildung der CO₂-Monolage (nach etwa 2 min) und einem anschließenden Lage-für-Lage-Wachstum der CO₂-Multischichten. Es ist nahe liegend, dass die SF₆-Multischichten auf NaCl(100) auf Grund des abweichenden Intensitätsverlaufes in einem anderen Modus wachsen. Da Überstruktureflexe zunächst nicht zu beobachten waren, ist ein Inselwachstum wahrscheinlich, wie es bereits aus den IR-Experimenten gefolgert worden war. Verfeinert man die Beschreibung der Adsorptionskurve in Abb. 6.19 a) noch etwas weiter, so können drei Zeitabschnitte unterschieden werden. Bis zu einer Dosierungszeit von 5 min gibt es eine steile, lineare Intensitätsabnahme, und daran anschließend bis 22 min eine schwächere Abnahme, die konkav gekrümmt ist. Die restlichen Werte bis zum Ende der Messreihe lassen sich durch einen schwachen exponentiellen Abfall beschreiben.

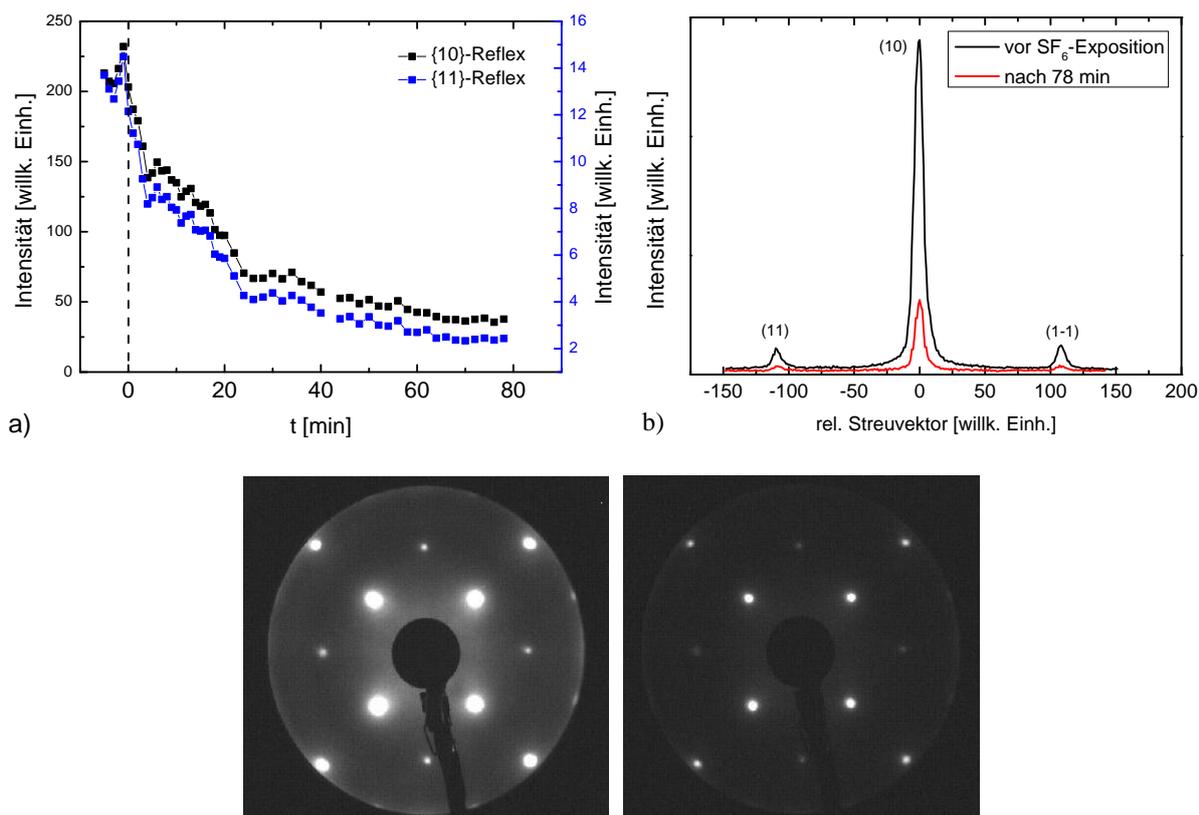


Abb. 6.19 a) Adsorptionskurve am Phasenraumpunkt (64 K; $4 \cdot 10^{-9}$ mbar) bei 130 eV, b) 2D-Intensitätsscan entlang der [010]-Richtung des (10)-Reflexes. Die Intensität der Substratreflexe nimmt durch die SF₆-Adsorption deutlich ab, die Untergrundintensität bleibt unverändert. – Im unteren Teil sind die zu den Intensitätsscans gehörigen Beugungsbilder zu sehen.

Dieser dargestellte Intensitätsverlauf konnte in mehreren LEED-Adsorptionskurven reproduziert werden. Es soll an dieser Stelle jedoch auch darauf hingewiesen werden, dass bei einigen aufgenommenen Kurven qualitativ abweichende Verläufe festgestellt worden sind. So wurde mehrfach ein „Schwigen“ von LEED-Intensitäten beobachtet, also eine Intensitätsabnahme und erneute -zunahme mit fortschreitender Zeit, für das noch keine Erklärung angegeben werden kann. LANGER zeigt dazu in seiner Bachelor- und Master-Arbeit einige Messergebnisse [Lan11; Lan12], auf die hier jedoch verzichtet wird. Weitere systematische Aufnahmen von LEED-Adsorptionskurven bei unterschiedlichen Parametern (Adsorptivdruck, Substrattemperatur, Primärelektronenenergie) sind an dieser Stelle ausdrücklich zu empfehlen. Durch die Variation der genannten Parameter muss zunächst ein breiteres Bild über die Formen der einzelnen Kurven gewonnen werden. Bei ausgewählten Bedingungen könnte eine Kombination der LEED- mit IR-Experimenten zu einem tieferen Verständnis der angedeuteten Teilbereiche einiger Kurven führen. Bei solch kombinierten Experimenten wäre zunächst eine LEED-Adsorptionskurve aufzunehmen und auszuwerten, um den qualitativen Kurvenverlauf festzustellen. Läge ein Verlauf wie in Abb. 6.19 a) vor, so wären nach erfolgter Desorption erneut 5 min SF₆ zu dosieren und die Gaszufuhr dann zu unterbinden. IR-Spektren, die man jetzt aufnimmt, wären eindeutig dem linearen Teil der Kurve zuzuordnen. Eine thermische SF₆-Desorption durch die fehlende Dosierung ist auf Grund der angesprochenen Hysterese nicht zu erwarten. Nach weiterer Dosierung bis zu einer

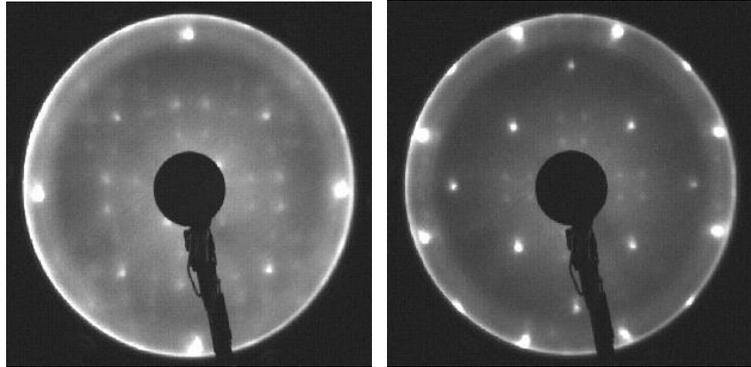


Abb. 6.20 Beugungsbilder am auf 25 K eingefrorenen System SF_6 -NaCl(100), links bei 70 eV, rechts bei 110 eV. Die Überstruktur wurde bei 44 K präpariert und dann zur Intensitätsverstärkung der sehr schwachen Überstrukturreflexe weiter abgekühlt.

Gesamtdosierzeit von ca. 20 min wären die nächsten Spektren aufzunehmen. Sehr wahrscheinlich sähen diese dann aus wie in Abb. 6.15. Aus Unterschieden zwischen den Spektren zu den beiden Zeitpunkten könnten dann Schlüsse zu Adsorbatstruktur und/oder – wachstumsmodus gezogen werden.

Die LEED-Experimente wurden nach der Adsorptionskurve fortgesetzt, indem bei gleich bleibender SF_6 -Dosierung von $4 \cdot 10^{-9}$ mbar die Substrattemperatur abgesenkt wurde. Man könnte annehmen, dass sich das vermutete Inselwachstum der Multischichten beschleunigt und nach einer bestimmten Zeit keine Substratreflexe mehr beobachtbar sind, da die Inseln irgendwann zu einem SF_6 -Polykristall zusammen wachsen. Bei 54 K waren jedoch keinerlei Änderungen in den Beugungsbildern sichtbar und bei weiterer Abkühlung auf 44 K zeigten sich nach kurzer Zeit **Überstrukturreflexe**.³⁴ Die Substratreflexe blieben sichtbar. Um die Intensität der Überstrukturreflexe zu erhöhen, wurde die Gasdosierung beendet und das Adsorbat auf 25 K eingekühlt. Die beiden in Abb. 6.20 gezeigten Beugungsbilder des Systems mit Überstruktur wurden unter diesen Bedingungen aufgenommen. Die Überstruktur konnte in mehreren unabhängigen Experimenten bei einer Substrattemperatur von 44 K – jedoch nicht darüber – reproduziert werden. Wie bei den beiden anderen in der Arbeit bereits besprochen Überstrukturen ($\text{RbCl}(100)\text{-CO}_2$ und $\text{NaCl}(100)\text{-Wasser}$) auch, war ihre „Qualität“ nicht in allen Experimenten gleich gut, d. h. die Überstrukturreflexe waren mal mehr, mal weniger scharf. Hinzu kam, dass beim vorliegenden Adsorbat nicht jeder Präparationsversuch erfolgreich war. Es wurden also auch LEED-Adsorptionskurven gemessen, bei denen lediglich eine Abschwächung der Substratreflexe, jedoch keine Ausbildung von Überstrukturreflexen auftrat. Für eine bestmögliche Charakterisierung der Überstruktur wurden nach dem Einfrieren bei 25 K im Bereich von 60 bis 170 eV $I(V)$ -Messreihen in 2eV-Schritten aufgenommen (Messmodus LEED-Kontrolle). Vorher und nachher gemachte Referenzaufnahmen bei 130 eV belegen durch annähernd gleich bleibende Intensitäten der verschiedenen Reflexe, dass die Struktur durch den Elektronenbeschuss während der Messreihe kaum beeinflusst wird. Wie die beiden ausgewählten Beispielbilder in

³⁴ Bisher wurde lediglich ein weiteres System, in dem SF_6 das Adsorptiv ist, mit LEED untersucht. FARADZHEV et al. konnten an $\text{Ru}(0001)\text{-SF}_6$ jedoch keine Überstrukturreflexe beobachten [Far03].

Abb. 6.20 weisen alle Beugungsbilder eine vierzählige Symmetrie auf. Durch Inspektion der Beugungsbilder wurde gefunden, dass die Überstrukturereflexe wahrscheinlich mit einer (3×2)-Struktur kompatibel sind, die sich in zwei Domänen auf der NaCl(100) ausbildet. Die Einheitszelle der Überstruktur besitzt dann eine Fläche A von $95,4 \text{ \AA}^2$.

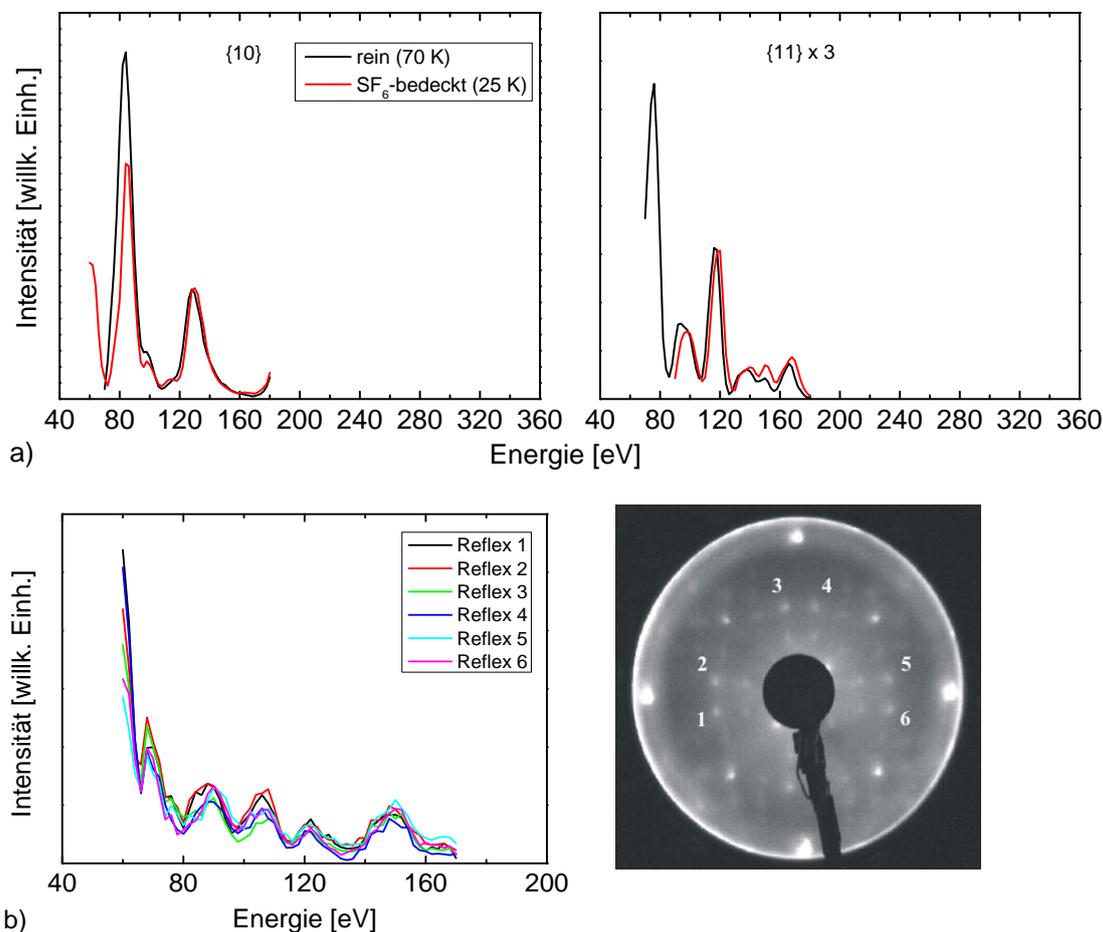


Abb. 6.21 Am System NaCl(100)-SF₆ gewonnene I(V)-Kurven: a) Vergleich zweier Substratreflexe der reinen NaCl(100) mit denen einer präparierter Überstruktur (Absolutintensitäten sind auf Grund der Messparameter nicht vergleichbar, siehe Text), b) Intensitätsverlauf mehrerer Überstrukturereflexe, die im nebenstehenden Beugungsbild eingezeichnet sind.

Einige aus den Messreihen extrahierte I(V)-Kurven sind in Abb. 6.21 dargestellt. In a) werden die Intensitätsverläufe von {10}- und {11}-Beugungsordnung des Substrats an einer reinen NaCl(100) mit denjenigen verglichen, die man an einer Oberfläche mit präparierter SF₆-Überstruktur erhält. Das Verhältnis der Absolutintensitäten macht hier keinerlei Aussage, da die Daten der reinen Oberfläche bei 70 K und $U_{MCP} = 900 \text{ V}$ und die der bedeckten bei 25 K und $U_{MCP} = 1000 \text{ V}$ gemessen worden sind. Entsprechend skaliert, wären die Intensitäten der reinen Oberfläche deutlich größer als die des Adsorbats. Dem rein qualitativen Kurvenverlauf ist zu entnehmen, dass die SF₆-Adsorption außer der Intensitätsabnahme eine geringfügige Verschiebung der Kurve um +2 bis +4 eV bewirkt, die Kurvenform selbst aber quasi unverändert lässt. Der Peak der {11}-Ordnung um 100 eV bleibt erhalten, und wird nicht

ausgelöscht, wie z.B. für die Wasseradsorption auf NaCl(100) beschrieben (vgl. Abb. 6.6). In Abb. 6.21 b) ist ein 68 eV-Beugungsbild sowie die integrierten Intensitäten der markierten Reflexe zu sehen. Alle sechs Kurven zeigen innerhalb der Messgenauigkeit denselben Verlauf, was zum einen ein Indiz für die Äquivalenz der Reflexe ist (= Zugehörigkeit zur gleichen Beugungsordnung) und zum anderen bei einer Zugehörigkeit der Reflexe zu unterschiedlichen Domänen für eine Domänengleichverteilung spricht.

Aus dem bisher zur Überstruktur Gesagten ergeben sich außerdem weitere Folgerungen für den Wachstumsmodus des Adsorbats. Nachdem auf Grundlage der IR-Spektren und des zeitlichen Verlaufs der Substratreflexintensitäten ein Lage-für-Lage-Wachstum der Multischichten bereits ausgeschlossen werden konnte, kann es sich andererseits unterhalb einer Temperatur zwischen 54 und 44 K wegen der beobachtbaren Überstruktur auch nicht um ein reines Inselwachstum handeln. Reines Inselwachstum hätte ausschließlich die sukzessive Abschwächung der Substratreflexe zur Folge, wie es bei 64 K auch beobachtet worden ist. Es dürfte jedoch durch die fehlende langreichweitige Ordnung der Inseln keine zusätzlichen Reflexe hervorrufen. Außerdem liegen die Intensitäten der Überstruktureflexe im Verhältnis zu denen der Substratreflexe in dem für eine Monolagenbedeckung typischen Bereich bzw. es konnte mit fortschreitender Zeit kein Anwachsen der Intensitäten der Überstruktureflexe wie z. B. beim Wachstum des CO₂-Molekülkristalls auf RbCl(100) beobachtet werden. Die Ausbildung des Adsorbats NaCl(100)-SF₆ vollzieht sich also wahrscheinlich in Form eines gemischten Insel-Lage-Wachstums: nach anfänglichem Inselwachstum von SF₆ bildet sich in den zunächst noch reinen Oberflächenbereichen zwischen den Inseln eine Monolagenbedeckung aus, welche die Überstruktureflexe verursacht. In diesem Fall errechnet man mit dem van-der-Waals-Radius des SF₆-Moleküls von 2,49 Å (siehe Tab. 2.3) eine maximal mögliche Anzahl von 4 Molekülen in der Einheitszelle ($A = 95,4 \text{ \AA}^2$). Der beschriebene Wachstumsmodus des Adsorbats könnte als „inverser“ Stranski-Krastanov-Modus bezeichnet werden, da beim eigentlichen SK-Modus bis zu einer kritischen Filmdicke ein Lage-für-Lage-Wachstum vorliegt, welches dann von Inselwachstum abgelöst wird. Allerdings konnte in der Literatur kein weiteres Beispiel für ein System gefunden werden, das einen Wachstumsmodus wie den hier vorgeschlagenen besitzt. KLEKAMP und UMBACH sprechen sich in einer bereits erwähnten Arbeit auf Grundlage von XPS-Messungen für den echten SK-Wachstumsmodus der Multischichten aus [Kle93a]. Die beiden Autoren hatten ja aber auch eine Submonolagen- und Monolagenbedeckung festgestellt.

6.2.3 Fortsetzung der IR-Experimente

Zur Aufklärung einer möglichen Koexistenz von Multischichtinseln und einer Monolage wurden im Anschluss an die LEED-Untersuchungen weitere IR-Experimente durchgeführt. Das auf 44 K temperierte reine Substrat wurde einem SF₆-Druck von $4 \cdot 10^{-9}$ mbar ausgesetzt. Mittels LEED wurde dann zunächst die Ausbildung der (3×2)-Überstruktur verfolgt und nach 70 min Dosierung die Gaszufuhr unterbunden sowie das Adsorbat auf 25 K abgekühlt. Dort wurde mit temperaturabhängigen IR-Messungen an der vorher präparierten Bedeckung begonnen. Das 25 K-Spektrum in Abb. 6.22 enthält also zweifelsfrei auch einen durch die

SF₆-Monolage verursachten Absorptionsanteil. In s- als auch p-Polarisation ist eine breite Bande α mit Spitzenabsorption bei 904,1 cm⁻¹ zu beobachten, die in s-Polarisation intensiver ist. In beiden Flanken ist jeweils deutlich eine Schulter zu erkennen, so dass α nur scheinbar so breit ist und tatsächlich wohl eine Überlagerung von mindestens drei Einzelbanden darstellt. In p-Polarisation ist bei 999,5 cm⁻¹ die LO-Mode γ sehr scharf ausgeprägt. Sie besitzt wiederum den Satellitenpeak ε bei 986,7 cm⁻¹. Außerdem tritt in beiden Polarisationen auch wieder die äußerst schwache Absorption ζ bei 870 cm⁻¹ auf, die der Kombinationsschwingung ($\nu_5 + \nu_6$) zuzuordnen ist. Die Spektren ändern sich durch Temperaturerhöhung bis 44 K praktisch überhaupt nicht. Nach Erhöhung auf 55 K können jedoch deutliche Änderungen beobachtet werden. In s- und p-Polarisation verliert α an Intensität, die beiden Schultern bilden sich stärker heraus: β bei ca. 917 cm⁻¹ und δ bei ca. 898 cm⁻¹. In p-Polarisation gewinnt ε auf Kosten von γ an Intensität. Insgesamt ist trotz der Änderung des Bandenprofils aber kaum eine Veränderung der integralen Absorption A_{int} zu verzeichnen, was für strukturelle Vorgänge auf der Oberfläche, nicht aber für Desorption spricht. Durch weitere Temperaturerhöhung (60 K, 65 K) verstärken sich die erwähnten Veränderungen, bis bei 70 K vermutlich bereits Desorption einsetzt. Die mittels LEED festgestellte Änderung des Systems zwischen 55 und 44 K manifestiert sich also auch ganz deutlich in den IR-Spektren.

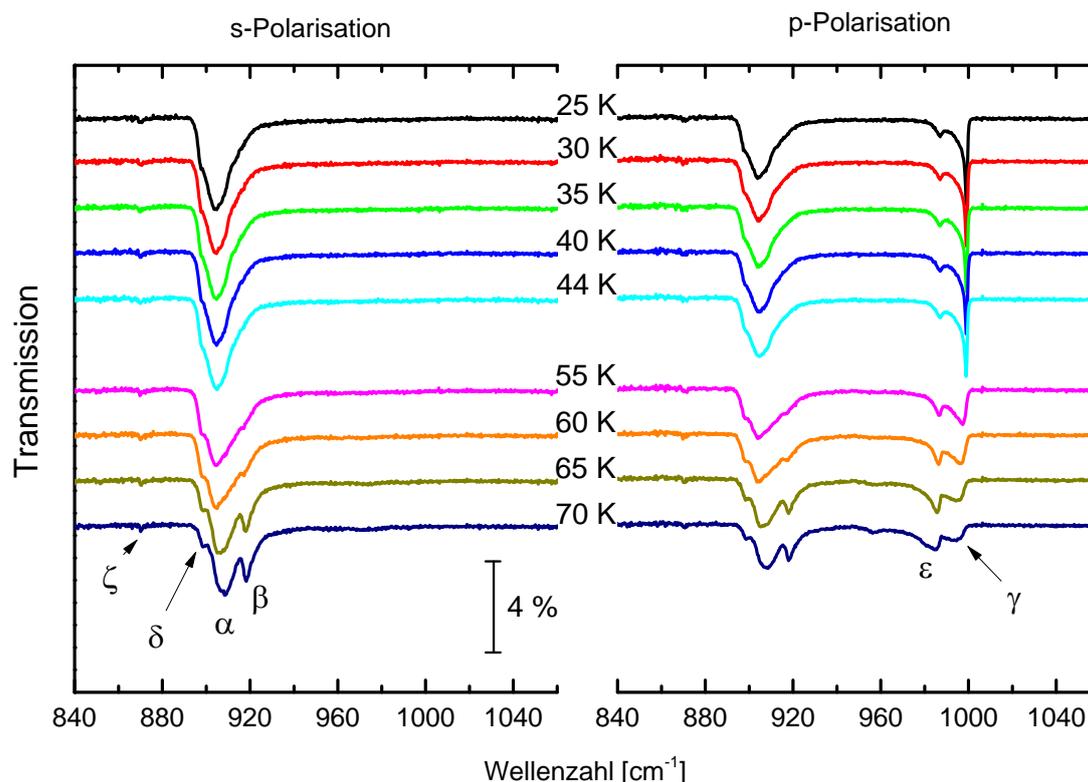


Abb. 6.22 Transmissionsspektren des Adsorbats NaCl(100)-SF₆. Dargestellt sind die Spektren der ν_3 einer Adsorptionsisobare bei $p(\text{SF}_6) = 4 \cdot 10^{-9}$ mbar.

6.2.4 Quantenchemische Rechnungen

Eine erfolgreiche LEED-I(V)-Analyse der an der Überstruktur gewonnenen I(V)-Daten aus Abb. 6.21 würde die Annahme einer ausgebildeten Monolage stützen. Voraussetzung dafür ist jedoch eine „intelligente“ Teststruktur. Um Anhaltspunkte für diese Teststruktur zu gewinnen, führte LANGER im Rahmen seiner Master-Arbeit im Arbeitskreis WEIß quantenchemische Berechnungen zum Adsorbat NaCl(100)-SF₆ durch [Lan12]. Ziel war es, eine Potenzialenergieoberfläche (PES) des Systems zu ermitteln. Einige wesentliche Ergebnisse von LANGER sollen hier wiedergegeben werden. Für detailliertere Ausführungen sei jedoch auf die konkrete Arbeit verwiesen.

Für die quantenchemischen Rechnungen wurde das Programm QUANTUM ESPRESSO [Gia09] verwendet und damit für ein isoliertes SF₆-Molekül an 13 verschiedenen Stellen über der NaCl(100)-Oberfläche jeweils eine Energieminimierung (= Relaxationsrechnung) unter Einbeziehung von Dispersionswechselwirkungen durchgeführt. Das Substrat wurde durch ein vierlagiges Slab modelliert und in einer Geometrieoptimierung konnte zunächst das experimentell bestimmte Rumpling [Vog01a] reproduziert werden. Innerhalb der Relaxationsrechnungen wurden nacheinander je zwei unterschiedliche Orientierungen des Moleküls relativ zur Oberfläche berücksichtigt. Im ersten Fall war das Molekül dabei mit einer seiner drei äquivalenten Achsen exakt parallel zur Oberflächennormalen ausgerichtet (Orientierung 1, siehe Abb. 6.23), im zweiten Fall war ein Molekül-Dreibein parallel zur Oberfläche (Orientierung 2). Die Adsorptionsenergie ergab sich aus der berechneten Gesamtenergie des Adsorbats abzüglich der Energie des unbedeckten Slabs sowie der Energie des isolierten SF₆-Moleküls. Abb. 6.23 zeigt die errechneten Potenzialenergieoberflächen für beide Molekülorientierungen. Für die Orientierung 1 des SF₆-Moleküls ergibt sich eine symmetrische PES, deren Symmetrieelement eine Spiegelebene ist, die senkrecht auf der Oberfläche steht und sowohl das Na⁺ als auch das Cl⁻ enthält. Das Energieminimum mit einem Wert von -22,06 kJ/mol (davon 99,2% Dispersionswechselwirkung) liegt genau auf der Strecke zwischen beiden Ionen, jedoch nicht mittig sondern etwas zum Na⁺ verschoben. Das zentrale Schwefelatom befindet sich 3,75 Å über der Oberfläche (= gemittelte x-Werte der relaxierten Positionen von Na⁺ und Cl⁻ nach Abb. 2.4). Die PES für Orientierung 2 ist asymmetrisch mit einem absoluten Minimum von -23,17 kJ/mol, das genau im Schnittpunkt der Verbindungsgeraden zweier Na⁺ und zweier Cl⁻ liegt. Der Abstand des Schwefelatoms zur Oberfläche ist hier mit 3,65 Å leicht niedriger.

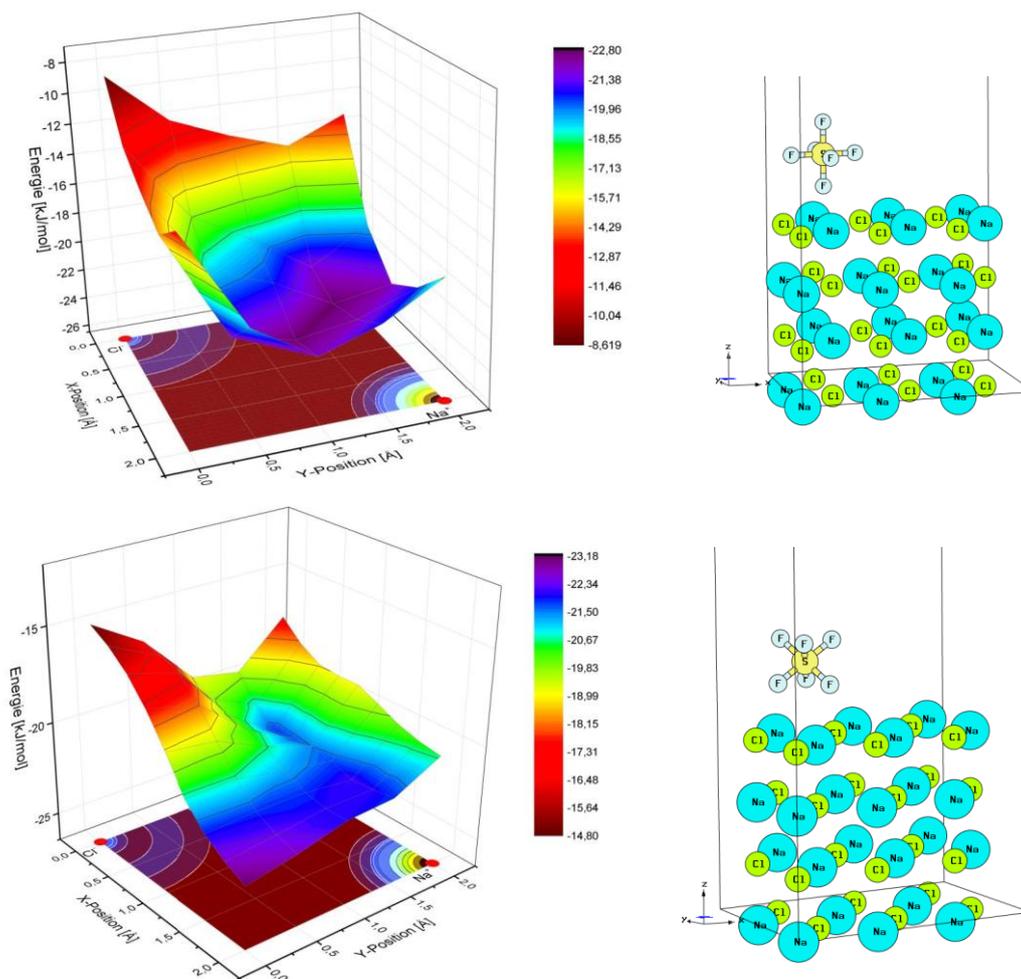


Abb. 6.23 Errechnete Potenzialenergieoberflächen für zwei verschiedene Orientierungen des SF₆-Moleküls relativ zur NaCl(100). Die Abbildungen sind einer Arbeit von LANGER entnommen [Lan12].

6.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum System NaCl(100)-SF₆

Die von vielen anderen Arbeitsgruppen gezeigte Physisorption von SF₆ auf unterschiedlichen Substraten konnte auch für die Adsorption an NaCl(100)-Einkristallspaltflächen bestätigt werden. SF₆-Multischichten wachsen in Inseln auf das reine Substrat auf. Eine gröbere Abschätzung ergibt für das einsetzende Inselwachstum eine isostere Adsorptionswärme von $(17,8 \pm 2,6)$ kJ/mol. Ein dem Multischichtenbereich vorgelagertes Monolagenregime existiert wahrscheinlich nicht. Mit LEED konnte jedoch reproduzierbar bei 44 K eine Überstruktur nachgewiesen werden, die nicht von den Multischichtinseln verursacht sein kann. Das Überstrukturbeugungsmuster ist nach der Wood-Notation mit



zu beschreiben. Den LEED-Experimenten nachfolgende IR-Messreihen wiesen eine Änderung der ν_3 -Spektren im Temperaturbereich von 44 K nach. Denkbar wäre, dass sich

unter bestimmten Bedingungen eine SF₆-Monolage zwischen bereits vorhandenen Multischichtinseln ausbilden kann, die die besagte Überstruktur in den Beugungsbildern verursacht. In der Literatur ist aber kein Adsorbat dokumentiert, für das ein solches Verhalten festgestellt worden ist. In der (3×2)-Oberflächeneinheit finden nach rein sterischer Betrachtung maximal 4 SF₆-Moleküle Platz. Unter Berücksichtigung der PES-Minima, die von LANGER in quantenchemischen Rechnungen ermittelt worden sind [Lan12], kann die maximale Anzahl wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher sind 2 oder 3 Moleküle in der Einheitszelle.

Insgesamt zeigten IR-Experimente (aufgenommene Isothermen und Isobaren, vgl. S. 134 – 138) und LEED-Adsorptionskurven (vgl. S. 141) bei unterschiedlichen Bedingungen zum Teil voneinander abweichende Charakteristika. Diese sind jeweils reproduzierbar und stellen keinesfalls einfache Messabweichungen dar. Vielmehr sind die Ursachen im Adsorbat zu vermuten. In kommenden Untersuchungen muss daher versucht werden, die Sicht auf diese Diskrepanzen durch systematische Hinzunahme von Messpunkten zu erweitern. Anschließend sollten ausgewählte Messreihen unter geeigneter Kombination von LEED und IR wiederholt werden, um so ein tieferes Verständnis für die Abweichungen zu bekommen. Ein mögliches Vorgehen wurde weiter oben (S. 141/142) bereits konkret skizziert. Auf diese Weise könnte auch eine Aufklärung für die Bedingungen der Monolagenbildung gelingen.

6.3 Das System NaCl(100)-O₂

Wie zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt, finden sich in der Literatur bisher keine Arbeiten zur Adsorption von O₂ an wohldefinierten NaCl(100)-Oberflächen. Es existieren eine Veröffentlichung von VOGT und WEIß zum homologen System KCl(100)-N₂ [Vog04], eine weitere von VOGT zu NaCl(100)-N₂ [Vog12] sowie Adsorptionsstudien zu O₂ an NaCl-Filmen mit jedoch vergleichsweise großer spezifischer Oberfläche [Lub93; Dai96]. Diese geringe Datenlage könnte in Anbetracht der enormen Bedeutung des Adsorptivs O₂ und der Beliebtheit des Substratmaterials NaCl(100) überraschen, erklärt sich aber vermutlich auch aus den experimentellen Rahmenbedingungen. Infrarotspektroskopie scheidet als Methode zur Untersuchung des Adsorbatsystems NaCl(100)-O₂ auf Grund des fehlenden dynamischen Dipolmoments von Sauerstoff im Prinzip aus. Der Beugung langsamer Elektronen kommt hier daher eine besondere Bedeutung zu. Außerdem ist es absehbar, dass O₂-Adsorption an NaCl(100) erst bei selbst für Isolatoroberflächen ziemlich tiefen Temperaturen einsetzen wird und daher gegebenenfalls Koadsorptionsphänomene mit anderen Restgasen vorkommen können. Beide Umstände erschweren eine Untersuchung des Systems.

Die wenigen dennoch vorhandenen Veröffentlichungen konnten zumindest als Orientierung für die eigenen Experimente dienen. Trotz der IR-Inaktivität des Adsorptivs konnten zwei Arbeitsgruppen von O₂ verursachte IR-Adsorptionen auf durch Wärmebehandlung erhaltenen NaCl-Filmen beobachten [Lub93; Dai96]. Dabei wurden die durch die Adsorption hervorgerufenen induzierten Dipolmomente ausgenutzt. LUBEZKY et al. verwendeten Filme mit spezifischen Oberflächen von ca. 200 m²/g und konnten daran bei vergleichsweise hohen Sauerstoffdrücken von einigen Millibar bei einer Substrattemperatur von 77 K IR-Absorption messen [Lub93]. DAI gelang das bei Substrattemperaturen um 60 K und qualitativ besseren Filmen [Dai96]. In letzterer Arbeit lag die Sauerstoffabsorptionsbande bei 1556,9 cm⁻¹ und es wurde eine isostere Adsorptionswärme von (9 ± 1) kJ/mol ermittelt. Mit den LEED-Adsorptionsstudien zu N₂ auf KCl(100) von VOGT und WEIß [Vog04] sowie zu N₂ auf NaCl(100) von VOGT [Vog12] sind homologe Systeme bekannt, die dem hier zu untersuchenden trotz der stofflichen Verschiedenheit des Adsorptivs wohl näher stehen als die Filmsysteme. VOGT und WEIß fanden, dass N₂ bei Drücken um 10⁻⁸ mbar erst bei Substrattemperaturen unter 40 K auf der (100)-Oberfläche von KCl adsorbiert. Gleiches gilt für NaCl. Diese Temperatur wurde als Richtwert für die eigenen Untersuchungen gewählt.

Die im Folgenden präsentierten Experimente fanden in Zusammenarbeit mit MÖLLER statt [Möl12]. Vor Beginn der O₂-Adsorptionsexperimente wurde mittels eines CO₂-Test-experiments eine gute Oberflächenqualität der präparierten NaCl(100)-Spaltfläche festgestellt. Der Test wurde nach 10 Experimenten mit Sauerstoff noch einmal wiederholt, dabei waren keine Änderungen der CO₂-Bandenform zu beobachten. An der reinen NaCl(100) aufgenommene LEED-I(V)-Kurven zeigten keinerlei Unterschiede zu vorher im Arbeitskreis WEIß gemessenen Kurven. Während der Adsorptionsexperimente wurde in der Regel im Modus „LEED-Kontrolle“ gemessen, um das Adsorbat vor unnötigem Elektronenbeschuss zu schützen. Die Restgaszusammensetzung in der UHV-Kammer wurde regelmäßig mit dem Massenspektrometer geprüft. Ziel der Experimente war zunächst die Aufnahme von LEED-Adsorptionskurven bei verschiedenen Substrattemperaturen und Gasdrücken, um für die O₂-

Adsorption günstige Parameter zu ermitteln. Anschließend sollten nach Möglichkeit LEED-I(V)-Kurven an der bedeckten Oberfläche gemessen werden.

Für die Adsorptionsexperimente wurde Sauerstoff der Reinheit 4.8 (Firma AIR LIQUIDE) benutzt. In den in GÜNTHER aufgenommenen Massenspektren konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden, sondern lediglich Peaks bei Masse 32 und Masse 16, die dem O^{2+} -Ion bzw. dem Bruchstück O^+ zuzuordnen sind (siehe Abb. 6.24).

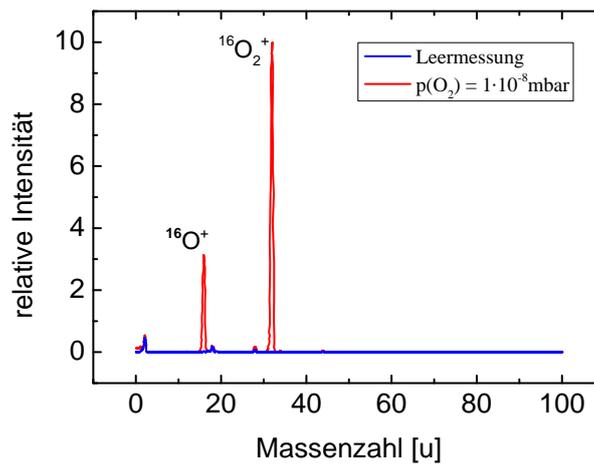


Abb. 6.24 Bei einem Druck $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar im Rezipienten aufgenommenes Massenspektrum.

6.3.1 LEED-Adsorptionskurven, Versuch eines Phasendiagramms

Bei dem oben erwähnten Richtwert für die Kristalltemperatur von 40 K adsorbierte bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar kein Sauerstoff an der NaCl-Oberfläche, in einer unter diesen Bedingungen aufgenommenen LEED-Adsorptionskurve wurde keine Abschwächung der Substratreflexe beobachtet. Höhere Sauerstoffdrücke als $1 \cdot 10^{-8}$ mbar wurden nicht getestet. Erst bei Temperaturen ≤ 30 K erfolgte Adsorption. Bei einer Kristalltemperatur von 26 K verschwanden die Substratreflexe nach O_2 -Exposition innerhalb kurzer Zeit, was es sehr wahrscheinlich macht, dass unter diesen Bedingungen bereits O_2 -Multischichten bzw. eine O_2 -Festkörperphase aufwachsen. Es konnten keine durch die Multischichten verursachten Überstruktureffekte wie beispielsweise am System RbCl(100)- CO_2 beobachtet werden. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die Kristalltemperaturen von 30 K, 29 K und 28 K eingehender untersucht. Bei vier unterschiedlichen O_2 -Drücken wurden LEED-Adsorptionskurven aufgenommen. Die nachfolgend in Abb. 6.25 gezeigten Kurven wurden bei einer Energie von 130 eV gemessen, da die $\{10\}$ -Reflexordnung dort ein Maximum aufweist.

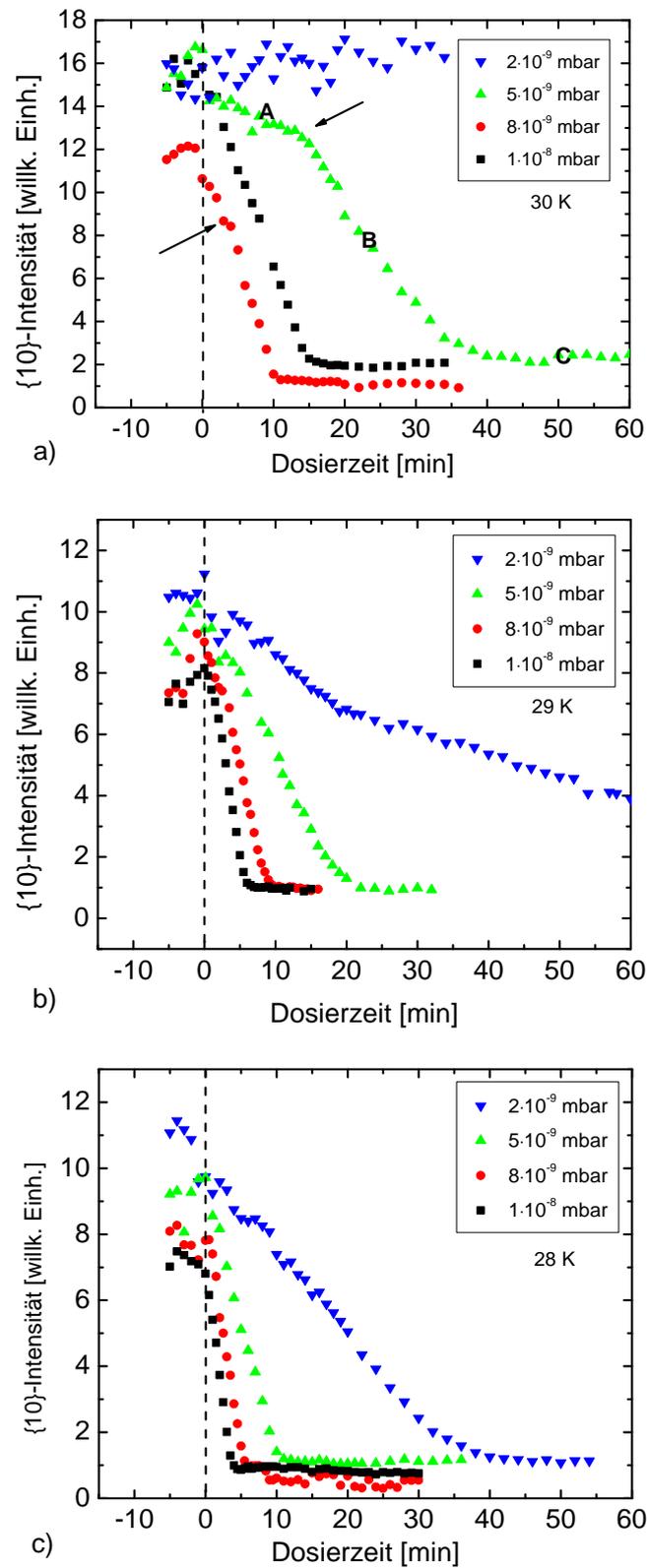


Abb. 6.25 Adsorptionskurven bei jeweils vier verschiedenen Partialdrücken ($E = 130\text{eV}$): a) Substrattemperatur $T = 30\text{ K}$, b) $T = 29\text{ K}$, c) $T = 28\text{ K}$.

Bei der **Substrattemperatur von 30 K** und O_2 -Drücken von $1 \cdot 10^{-8}$, $8 \cdot 10^{-9}$ und $5 \cdot 10^{-9}$ mbar fallen die Substratreflexintensitäten von einem Startwert in Folge der Gasexposition auf einen gleichen Endwert, der sich zeitlich nicht mehr ändert. Das Einstellen dieser Sättigungsintensität und somit einer Sättigungsbedeckung spricht für die Ausbildung einer Sauerstoffmonolage. Bei einem O_2 -Druck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar reicht die Substrattemperatur von 30 K nicht aus, um Sauerstoffmoleküle an die Oberfläche zu binden. Eine stabile Submonolagenbedeckung, die sich in den Kurven für niedrigere Drücke in höheren Sättigungsintensitäten manifestieren müsste, scheint nicht zu existieren. In den Kurven zu $5 \cdot 10^{-9}$ und $8 \cdot 10^{-9}$ mbar können nach fünfzehn bzw. vier Minuten Knicke (in der Abb. durch Pfeile markiert) beobachtet werden, die möglicherweise einen Phasenübergang anzeigen.³⁵ Zur weiteren Aufklärung dieses Sachverhalts wären I(V)-Kurven in den Bedeckungsbereichen, die in der Abb. mit A, B und C markiert sind, sinnvoll. Bei A und B muss dazu eine bestimmte Zeit dosiert und die Gaszufuhr dann unterbunden werden. In den mit diesem Ziel durchgeführten LEED-Experimenten hat sich jedoch gezeigt, dass die Substratreflexintensitäten im Zeitraum der Aufnahme weniger Beugungsbilder wieder stark zunehmen, d. h. eine derart präparierte O_2 -Bedeckung stark vermindert wird. Ursachen dafür können thermische Desorption des Sauerstoffs oder eine besondere Empfindlichkeit des Adsorbats auf Elektronenbeschuss sein. Zur genaueren Unterscheidung bzw. Quantifizierung dieser beiden Möglichkeiten wurde ein Koadsorptionsexperiment mit CO_2 durchgeführt (siehe weiter unten). Aus dem genannten Grund ist die Aufnahme einer I(V)-Kurve in einem weiten Energiebereich in den Bedeckungsbereichen A und B nicht möglich. Es konnten daher nur I(V)-Kurven bei permanenter Dosierung (Bereich C) aufgenommen werden. Diese werden im Abschnitt 6.3.2 präsentiert. Bei einer **Substrattemperatur von 29 K** setzt bei $2 \cdot 10^{-9}$ mbar die O_2 -Adsorption im Gegensatz zu 30 K bereits ein, es dauert jedoch über zwei Stunden, bis die Sättigungsintensität erreicht ist. Diese ist jedoch genau so hoch, wie für die anderen gezeigten O_2 -Drücke auch. Das Verhalten des Systems bei einer **Temperatur von 28 K** ist analog. Der einzige Unterschied besteht im schnelleren Erreichen der Sättigung.

Das Vorliegen eines eventuellen Hystereseverhaltens des Systems wurde bei $1 \cdot 10^{-8}$ mbar testweise untersucht. Nach Präparation der Monolage bei 30 K wurde der Kristall auf 31 K geheizt und dann unmittelbar hintereinander mehrere Beugungsbilder bei 130 eV gemessen. Die Substratreflexintensitäten hatten beim ersten Bild schon wieder stark zugenommen und dieser Trend setzte sich bei den folgenden Bildern fort, die Temperaturerhöhung um 1 K bewirkt also bereits eine merkliche Desorption. Das Adsorbat besitzt somit keine ausgeprägte Adsorption-Desorption-Hysterese.

Die hier präsentierten Messpunkte am System NaCl(100)- O_2 ermöglichen kaum oder gar nicht, aus ihnen ein Phasendiagramm zu extrahieren. Sauerstoff adsorbiert bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar ab ca. 30 K an die NaCl(100)-Oberfläche. Alle durchgeführten Experimente belegen, dass bei einsetzender Adsorption eine Monolage ausgebildet wird, die in Abhängigkeit vom O_2 -Druck unterschiedlich schnell erreicht wird. Eine stabile Submonolagenbedeckung existiert nicht. Der Phasenraumbereich der Monolage ist eng. Bereits ab 26 K wachsen bei $1 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 -Multischichten auf das Substrat, die jedoch

³⁵ Der Knick bei $5 \cdot 10^{-9}$ mbar konnte jedoch nicht reproduziert werden.

mittels LEED nicht näher studiert werden können. Es zeigen sich keinerlei Überstrukturreflexe und die Substratreflexe sind nach wenigen Minuten völlig verschwunden. Eine Möglichkeit für künftige Untersuchungen bestünde in FTIRS-Experimenten an den Multischichten, da in der Literatur einige Arbeiten zu finden sind, die eine vom O₂-Festkörper hervorgerufene IR-Absorption belegen, z. B. [Jon85; Jod87].

Für die vorliegende Arbeit bleibt nach diesen Ausführungen eine tiefere Beschäftigung mit der Sauerstoffmonolage. Dazu wurde zunächst in einem Experiment die **Koadsorption mit CO₂** untersucht. Nach Präparierung der Sauerstoffmonolage bei 30 K und $5 \cdot 10^{-9}$ mbar wurde die O₂-Zufuhr abgestellt und für bestimmte Zeitintervalle bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar CO₂ dosiert. Ein Blick auf das Phasendiagramm in Abb. 6.1 b) zeigt, dass bei einer reinen NaCl(100) und diesem Druck bei 80 K bereits die CO₂-Monolage ausgebildet ist. Bei der mit O₂ vorbelegten Oberfläche bei 30 K sind nach 1 min sowie nach 4 min CO₂-Exposition keine nennenswerten CO₂-Absorptionen zu beobachten. Nach 7 min zeigt sich in s- als auch in p-Polarisation eine breite, asymmetrische Bande mit einer Spitzenabsorption bei 2338 cm^{-1} , die in ihrer Form eine Ähnlichkeit mit der CO₂-Absorption auf NaF(100) aufweist (siehe Abb. 5.5). Das Ergebnis kann so interpretiert werden, dass bei Vorliegen der O₂-Monolage alle Adsorptionsplätze mit einem O₂-Molekül besetzt sind. Nach einer gewissen Zeit adsorbieren dann jedoch CO₂-Moleküle an durch thermische O₂-Desorption frei werdenden Plätzen bzw. sie verdrängen adsorbierte O₂-Moleküle. Dieser Vorgang führt im Anfangsstadium aber zu keiner hoch geordneten sondern zu einer statistischen CO₂-Adsorption, was die breite und asymmetrische Bande erklärt. Ferner spricht das Koadsorptionsexperiment dafür, dass in diesem Adsorbat thermische Desorption wahrscheinlich weniger bedeutend als elektronenstimulierte Desorption ist. Wie oben beschrieben nehmen Substratreflexintensitäten bei unterbundener O₂-Dosierung bereits nach Aufnahme von fünf Beugungsbildern wieder deutlich zu (Zeitraum < 2 min), wohingegen erst nach 7 min CO₂-Exposition (bei unterbundener O₂-Dosierung) auch CO₂-Absorptionen beobachtet werden können.

6.3.2 Experimentelle LEED-I(V)-Kurven

Die O₂-Monolage wurde anschließend weiter mit LEED untersucht. In Abb. 6.26 sind zwei Beugungsbilder einer Adsorptionskurve ($E = 130 \text{ eV}$) bei 30 K und $1 \cdot 10^{-8}$ mbar vor der O₂-Exposition und im Sättigungsbereich vergleichend gegenüber gestellt. Das an der reinen Oberfläche aufgenommene Bild bestätigt die gute Qualität der (100)-Oberfläche. Im Sättigungsbereich der O₂-Adsorption sind die Substratreflexintensitäten deutlich sichtbar gesunken. Überstrukturreflexe konnten jedoch hier sowie im gesamten Primärelektronenenergiebereich zwischen 70 und 210 eV nicht beobachtet werden. Außerdem gibt es keine signifikante Änderung des Untergrundes, wie der 2D-Intensitätsscan in der Abbildung rechts zeigt. Es liegt eine (1×1)-Überstruktur des Sauerstoffs vor.

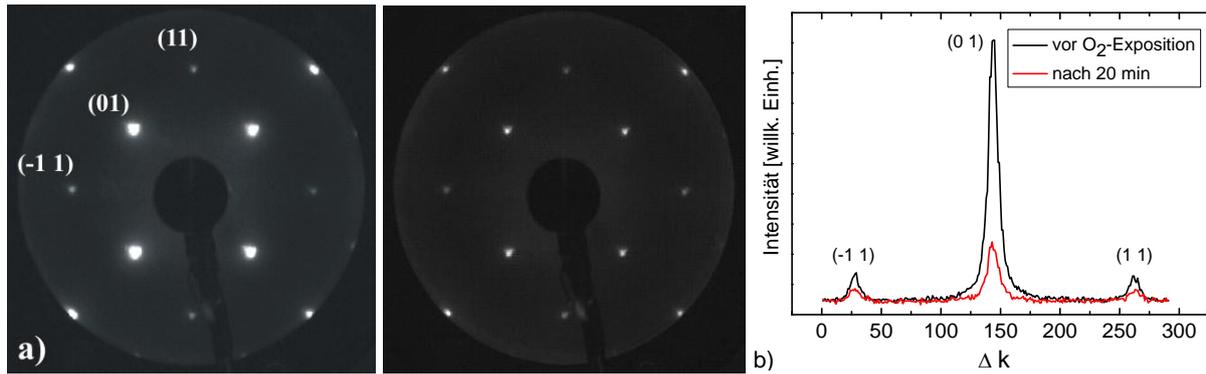


Abb. 6.26 Daten zu einer Adsorptionskurve aufgenommen bei $T = 30\text{ K}$ und $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ ($E = 130\text{ eV}$): a) reine Oberfläche vor der O_2 -Exposition (links) und bedeckte Oberfläche im Sättigungsbereich, b) 2D-Intensitätsscan entlang der drei im Beugungsbild markierten Reflexe.

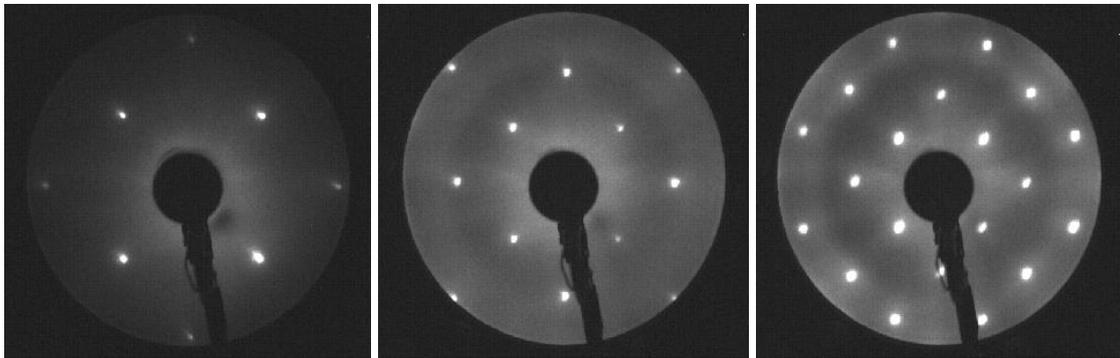


Abb. 6.27 Ausgewählte Beugungsbilder einer an der O_2 -Monolage (30 K ; $1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$) aufgenommenen $I(V)$ -Messreihe: 88 eV , 140 eV und 216 eV .

An der präparierten O_2 -Monolage (30 K ; $1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$) mit (1×1) -Überstruktur wurde dann unter senkrechtem Elektroneneinfall in 2 eV -Schritten zwischen 70 und 270 eV eine $I(V)$ -Messreihe aufgenommen ($\Delta E = 634\text{ eV}$). Abb. 6.27 zeigt beispielhaft drei Beugungsbilder der $I(V)$ -Kurve. Durch die bereits erwähnte Empfindlichkeit des Systems auf Elektronenbeschuss musste dabei unbedingt eine permanente O_2 -Dosierung vorgenommen werden. Die extrahierten $I(V)$ -Kurven sind für die $\{10\}$ -, $\{11\}$ -, $\{20\}$ - und $\{21\}$ -Reflexordnung in Abb. 6.28 zusammen mit den zuvor an der reinen NaCl(100)-Oberfläche gewonnenen Kurven dargestellt. Sie konnten an einer anderen Kristallstelle ohne Probleme reproduziert werden. Der qualitative Verlauf der an der bedeckten Oberfläche aufgenommenen $I(V)$ -Kurven zeigt einige Abweichungen von den Kurven der reinen NaCl(100). Dies gilt für das Auftreten und die Lage von Peaks, die durch Mehrfachstreuprozesse verursacht sind. Die Absolutintensitäten in Abb. 6.28 sind jedoch nur für die beiden dargestellten Kurvensätze der Monolagen vergleichbar (U_{MCP} jeweils 1150 V), mit den Kurven des reinen Substrats jedoch nicht, da dort eine andere MCP-Spannung verwendet worden ist ($U_{\text{MCP}} = 1020\text{ V}$). Die experimentellen $I(V)$ -Daten wurden einer LEED- $I(V)$ -Analyse unterzogen.

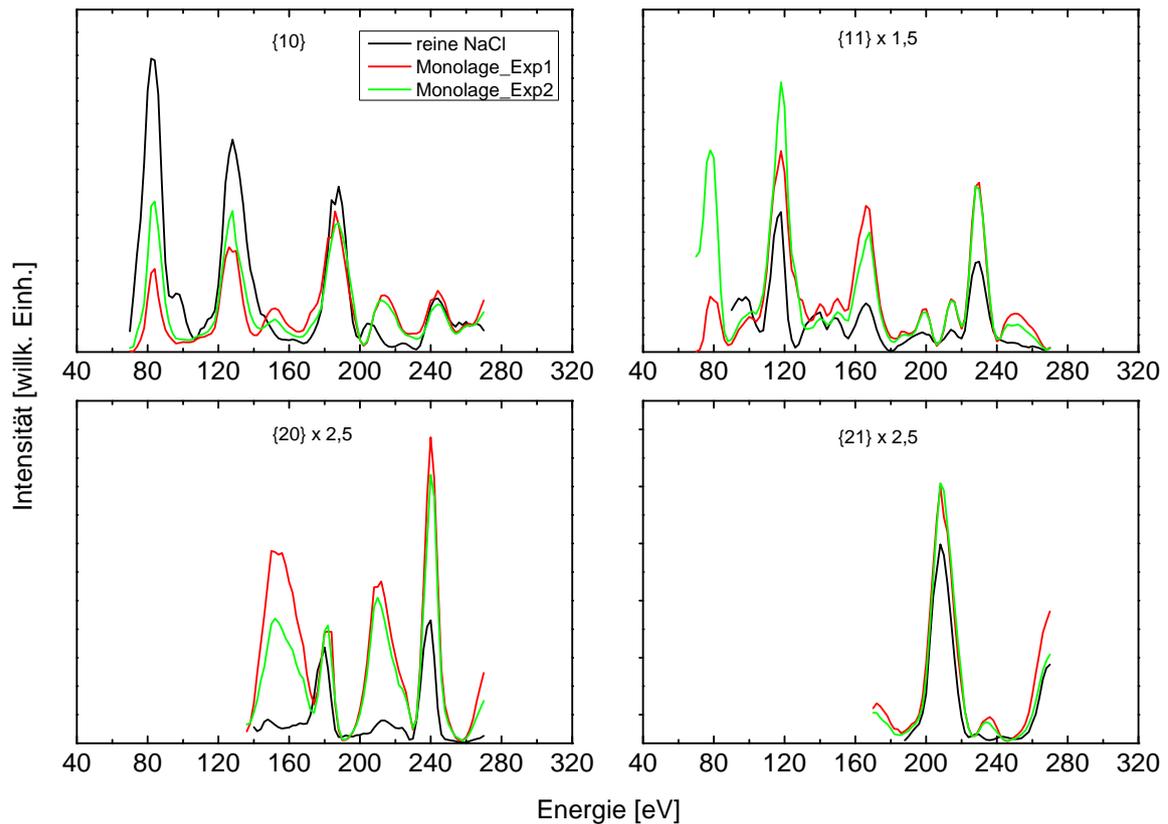


Abb. 6.28 Bei 30 K Substrattemperatur und einem O₂-Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar an der O₂-Monolage aufgenommene I(V)-Kurven im Vergleich mit Kurven der reinen Oberfläche. – Die Kurven der Monolage sind für zwei unabhängige Experimente dargestellt. Die Absolutintensitäten der beiden Monolagen sind untereinander vergleichbar, mit den Intensitäten der reinen Oberfläche jedoch nicht (unterschiedliche MCP-Spannungen).

6.3.3 LEED-I(V)-Analyse

Die I(V)-Analyse wurde mit dem Programm SATLEED durchgeführt [Bar95] und in den verschiedenen Eingabedateien die nachfolgenden Parameter gesetzt:

- Gitterkonstante nach dem zugehörigen Polynom in Anhang 2: $a(30 \text{ K}) = 5,595 \text{ \AA}$
- muffin-tin-Radien: 3,1 Bohrradien für Na und 1,7 Bohrradien für Cl (bzw. $1,64 \text{ \AA}$ und $0,90 \text{ \AA}$, von VOGT optimiert [Vog01b]); 1,3 Bohrradien für O ($\approx 0,68 \text{ \AA}$ [Kle98])
- $l_{\max} = 7$
- Debye-Temperaturen: Na⁺ und Cl⁻ jeweils 321 K [Ash01, S. 584], für Sauerstoff 300 K angenommen
- Werte für inneres Potenzial: $V_{0r} = -10 \text{ eV}$, $V_{0i} = 3 \text{ eV}$

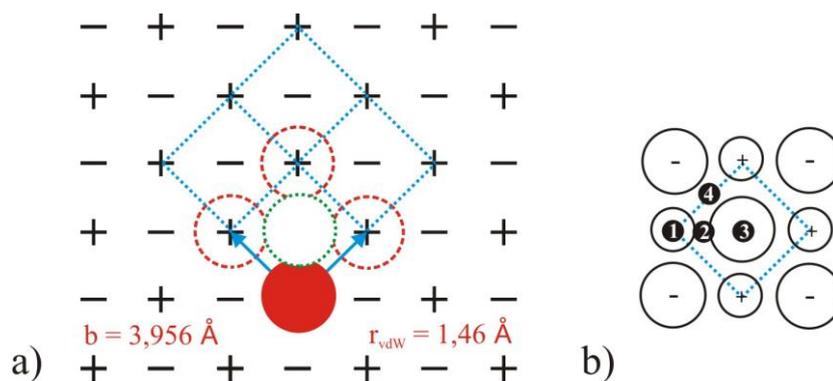


Abb. 6.29 Schematische Darstellungen zur Absorptionsgeometrie des Adsorbats NaCl(100)-O₂: a) Eine einfache sterische Abschätzung zeigt, dass in der Einheitszelle nur ein O₂-Molekül adsorbiert sein kann. b) Adsorptionsplätze hoher Symmetrie in der (1×1)-Einheitszelle.

Als Startstruktur wurde wiederum der (100)-Schnitt durch die Volumen-NaCl-Struktur gewählt, d. h. die bekannte Relaxation (Rumpling, Lagenabstandskontraktion) [Vog07] der reinen Oberfläche zunächst nicht berücksichtigt. Mit dem Wissen um die Größe des O₂-Moleküls ($r_{\text{vdW}} = 1,46 \text{ \AA}$, vgl. Tab. 2.3) kann man leicht zeigen, dass sterisch bedingt lediglich ein Adsorptivmolekül in der beobachteten (1×1)-Überstruktureinheitszelle Platz finden kann (Oberflächengitterkonstante b (30 K) = $3,956 \text{ \AA}$). Der Sachverhalt ist in Abb. 6.29 a) veranschaulicht. Wählt man willkürlich einen Adsorptionsplatz in einer Einheitszelle für ein erstes O₂-Molekül aus (dargestellt durch die rote Kreisscheibe) und zeichnet auch die äquivalenten Moleküle der benachbarten Einheitszellen ein (rote Strichelung), so wird deutlich, dass bei Vorliegen einer (1×1) für kein weiteres O₂-Molekül Platz ist. In dieser Abschätzung wurde das O₂-Molekül also als Kugel mit dem van-der-Waals-Radius r_{vdW} aufgefasst. In der Optimierung wurde es aber natürlich als zweiatomiges Molekül modelliert und die Bindungslänge auf $1,21 \text{ \AA}$ gesetzt [Rie04, S. 101].

Dieses eine O₂-Molekül wurde nun in vier unabhängigen Optimierungen mit der Molekülachse senkrecht zur Substratoberfläche jeweils über einen der in Abb. 6.29 b) gekennzeichneten Adsorptionsplätze positioniert. Es sind dies die Plätze mit der höchsten Symmetrie auf der Oberfläche. Der Startwert des Abstands des unteren Sauerstoffatoms zur unrelaxierten Oberfläche betrug dabei $2,75 \text{ \AA}$, was in Anlehnung an den von VOGT optimierten Wert für das System NaCl(100)-N₂ gewählt wurde [Vog12]. Die Optimierungen ergaben für den Adsorptionsplatz 1 senkrecht über dem Na⁺ den mit Abstand besten Pendry-R-Faktor R_{P} von 0,34. Es folgten die Plätze 2 ($R_{\text{P}} = 0,47$), 4 ($R_{\text{P}} = 0,49$) und 3 ($R_{\text{P}} = 0,66$). R_{P} wird also immer schlechter, je weiter sich das O₂ vom Na⁺ entfernt. Auch für das homologe System NaCl(100)-N₂ wurde der optimale Adsorptionsplatz senkrecht über dem Na⁺ bestimmt. Für die weitere Optimierung des Systems sei daher nur noch Adsorptionsplatz 1 betrachtet.

In einem nächsten Schritt wurde das bekannte Rumpling für die oberste NaCl-Lage und anschließend für die obersten zwei Lagen berücksichtigt. In beiden Fällen ergab sich eine Verschlechterung von R_{P} : er stieg auf 0,38 bei Berücksichtigung des Rumplings nur in der obersten Lage und auf 0,42 bei einer kompletten Berücksichtigung. Es wurde für beide Fälle dann der vertikale Abstand des unteren O-Atoms vom Na⁺ variiert. In Abb. 6.30 sind die dabei erreichten Pendry-R-Faktoren und das optimierte innere Potenzial V_{Or} aufgetragen.

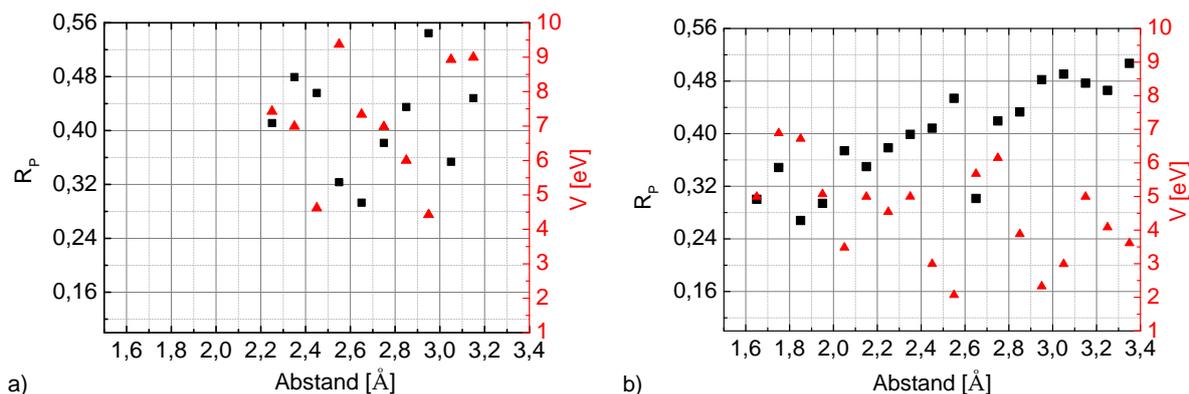


Abb. 6.30 Pendry-R-Faktoren R_p und optimierte Realteile des inneren Potentials V_{0r} in Abhängigkeit vom Abstand Molekül – Oberfläche: a) Rumpling der Oberfläche nach VOGT für die oberste Lage berücksichtigt, b) Rumpling für die zwei obersten Lagen berücksichtigt.

Aus den Daten kann kaum eine Systematik herausgelesen werden, weder für R_p noch für V_{0r} . In Abb. 6.30 b) hat es jedoch den Anschein, dass mit wachsendem Abstand auch der R-Faktor immer schlechter wird – mit einem Ausreißer nach unten bei 2,65 Å. Eine Tendenz bezüglich des inneren Potentials liegt aber auch dort nicht vor. Auffällig ist, dass in beiden Fällen bei 2,65 Å ein lokales R_p -Minimum von rund 0,30 auftritt. Die zu diesen Minima gehörigen optimierten Geometrien des Adsorbats sind im Prinzip identisch: das untere O-Atom befindet sich nach wie vor senkrecht über dem Na^+ , während das obere O-Atom lateral verschoben ist. Diese laterale Verschiebung kann besonders anschaulich durch den Neigungswinkel der O₂-Molekülachse gegen die Oberflächennormale ausgedrückt werden, er beträgt ca. 20°. Testrechnungen ergaben für unterschiedliche Azimutwinkel des Moleküls quasi identische R_p -Werte. Dieser Winkel kann innerhalb einer LEED-I(V)-Analyse also nicht eindeutig bestimmt werden. Die O-O-Bindungslänge vergrößert sich von den anfänglich 1,21 auf 1,41 Å. Festzuhalten bleibt jedoch, dass der Pendry-R-Faktor vergleichsweise schlecht ist. Bei einer Erhöhung des l_{max} -Wertes von 7 für die bisher besprochenen Rechnungen auf 9 fiel R_p auf 0,25. Das hatte aber keinen Einfluss auf die optimierten Parameter, lediglich der Neigungswinkel steigt leicht auf 21°.

Ähnlich gute R_p -Werte wie am homologen System NaCl(100)-N₂ konnten hier nicht erreicht werden. Dort betrug der beste Wert $R_p = 0,147$ [Vog12], der unter Nutzung der Oberflächengitterkonstante bei Raumtemperatur $b(\text{RT}) = 3,9881$ Å gewonnen wurde (gemessene I(V)-Kurven bei 35 K). Die Rechnungen für das Adsorbat NaCl(100)-O₂ wurden zu Testzwecken dann ebenfalls noch einmal mit b bei Raumtemperatur wiederholt. In der Tat erhält man mit diesem b -Wert auch hier auf Anhieb einen deutlich besseren R-Faktor von ca. 0,18. Die optimierte Struktur ändert sich jedoch nicht sehr stark. (Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine vergleichende Wiedergabe der experimentellen I(V)-Kurven mit den theoretischen Bestfit-Kurven verzichtet.) Das untere Atom des O₂-Moleküls befindet sich praktisch noch immer senkrecht über dem Na^+ und die Bindungslänge beträgt auch hier 1,41 Å. Der Neigungswinkel der Molekülachse fällt mit 29° aber etwas größer aus.

6.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zum System NaCl(100)-O₂

Die Untersuchung des Adsorbats NaCl(100)-O₂ stützte sich im Wesentlichen auf LEED-Messungen. Durch die Aufnahme mehrerer LEED-Adsorptionskurven konnten im Druckbereich $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar} \dots 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ und im vergleichsweise engen Temperaturbereich $T = 26 \text{ K} \dots 30 \text{ K}$ eine Monolage mit (1×1)-Struktur und eine Multischichtenphase nachgewiesen werden. Eine stabile Submonolagenbedeckung existiert nicht. Die Multischichtenphase ist durch ein völliges Verschwinden der Substratreflexe gekennzeichnet, Überstrukturreflexe treten nicht auf. Die Monolage ist deutlich empfindlicher auf Elektronenbeschuss als beispielsweise die Monolagen von Wasser oder SF₆ auf NaCl(100). Sie besitzt ein O₂-Molekül pro Substratelementarzelle. An der Monolage gewonnene I(V)-Kurven wurden einer LEED-I(V)-Analyse unterzogen. Als Resultat steht das O₂-Molekül geneigt auf der NaCl(100). Das untere O-Atom befindet sich unter einer Berücksichtigung des Rumplings der reinen NaCl(100) mit einem Abstand von 2,65 Å über der Oberfläche und ist dabei praktisch direkt senkrecht über dem Na⁺ positioniert. Der Neigungswinkel der Molekülachse zur Oberflächennormalen beträgt ca. 20°, der Azimutwinkel der Molekülorientierung kann nicht bestimmt werden.

Die in diesem Unterkapitel präsentierten Ergebnisse bieten unterschiedliche Anknüpfungspunkte für zukünftige Untersuchungen. Zunächst sollten noch weitere Punkte des Phasenraums untersucht und dabei vor allem höhere O₂-Drücke betrachtet werden. In der vorliegenden Arbeit betrug der höchste gewählte O₂-Druck $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Mit größeren Werten wird es möglich sein, auch bei $T > 30 \text{ K}$ noch Adsorption zu beobachten. Trotzdem wird es auch dann schwierig und aufwendig bleiben, ein Phasendiagramm in Analogie zu Abb. 5.4, Abb. 5.9 oder auch Abb. 6.1 zu erarbeiten. Dies gilt natürlich ebenso für die Ermittlung isosterer Adsorptionswärmen, wie sie für andere Adsorbate im Rahmen dieser Arbeit bestimmt werden konnten. Allerdings ist dies z. B. VOGT in einem ähnlich engen Temperaturbereich (36 K bis 39 K) näherungsweise für das System KCl(100)-N₂ gelungen, für welches er q_{st} zu $(11 \pm 3) \text{ kJ/mol}$ bestimmte [Vog01b]. Wie bereits weiter oben erwähnt, sollte auch versucht werden, IR-Spektren am O₂-Festkörper aufzunehmen. Diese Festkörperspektren könnten dann mit bereits dokumentierten Spektren [Jon85; Jod87] verglichen werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorgelegten Dissertationsschrift wurden die reinen (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide Natriumfluorid (NaF) und Rubidiumchlorid (RbCl) sowie die Adsorbate

- NaF(100)-CO₂
- RbCl(100)-CO₂
- NaCl(100)-Wasser
- NaCl(100)-SF₆
- NaCl(100)-O₂

untersucht. Dabei fanden die experimentellen Methoden Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS) Anwendung. Die vorgestellten Untersuchungen sollten neben den Erkenntnissen zu den konkreten Systemen an sich auch einen erweiterten Blick auf zu ihnen homologe Systeme ermöglichen.

Strukturaufklärungen an den reinen Oberflächen NaF(100) und RbCl(100) waren vorher noch nicht durchgeführt worden. Die mittels LEED-I(V)-Analyse gewonnenen Erkenntnisse fügen sich nahtlos in den bereits bekannten Wissensstand über die Alkalihalogenid(100)-Oberflächen ein.

Für die **reine NaF(100)-Oberfläche** finden sich bei den vier Temperaturen 25 K, 100 K, 160 K und 230 K keine signifikanten Abweichungen der Ionenpositionen von der idealen NaCl-Volumenstruktur. Es lässt sich jedoch eine Erhöhung der rms-Schwingungsamplituden für die beiden obersten Ionenlagen nachweisen. Über die vier Temperaturen gemittelt sind die Amplituden der Na⁺ im Vergleich zum Volumen um den Faktor 1,38 in der ersten Lage und 1,1 in der zweiten Lage erhöht. Die entsprechenden Werte liegen für die F⁻ mit 1,31 und 1,05 leicht darunter.

Die **reine RbCl(100)-Oberfläche** kann mit LEED über einen weiten Bereich der Primärelektronenenergie nur für Temperaturen ≤ 100 K untersucht werden. Durch den Debye-Waller-Effekt werden die Intensitäten der Beugungsreflexe für dieses vergleichsweise weiche Substrat bei höheren Temperaturen zu stark abgeschwächt. Auch bei RbCl(100) sind die Verschiebungen der Ionenpositionen nicht signifikant. Für die Schwingungsamplituden ergab sich ein interessanter Befund. Bei 30 K zeigen sie mit einer deutlichen Erhöhung in der ersten Lage (Faktor 1,45 für Rb⁺ und 1,58 für Cl⁻) und einer leichteren in der zweiten Lage (Faktoren 1,18 und 1,42) das erwartete Verhalten. Bei 100 K ist es anders. Hier wird für die erste Lage nur eine sehr schwache Erhöhung festgestellt (Faktoren 1,06 und 1,12) und für die zweite Lage eine Verminderung im Vergleich zum Volumen (Faktoren 0,81 und 0,82). Ein vergleichbarer Effekt ist auch von den beiden Systemen RbBr(100) und RbI(100) bekannt, so dass ein entscheidender Einfluss des Kations Rb⁺ vermutet werden kann.

Inklusive der in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen NaF(100) und RbCl(100) liegen acht dokumentierte LEED-I(V)-Analysen an Alkalihalogenid(100)-Oberflächen vor (LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr, RbCl, RbBr, RbI). Für alle genannten Materialien sind die Abweichungen der Oberfläche (Lagenabstandskontraktion, Rumpling) von der Idealstruktur des Volumens nur sehr gering ausgeprägt. Bezogen auf die jeweiligen Lagenabstände im Volumen liegen sie um 1%. Auf diesem niedrigen Niveau zeigen LiF und NaCl sowie mit Einschränkungen RbBr

und RbI die größten Effekte. Die Schwingungsamplituden der Ionen in den obersten beiden Lagen sind in der Regel signifikant erhöht. Ausnahmefälle stellen hier wie bereits erwähnt die Rubidiumhalogenide bei Temperaturen ≥ 100 K dar.

Mit Blick auf die Systematik der Alkalihalogenide empfehlen sich für die Zukunft Untersuchungen an NaBr(100) und NaI(100). Einkristalle hinreichender Größe dieser Materialien sind kommerziell erhältlich. Bei den übrigen noch nicht untersuchten Substraten (LiCl, LiBr, LiI, KF, RbF) ist das nicht ganz problemlos. Für die beiden hygroskopischen Fluoride wäre zudem auch die experimentelle Handhabung äußerst schwierig. Mit I(V)-Analysen an NaBr und NaI wäre die Reihe der Natriumhalogenide komplett und es lägen dann auch Daten zu einem dritten Bromid nach KBr und RbBr vor.

Im Anschluss an die Charakterisierung der reinen Oberflächen NaF(100) und RbCl(100) wurde die Adsorption von Kohlenstoffdioxid (CO_2) an ihnen studiert. Auch hier waren wiederum zu den konkreten Systemen **NaF(100)- CO_2** und **RbCl(100)- CO_2** noch keinerlei Vorstudien verfügbar, jedoch lagen bereits mehrere, zum Teil sehr umfangreiche Arbeiten zu homologen Adsorbaten vor. So wurde die CO_2 -Adsorption bereits an den (100)-Oberflächen von LiF, CsF, NaCl, KCl, KBr und einigen oxidischen Materialien mit NaCl-Struktur studiert. Für die Untersuchung der CO_2 -Adsorption an NaF und RbCl wurden LEED- und FTIRS-Experimente kombiniert. Zunächst wurden in ausführlichen IR-Spektroskopie-Messreihen Phasendiagramme der beiden Adsorbate erarbeitet und anschließend ausgewählte Phasenraumpunkte unterschiedlicher Phasen näher betrachtet. Im Ergebnis zeigen die beiden Systeme stark voneinander abweichende Charakteristika.

Auf NaF(100) kann CO_2 eine ungesättigte 2D-Phase und Multischichten ausbilden, eine Monolage konnte nicht beobachtet werden. In der 2D-Phase sind die CO_2 -Moleküle regellos orientiert. Die IR-Ergebnisse an den Multischichten warfen neue Fragen auf. So wurden an unterschiedlichen Phasenraumpunkten unterschiedliche Multischichtenspektren erhalten, die sich aber weder eindeutig dem kristallinen noch dem amorphen CO_2 -Festkörper zuordnen lassen.

Das Phasendiagramm des Systems RbCl(100)- CO_2 ist komplizierter. Es wurden eine Submonolagenbedeckung, die aus mindestens zwei Phasen besteht, eine geordnete Monolage und Multischichten gefunden. Die an den Multischichten gemessenen IR-Spektren sind eindeutig dem CO_2 -Molekülkristall zugehörig. Außerdem konnte an ihnen eine I(V)-Messreihe zwischen 60 und 160 eV aufgenommen werden. Die durch den Molekülkristall hervorgerufenen Überstruktureflektoren besitzen eine vierzählige Symmetrie. Die Überstruktureflektoren der Monolage sind kompatibel mit einer $(5\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Einheitszelle. Nach Einkühlung einer bei 77 K präparierten Monolage auf 25 K wurden jedoch Beugungsbilder mit einer $(3\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur beobachtet. Die nähere Aufklärung dieses Aspekts muss ebenso zukünftigen Experimenten vorbehalten bleiben wie die Verfeinerung der Erkenntnisse zum Submonolagenbereich. Die Spektrformen als auch die Anpassung der zugehörigen integralen Absorptionen mit unterschiedlichen Isothermenmodellen belegen die Existenz von mindestens zwei Phasen in der Submonolage. Die genaue Lage der Phasengrenze sollte in einigen IR-Messreihen bestimmt werden können.

Ein detaillierter Vergleich der Befunde zu NaF(100)- CO_2 und RbCl(100)- CO_2 mit den weiter oben genannten homologen Systemen ist unbedingt wünschenswert, erfordert jedoch einen

größeren Arbeitsaufwand als er in der hier vorgelegten Arbeit eingeräumt werden konnte. Auf Anrieb auffällig ist beispielsweise, dass CO_2 auf den drei Alkalichloriden NaCl , KCl und RbCl eine hoch geordnete Monolage ausbildet, auf NaF und wahrscheinlich auch LiF hingegen nicht.

Der dritte größere Teil der Arbeit behandelte die Adsorption der einfachen Moleküle Wasser ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$), Schwefelhexafluorid (SF_6) und Sauerstoff (O_2) auf der (100)-Oberfläche von Natriumchlorid. Die $\text{NaCl}(100)$ stellte ein bereits vorher genau bekanntes Substrat dar, welches im Vergleich zum NaCl -Volumen schwache, aber dennoch signifikante Relaxationen (Rumpling, Lagenabstandskontraktion) aufweist. Die an NaCl durchgeführten Adsorptionsexperimente waren in einem gewissen Sinn eine „Umkehrung“ der Experimente zur CO_2 -Adsorption an $\text{NaF}(100)$ und $\text{RbCl}(100)$. Denn während dort die Adsorption ein und desselben Adsorptivs auf zwei unterschiedlichen Substraten studiert worden ist, war hier die Adsorption dreier unterschiedlicher Adsorptive auf demselben Substrat der Untersuchungsgegenstand. Die dazu ausgewählten Adsorptive unterscheiden sich stark in ihren Sublimationsdruckkurven, was in den Experimenten zu ebenfalls stark unterschiedlichen Substrattemperaturbereichen führt, in denen Adsorption der einzelnen Moleküle beobachtet werden kann.

Das System **$\text{NaCl}(100)$ -Wasser** war bereits vor dieser Arbeit Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Studien gewesen. In den hier durchgeführten Experimenten konnten gestützt auf ein bereits vorliegendes Phasendiagramm Beiträge zu noch offenen Fragestellungen geleistet werden. So wurden z. B. für die gesättigte Wassermonolage bisher zwei verschiedene Überstrukturen diskutiert, eine (1×1) sowie eine $c(4 \times 2)$. Es wurde in ausführlichen LEED-Experimentierreihen gezeigt, dass eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur auch im Bedeckungsbereich der Wassersubmonolage beobachtbar ist. Daraus wird geschlussfolgert, dass die bereits vorher bekannte „Umwandlung“ der (1×1) in die $c(4 \times 2)$, die durch Elektronenbeschuss bewirkt werden kann, eine elektronenstimulierte Desorption darstellt. Der gesättigten Monolage selbst ist die (1×1) zuzuordnen. An dieser (1×1) -Struktur wurden mehrere $I(V)$ -Messreihen aufgenommen und einer LEED- $I(V)$ -Analyse unterzogen. Die Ergebnisse der Analyse stützen einen Geometrievorschlag, der in verschiedenen, voneinander unabhängigen Theoriewerken gemacht worden ist: in der (1×1) -Struktur befindet sich ein Wassermolekül in der Einheitszelle, dessen O-Atom einen Abstand von ca. $2,3 \text{ \AA}$ zur Oberfläche hat. Das O-Atom liegt nicht direkt über einem Na^+ , sondern ist leicht in Richtung eines benachbarten Oberflächen- Na^+ verschoben. Aussagen über die Positionen der H-Atome sind nicht möglich, da LEED im Wesentlichen empfindlich auf den Sauerstoff ist.

Zum System **$\text{NaCl}(100)$ - SF_6** wurde in IR- und LEED-Experimenten ein breites Datenmaterial erarbeitet. Bei einsetzender Adsorption wächst SF_6 sofort in Inseln als Festkörper auf das Substrat auf. Die zugehörigen IR-Spektren stimmen mit in der Literatur dokumentierten Spektren des SF_6 -Molekülkristalls überein. Es gibt keine Hinweise auf einen diesem Multischichtbereich vorgelagerten Bereich mit einer Submonolagenbedeckung oder einer gesättigten Monolage. Jedoch konnten bei 44 K mit LEED reproduzierbar Reflexe einer (3×2) -Struktur gemessen werden, die sehr wahrscheinlich nicht durch den SF_6 -Festkörper verursacht sind. Auch IR-Experimente bei Substrattemperaturen um 44 K belegen eine Änderung des Adsorbats in diesem Temperaturbereich. An der präparierten Überstruktur

konnte zwischen 60 und 180 eV eine I(V)-Messreihe aufgenommen werden. LEED-Referenzen zeitlich vor und nach der Messreihe zeigen an, dass die Überstruktur vergleichsweise unempfindlich auf moderaten Elektronenbeschuss ist. In kommenden Untersuchungen sollte zuvorderst der Versuch unternommen werden, die Herkunft der Überstruktur zu klären. Eine Deutungsmöglichkeit der bisher vorliegenden Befunde wäre, dass sich nachträglich eine Monolage zwischen bereits gewachsenen SF₆-Multischichtinseln ausbildet. In der Literatur konnte für ein solches Wachstum jedoch kein weiteres Beispiel gefunden werden. Die nähere Betrachtung der unterschiedlichen Gestalt einiger hier gemessener LEED-Adsorptionskurven bei verschiedenen Parametern (Primärelektronenenergie, Substrattemperatur, Gasdruck) kann ebenfalls ein lohnender Gegenstand weitergehender experimenteller Arbeit sein.

Als letztes System wurde das Adsorbat **NaCl(100)-O₂** untersucht, das besondere Herausforderungen mit sich brachte. Denn durch die IR-Inaktivität des O₂-Moleküls stand mit LEED nur eine experimentelle Methode zur Verfügung und die hohen Sublimationsdrücke des Sauerstoffs machten während der Experimente dauerhaft Substrattemperaturen um 30 K erforderlich. Bei 30 K, 29 K und 28 K wurden bei unterschiedlichen O₂-Drücken LEED-Adsorptionskurven gemessen, mit deren Hilfe zumindest ein grobes Phasendiagramm erstellt werden konnte. Das Adsorbat besitzt keine stabile Submonolagenphase. Eine Monolage bildet sich nur in einem sehr engen Phasenraumbereich aus. Sie besitzt eine (1×1)-Struktur mit einem O₂-Molekül pro Einheitszelle. Am aufwachsenden O₂-Festkörper konnten keine Überstrukturreflexe beobachtet werden und die Substratreflexe verschwinden völlig. Eine LEED-I(V)-Analyse der an der gesättigten Monolage aufgenommenen I(V)-Messreihen ergab, dass die O₂-Molekülachse mit einem Winkel von ca. 20° gegen die Oberflächennormale geneigt ist und sich das untere O-Atom annähernd direkt senkrecht mit einem Abstand von 2,65 Å über dem Na⁺ befindet. Der Azimutwinkel der Molekülorientierung konnte innerhalb der I(V)-Analyse nicht aufgelöst werden.

Die zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass Wasser, Schwefelhexafluorid und Sauerstoff wie zu erwarten ein stark unterschiedliches Verhalten auf der (100)-Oberfläche von NaCl zeigen. Während aber Wasser und Sauerstoff zumindest in der Phasenabfolge keine überraschenden Befunde aufweisen, liegt der Fall für Schwefelhexafluorid auf Grundlage der hier gemessenen experimentellen Daten wahrscheinlich anders. Das Vorhandensein bzw. die Ermittlung der genauen Lage von Monolage und Multischichten im Phasenraum des Systems muss in kommenden Experimenten vertiefend in Angriff genommen werden. Gerade das System NaCl(100)-SF₆ mit seinen bisher nicht eindeutig geklärten Phasencharakteristika illustriert deutlich, wie wichtig die Betrachtung eines weiten Phasenraumbereichs, d. h. letzten Endes die Erarbeitung eines Phasendiagramms, sein kann.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die beiden in der Arbeit angewendeten Methoden LEED und FTIRS starke Werkzeuge zur Untersuchung von Adsorbaten darstellen. Sind sie bei einem bestimmten System in Kombination einsetzbar, lässt sich ein sehr umfassendes Bild eines Adsorbats gewinnen (Adsorption von CO₂ und SF₆). Ist die Infrarotspektroskopie auf Grund von Admoleküleigenschaften weniger geeignet oder gar nicht anwendbar (Wasser, O₂) liegt der Fall natürlich schwieriger. Aus der vergleichenden Betrachtung zahlreicher gemessener LEED-Adsorptionskurven heraus hat es jedoch den Anschein, dass es möglich sein müsste, solchen Kinetikmessungen noch mehr Informationen zu entnehmen, als es in

dieser Arbeit gemacht worden ist. Dies gilt für alle qualitativ verschiedenen Bedeckungsbereiche (Submonolage, Monolage, Multischichten). Es seien zwei konkrete Messbeispiele erwähnt, die im Rahmen der Arbeit aufgetaucht sind. Bei der CO_2 -Adsorption an $\text{RbCl}(100)$ wurden im Submonolagenbereich in einer LEED-Adsorptionskurve oszillierende Substratreflexintensitäten festgestellt. Sehr wahrscheinlich ist die Formulierung („oszillierend“) berechtigt, denn diese Oszillationen sind stärkere Intensitätsschwankungen als das Rauschen des LEED-Messsignals, das natürlich immer vorhanden ist. In Folgeexperimenten könnte untersucht werden, ob bzw. wie diese Oszillationen vom Adsorptivdruck abhängen. Ein zweites Beispiel sind einige LEED-Adsorptionskurven, die im Bereich der gesättigten Wassermonolage auf $\text{NaCl}(100)$ gemessen worden sind. Bei Ausbildung der (1×1) -Struktur verliefen $\{10\}$ - und $\{11\}$ -Substratreflexordnung stets synchron und erreichten nach einer bestimmten Dosierzeit immer einen Plateauwert. Allerdings ist diese Einstellzeit des kinetischen Gleichgewichts von der für die LEED-Messung gewählten Primärelektronenenergie abhängig. So erreichten die Reflexordnungen bei 114 eV und sonst gleichen Parametern den Plateauwert nach 35 min, bei 130 eV hingegen bereits nach 20 bis 25 min. Vielleicht können auch aus der näheren Untersuchung dieser Abhängigkeit bei weiteren Energien wertvolle Schlüsse gezogen werden.

Die eben angedeuteten Betrachtungen zur LEED-Methode standen jedoch nicht im Zentrum der Arbeit, sondern die eingangs aufgezählten Systeme. Dem Begriff des Phasendiagramms wurde dabei besondere Aufmerksamkeit gewidmet und die Einzelmessungen häufig in Zielrichtung darauf oder von dort ausgehend durchgeführt. Das konkrete Vorgehen bei der Durchführung der Einzelmessungen lehnte sich häufig an frühere Arbeiten an. In diesem Sinne ließe sich der Inhalt der hier vorgelegten Disserationsschrift im übertragenen Sinn auch durch den folgenden Satz umreißen:

Es wurde kein ganz neuer Kontinent entdeckt, sondern mit bewährten Mitteln bisher unbekannte Provinzen der Heimat erkundet. Aber auch das kann helfen, den Blick auf das Ganze zu weiten.

Referenzen

Anmerkung zur Zitation der Quellen im Text:

Im Text der vorliegenden Arbeit wurden die Zitate, die auf erschienene Bücher referieren, in der Regel auch mit der entsprechenden Seitenzahl versehen. Dies ist nicht unbedingt üblich, wurde aber gemacht, um dem interessierten Leser allzu mühsames Suchen in größeren Werken zu ersparen. Bei Zitaten in Tabellen wurde darauf jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet, ebenso wie bei den zitierten Zeitschriftenartikeln, die meist überschaubarer sind.

[Alf11] Sicherheitsdatenblätter von ALFA AESAR zu den Caesiumhalogeniden, abrufbar unter <http://www.alfa.com/en/go160w.pgm?srctype=msds>, abgerufen im September 2011

[All69] R.E. Allen, F.W. de Wette, *Mean-Square Amplitudes of Vibration at a Surface*, Phys. Rev. 188 (1320 – 1323), 1969

[And85] P. Andersson, *Thermal conductivity under pressure and through phase transitions in solid alkali halides: I. Experimental results for KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr and RbI*, J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (3943 – 3955), 1985

[Ani90] V.I. Anisimov, M.A. Korotin, E.Z. Kurmaev, *Band-structure description of Mott insulators*, J. Phys.: Condens. Matter 2 (3973 – 3987), 1990

[Arg89] C. Argile, G.E. Rhead, *ADSORBED LAYER AND THIN FILM GROWTH MODES MONITORED BY AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY*, Surf. Sci. Rep. 10 (277 – 356), 1989

[Ash01] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, 2001

[Atk90] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, 1990

[Atk91] P.W. Atkins, *Quanten*, VCH, 1991

[Bal86] Betriebsanweisung Quadrupol-Massenspektrometer QMG 112 – BG 800 243 BD, 2. Ausgabe: 7.1986

[Ban99] C.N. Banwell und E.M. McCash, *Molekülspektroskopie*, Oldenbourg, 1999

[Bar] Barbieri/van Hove phase shift package, erhältlich von M.A. van Hove (<http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove.htm>), abgerufen im Juni 2012

[Bar89] U. Barjenbruch, S. Fölsch, M. Henzler, *SURFACE STATES ON EPITAXIAL THIN FILMS OF NaCl AND KCl*, Surf. Sci. 211/212 (749 – 758), 1989

- [Bar95] SATLEED-Programm von Barbieri und van Hove, entwickelt von 1992 bis 1995, herunterladbar von <http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove.htm>, abgerufen im Dezember 2006
- [Bat76] F.L. Batty, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, and J.G. Jenkin, *Electron attenuation lengths in alkali halides*, Phys. Rev. B 13 (2646 – 2652), 1976
- [Bat01] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer, 2001
- [Ben68] G.C. Benson, T.A. Claxton, *Application of a Shell Model to the Calculation of the Surface Distortion in Alkali Halide Crystals*, J. Chem. Phys. 48 (1356 – 1360), 1968
- [Ber89] O. Berg, G.E. Ewing, *The Determination of Monolayer Structure by Infrared Spectroscopy: CO₂ on NaCl(100)*, Surf. Sci. 220 (207 – 229), 1989
- [Ber02] J. Bertie, *Glossary of Terms used in Vibrational Spectroscopy*, in: Handbook of Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd, 2002
- [Bet90] K. Bethge, G. Gruber, *Physik der Atome und Moleküle*, VCH, Weinheim, 1990
- [Bis93] G.G. Bishop, J. Duan, E.S. Gillman, S.A. Safron, J.G. Skofronick, *Measurement of the surface dynamics of RbCl(100) via high resolution He atom scattering*, J. Vac. Sci. Technol. A (2008 – 2012), 1993
- [Bla91] D.L. Blanchard, D.L. Lessor, J.P. LaFemina, D.R. Baer, W.K. Ford, T. Guo, *A low-energy electron diffraction study of the MgO(001) surface structure*, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1814 – 1819), 1991
- [Blu01] V. Blum, K. Heinz, *Fast LEED intensity calculations for surface crystallography using Tensor LEED*, Comput. Phys. Commun. 134 (392 – 425), 2001
- [Bor05] V.G. Bordo, H.-G. Rubahn, *Optics and Spectroscopy at Surfaces and Interfaces*, Wiley-VCH, 2005
- [Bra13] W.L. Bragg, *The Structure of Crystals as Indicated by their Diffraction of X-Rays.*, Proc. Roy. Soc. London 89 (248 – 277), 1913
- [Bri98] S. Briquez, S. Picaud, C. Girardet, P.N.M. Hoang, J. Heidberg, A. Voßberg, *Adsorption of ortho and para H₂ on NaCl(001)*, J. Chem. Phys. 109 (6435 – 6449), 1998
- [Bro24] L. de Broglie, *Recherches sur la théorie des quanta*, Dissertation, Universität Paris, 1924

- [Bru91] *The Bruker IFS 120 HR*, Gerätebeschreibung, Bruker analytische Messtechnik GmbH, 1991
- [Bru95] L.W. Bruch, A. Glebov, J.P. Toennies, H. Weiss, *A helium atom scattering study of water adsorption on the NaCl(100) single crystal surface*, (5109 – 5120), 1995
- [Bru01] Software Handbuch zur Applikations- und Messsoftware. Version 3, Bruker, 2001
- [BS90] Autorenkollektiv, *Bergmann Schaefer – Lehrbuch der Experimentalphysik Mechanik Akustik Wärme*, 10., bearbeitete und erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, 1990
- [Cab07] P. Cabrera-Sanfeliu, A. Arnau, G.R. Darling, D. Sanchez-Portal, *On the structure of the first hydration layer on NaCl(100) : Role of hydrogen bonding*, J. Chem. Phys. 126 (2314707-1 – 2314707-7), 2007
- [Cab10] A.G. Cabello-Cartagena, J. Vogt, H. Weiss, *Structure and infrared absorption of the first layer C₂H₂ on the NaCl(100) single-crystal surface*, J. Chem. Phys. 132 (074706-1 – 074706-8), 2010
- [Car98] R.W. Carpick, Q. Dai, D.F. Ogletree, M. Salmeron, *Friction force microscopy investigations of potassium halide surfaces in ultrahigh vacuum: structure, friction and surface modification*, Tribology Letters 5 (91 – 102), 1998
- [Che77] T.S. Chen, F.W. de Wette, G.P. Alldredge, *Studies of vibrational surface modes in ionic crystals. I. Detailed shell-model studies for the unrelaxed (001) face of seven crystals having the rocksalt structure**, Phys. Rev. B 15 (1167 – 1186), 1977
- [Che89] G. Chern, W.P. Brug, S.A. Safron, J.G. Skofronick, *Surface phonon dispersion curves via thermal energy atom scattering: He atoms on RbCl(001) surface*, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (2094 – 2098), 1989
- [Chr73] K. Christmann, G. Ertl, O. Schober, *LEED INTENSITIES FROM CLEAN AND HYDROGEN COVERED Ni(100) AND Pd(111) SURFACES*, Surf. Sci. 40 (61 – 70), 1973
- [Chr91] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Steinkopff Verlag Darmstadt und Springer-Verlag New York, 1991
- [Cla65] B.C. Clark, R. Herman, R.F. Wallis, *Theoretical Mean-Square Displacements for Surface Atoms in Face-Centered Cubic Lattices with Applications to Nickel**, Phys. Rev. 139 (A860 – A867), 1965
- [Cry12] Datenblätter von CRYSTRAN LTD zu unterschiedlichen einkristallinen Materialien, abrufbar unter <http://www.crystran.co.uk/materials-data.htm> , abgerufen im Juni 2012

- [Dai96] D.J. Dai, *Induced infrared absorption of oxygen physisorbed on NaCl films*, J. Chem. Phys. 104 (6338 – 6342), 1996
- [Dav27] C.J. Davisson, L.H. Germer, *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, Phys. Rev. 30 (705), 1927
- [Des93] M.-C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, Springer-Verlag, 1993
- [Dua91] J. Duan, W.P. Brug, G.G. Bishop, G. Chern, S.A. Safron, J.G. Skofronick, *Surface dynamics of CsF by He atom scattering*, Surf. Sci. 251/252 (782 – 786), 1991
- [Els95] J. Elstner, *Polarisations-FTIR-Spektroskopische Untersuchungen zur geordneten Adsorption von CO₂ und CO an KBr(100) und zur Adsorption an C₆₀ im Ultrahochvakuum*, Dissertation, Universität Hannover, 1995
- [Eng99] O. Engkvist, A.J. Stone, *Adsorption of water on NaCl(001). I. Intermolecular potentials and low temperature structures*, J. Chem. Phys. 110 (12089 – 12096), 1999
- [Ere11] A.I. Erenburg, A.V. Leont'eva, V.N. Varyukhin, G.A. Marinin, A.Yu. Prokhorov, *Internal friction and phase transitions of solid oxygen*, Low. Temp. Phys. 37 (427 – 430), 2011
- [Ert85] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2nd, completely revised edition, VCH, 1985
- [Est76] J. Estel, H. Hoinkes, H. Kaarmann, H. Nahr, H. Wilsch, *ON THE PROBLEM OF WATER ADSORPTION ON ALKALI HALIDE CLEAVAGE PLANES; INVESTIGATED BY SECONDARY ION MASS SPECTROSCOPY*, Surf. Sci. 54 (393 – 418), 1976
- [Fal87] M. Falk, *Amorphous solid carbon dioxide*, J. Chem. Phys. 86 (560 – 564), 1987
- [Far36] H.E. Farnsworth, *Penetration of Low Speed Diffracted Electrons*, Phys. Rev. 49 (605 – 609), 1936
- [Far03] N. Faradzhev et al., *Electron-stimulated desorption of F⁺ and F⁻ from SF₆ on Ru(0001): structure and bonding*, Surf. Sci. 528 (20 – 26), 2003
- [Fer98] D. Ferry, J. Suzanne, V. Panella, A. Barbieri, M.A. van Hove, J.-P. Bibérian, *MgO(100) surface relaxation by symmetrized automated tensor low energy electron diffraction analysis*, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (2261 – 2266), 1998
- [Fis77] G.B. Fisher, N.E. Erikson, T.E. Madey, J.T. Yates Jr., *X-RAY PHOTOEMISSION STUDY OF PHYSICALLY ADSORBED SF₆*, Surf. Sci. 65 (210 – 228), 1977

- [Föl91a] S. Fölsch, M. Henzler, *Water adsorption on the NaCl surface*, Surf. Sci. 247 (269 – 273), 1991
- [Föl91b] S. Fölsch, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur H₂O-Adsorption auf der NaCl(100)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Hannover, 1991
- [Föl92] S. Fölsch et al., *Two-dimensional water condensation on the NaCl(100) surface*, Surf. Sci. 264 (65 – 72), 1992
- [Fol82] L.L. Foldy, B. Segall, *Anion-cation mirror symmetry in alkali halide ion dynamics*, Phys. Rev. B (1260 – 1271), 1982
- [Fre96] H.-J. Freund, M.W. Roberts, *Surface chemistry of carbon dioxide*, Surf. Sci. Rep. 25 (225 – 273), 1996
- [Gia09] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni et al., *Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys.: Condens. Matter 21 (395502/1-19), 2009
- [Gil96] E.S. Gillman, J. Baker, J.J. Hernandez, G.G. Bishop, J.A. Li, S.A. Safron, J.G. Skofronick, D. Bonart, U. Schröder, *Lattice dynamics of ultrathin layers of KBr grown epitaxially on RbCl(001)*, Phys. Rev. B 53 (13891 – 13900), 1996
- [Gir94] C. Girardet, S. Picaud, P.N.M. Hoang, *A Comparative Study of the Geometry of CO₂ Monolayers Adsorbed on the Ionic Substrates NaCl and MgO(100)*, Europhys. Lett. 25 (131 – 136), 1994
- [Gme58] E. Pietsch (Hauptredakteur), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, achte völlig neu bearbeitete Auflage, Sauerstoff, Lieferung 3, System-Nummer 3, Verlag Chemie GmbH, 1958
- [Gme63a] E. Pietsch (Hauptredakteur), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie – Schwefel Teil B – Lieferung 3*, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, 1963
- [Gme63b] E. Pietsch (Hauptredakteur), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, achte völlig neu bearbeitete Auflage, Sauerstoff, Lieferung 5, System-Nummer 3, Verlag Chemie GmbH, 1963
- [Gme64] E. Pietsch (Hauptredakteur), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, achte völlig neu bearbeitete Auflage, Sauerstoff, Lieferung 6, System-Nummer 3, Verlag Chemie GmbH, 1964

- [Gme70] K. v. Baczko (Hauptredakteurin), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, achte völlig neu bearbeitete Auflage, Kohlenstoff, Teil C – Lieferung 1, System-Nummer 14, Verlag Chemie GmbH, 1970
- [Got97] W. Gottwald, G. Wachter, *IR-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-VCH, 1997
- [Gra94] T. Graedel, P. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre*, Spektrum Akademischer Verlag, 1994
- [Gri86] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley, 1986
- [Gud09] C. Guder, W. Wagner, *A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Sulfur Hexafluoride (SF₆) for Temperatures from the Melting Line to 625 K and Pressures up to 150 MPa*, J. Phys. Chem. Ref. Data 38 (33 – 94), 2009
- [Gup75] R.K. Gupta, *Mean-square amplitudes of vibration for ionic crystals*, Phys. Rev. B 12 (1975) 4452 – 4459
- [Här07] S. Härtel, *Beugung langsamer Elektronen an wohldefinierten RbI(100)-, RbBr(100)- und SrF₂(111)-Einkristallspaltflächen*, Diplomarbeit, Universität Magdeburg, 2007
- [Här08] S. Härtel, J. Vogt, H. Weiss, *The structure and lattice dynamics of RbBr(100) and RbI(100) single crystal surfaces: A tensor low energy electron diffraction analysis*, Surf. Sci. 602 (2943 – 2948), 2008
- [Här10] S. Härtel, J. Vogt, H. Weiss, *Relaxation and thermal vibrations at the NaF(100) surface*, Surf. Sci. 604 (1996 – 2001), 2010
- [Häs92] W. Häser, *FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Thermodynamik und Struktur des Adsorbats D₂O an NaCl*, Dissertation, Universität Hannover, 1992
- [Håk86] B. Håkansson, P. Andersson, *THERMAL CONDUCTIVITY AND HEAT CAPACITY OF SOLID NaCl AND NaI UNDER PRESSURE*, J. Phys. Chem. Solids 47 (355 – 362), 1986
- [Hak03] H. Haken, H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag, 2003
- [Hec01] E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg Verlag, 2001
- [Hei90] J. Heidberg, W. Häser, *FTIR-SPECTROSCOPY OF WATER VAPOR ADSORBED ON NaCl(100)*, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 54/55 (971 – 980), 1990

- [Hei92] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, *Polarization-FTIR-spectroscopic study of the 2D-gas-solid transition in CO₂ on NaCl(100): reorientation, correlation field breakdown, heats of adsorption and 2D-condensation*, Surf. Sci. 272 (306 – 312), 1992
- [Hei93a] J. Heidberg, M. Suhren, H. Weiss, *Growth of CO Multilayers on the Monolayer Adsorbate CO/NaCl(100): A High Resolution Fourier-Transform Infrared Study*, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 64/65 (227 – 234), 1993
- [Hei93b] J. Heidberg, D. Meine, B. Redlich, *CO₂ adsorption on the MgO(100) single crystal surface detected by polarization FTIR spectroscopy and SPA-LEED*, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 64/65 (599 – 608), 1993
- [Hei95] K. Heinz, *LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination*, Rep. Prog. Phys. 58 (637 – 704), 1995
- [Hei08] K. Heinz, L. Hammer, S. Müller, *The power of joint application of LEED and DFT in quantitative surface structure determination*, J. Phys.: Condens. Matter 20 (1 – 9), 2008
- [Hel94] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer, 1994
- [Hel96] G. Held, S. Uremovic, C. Stellwag, D. Menzel, *A low-energy electron diffraction data acquisition system for very low electron doses based upon a slow scan charge coupled device camera*, Rev. Sci. Instrum. 67 (378 – 383), 1996
- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner, 1994
- [Hen96] V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, 1996
- [Hen98] H. Henseler, *Polarisations-FTIR-Spektroskopie und SPA-LEED zur Wechselwirkung von Schwefeldioxid mit den Oberflächen CsF(100), NaCl(100), MgO(100) und MgO(110)*, Dissertation, Universität Hannover, 1998
- [Hen02] M.A. Henderson, *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited*, Surf. Sci. Rep. 46 (1 – 308), 2002
- [Her91] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume II – Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Krieger Publishing Company, 1991 (Reprint)
- [Hol07] A. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, 2007
- [Hov86] M.A. van Hove, W.H. Weinberg, C.M. Chan, *Low-energy electron diffraction*, Springer, 1986

- [Hov93] M.A. van Hove, W. Moritz, H. Over, P.J. Rous, A. Wander, A. Barbieri et al., *Automated determination of complex surface structures by LEED*, Surf. Sci. Rep. 19 (191 – 229), 1993
- [Huh93] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, 1993
- [Hus98] M. Hustedt, *Zur Adsorption von CO₂ auf NaCl(001)- und KCl(001)-Einkristallspaltflächen. Höchstaflösende Polarisations-Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie, Diodenlaserspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen und Spektrensimulationen.*, Dissertation, Universität Hannover, 1998
- [Ick83] L. Ickert und H. Schneider, *Wachstum einkristalliner Schichten*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983
- [Inf12] Die ehemalige Firma BALZERS ist mittlerweile teilweise von INFICON übernommen worden, welche das genannte Bauteil unverändert weiter vertreibt: http://www.inficon.com/download/en/SIMA03D1_Web.pdf, abgerufen im April 2012.
- [Jod87] H.J. Jodl, W. Loewen, D. Griffith, *FTIR-SPECTRA OF SOLID O₂, N₂ and CO*, Solid State Commun. 61 (503 – 506), 1987
- [Jon85] L.H. Jones, B.I. Swanson, S.F. Agnew, S.A. Ekberg, *Infrared Spectra and Structure of Thin Films of Solid Oxygen*, J. Phys. Chem. (2982/2983), 1985
- [Jon91] L.H. Jones, B.I. Swanson, *Transverse Optical to Longitudinal Optical Splitting and Dipole Moment Derivatives from Infrared Spectra of Thin Films of Molecular Solids*, J. Phys. Chem. 95 (2701 – 2707), 1991
- [Jug97] K. Jug, G. Geudtner, *Comparative studies on the adsorption of small molecules at NaCl and MgO surfaces*, J. Mol. Catal. A: Chem. 119 (143 – 153), 1997
- [Kam92] E. Kampshoff, *Linienform der Infrarotabsorption und Struktur der an NaCl(100) adsorbierten Monoschichten CO₂ und CO*, Dissertation, Universität Hannover, 1992
- [Kle91] A. Klekamp, E. Umbach, *Characterization of mono-, bi-, and multilayers of SF₆ on Ni(111) and O/Ni(111)*, Surf. Sci. 249 (75 – 91), 1991
- [Kle92] A. Klekamp, E. Umbach, *Na-induced fragmentation of SF₆ and Na interaction with SF₆ on Ni(111)*, Surf. Sci. 271 (555 – 566), 1992
- [Kle93a] A. Klekamp, E. Umbach, *Physisorption on an epitaxial NaCl(100) double-layer: SF₆ and xenon*, Surf. Sci. 284 (291 – 304), 1992

- [Kle93b] A. Klekamp et al., *Kinetic and Electronic Properties of Physisorbates on Epitaxial NaCl(100) Layers: SF₆, Xe, and CO₂*, in: H.-J. Freund und E. Umbach (Hrsg.), *Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films*, Springer-Verlag, 1993
- [Kle98] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, 1998
- [Kor12] Kristalle bezogen von der Firma Korth Kristalle GmbH, Am Jägersberg 3, D-24161 Altenholz (Kiel), www.korth.de
- [Kot97] M. Kottcke, K. Heinz, *A new approach to automated structure optimization in LEED intensity analysis*, Surf. Sci. 376 (352 – 366), 1997
- [Küh92] R. Kühnemuth, *FTIR-Spektroskopische Untersuchungen zur Thermodynamik, Struktur und Dynamik des Adsorbats CO₂/NaCl(100)*, Dissertation, Universität Hannover, 1992
- [LaB72] Landolt-Börnstein: „Zahlenwerte und Funktionen“, 6. Auflage, Band II, Teil 2a, Springer, 1972
- [LaB73] Landolt-Börnstein: „Zahlenwerte und Funktionen“, 6. Auflage, Band III, Teil 7a, Springer, 1973
- [Lag83] M.G. Lagally, J.A. Martin, *Instrumentation for low-energy electron diffraction*, Rev. Sci. Instrum. 54 (1273 – 1288), 1983
- [Lak94] LAKE SHORE, User's Manual: Model 330 Autotuning Temperature Controller, 1994
- [Lan65] J.J. Lander, *Low-energy electron diffraction and surface chemistry*, Progr. Solid State Chem. 2 (26 – 116), 1965
- [Lan67] J.J. Lander, J. Morrison, *A LEED INVESTIGATION OF PHYSISORPTION*, Surf. Sci. 6 (1 – 32), 1967
- [Lan11] M. Langer, *Polarisations-Infrarotspektroskopie und Beugung langsamer Elektronen am System SF₆/NaCl*, Bachelor-Arbeit, Universität Magdeburg, 2011
- [Lan12] M. Langer, *Analyse der Beugung langsamer Elektronen am Physisorptionssystem SF₆/NaCl(100)*, Master-Arbeit, Universität Magdeburg, 2012
- [Li07] B. Li, A. Michaelides, M. Scheffler, *Density functional theory study of flat and stepped NaCl(001)*, Phys. Rev. B 76 (075401-1 – 075401-11), 2007

- [Li09] B. Li, *Density-Functional Theory and Quantum Chemistry Studies on dry and wet NaCl(001)*, Dissertation, TU Berlin, 2009
- [Lub93] A. Lubezky, Y. Kozirovski, M. Folman, *Induced IR Spectra of N₂ and O₂ Adsorbed on Evaporated Films of Ionic Crystals*, J. Phys. Chem. 97 (1050 – 1054), 1993
- [Mad19] E. Madelung, *Die atomistische Konstitution einer Kristalloberfläche*, Physikalische Zeitschrift XX (494 – 496), 1919
- [Mad03] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, 2003
- [Mad77] T.E. Madey, J.T. Yates Jr., *DESORPTION METHODS AS PROBES OF KINETICS AND BONDING AT SURFACES*, Surf. Sci. 63 (203 – 231), 1977
- [Mas74] B.F. Mason und B.R. Williams, *The scattering of helium atoms from adsorbed layers of molecules on a (001) surface of NaF*, Surf. Sci. 45 (141 – 162), 1974
- [Mei96] D. Meine, *Die Adsorption von CO₂ an der MgO(100)-Spaltfläche. Polarisations-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie und Beugung langsamer Elektronen*, Dissertation, Universität Hannover, 1996
- [Mey01] H. Meyer, P. Entel, J. Hafner, *Physisorption of water on salt surfaces*, Surf. Sci. 488 (177 – 192), 2001
- [Möl09] A. Möller, *Das System Kohlenstoffdioxid auf Natriumfluorid untersucht mittels Polarisations-Infrarotspektroskopie*, Studienarbeit, Universität Magdeburg, 2009
- [Möl12] A. Möller, *LEED-Untersuchungen zur Physisorption von Sauerstoff auf wohldefinierten NaCl(100)-Einkristallspaltflächen*, Diplomarbeit, Universität Magdeburg, 2011
- [Mor82] K. Morishige, S. Kittaka, T. Morimoto, *Two-dimensional condensation of water and alcohols on NaF*, Surf. Sci. 120 (223 – 238), 1982
- [Mor84] K. Morishige, S. Kittaka, T. Morimoto, *Adsorption isotherms of simple gases on sodium fluoride: significance of two-dimensional critical pressure*, Surf. Sci. 148 (401 – 410), 1984
- [Nac98] W. Nachtigall, *Bionik*, Springer, 1998
- [OES12] OES GmbH, Dr. Neumeyer Straße 240, D-91349 Egloffstein; Internetauftritt: <http://home.fonline.de/ff/>, Die Website wurde im Februar 2012 letztmalig abgerufen.

- [Oka01] T. Okazawa, S. Ohno, Y. Hoshino, T. Nishimura, Y. Kido, *Lattice dynamics of RbI(001) surface studied by high-resolution medium energy ion scattering and molecular dynamics simulation*, Nucl. Instr. And Meth. B 183 (108 – 115), 2001
- [Oka02] T. Okazawa, T. Nishimura, Y. Kido, *Surface structure and lattice dynamics of KI(001) studied by high-resolution ion scattering combined with molecular dynamics simulation*, Phys. Rev. B 66 (125402-1 – 125402-10), 2002
- [Omi95] Instruction manual SPECTALEED OPTICS and ELECTRON GUN, Version 3.0 vom Mai 1993, nachgedruckt 1995
- [Ono92] A. Onodera, S. Kawano, Y. Nakai, N. Achiwa, *Structural correspondence across the pressure-induced B1 → B2 transition in RbCl*, Physica B 108 & 109 (1992) 279 – 280
- [Par66] M.A. Parker, D.F. Eggers Jr., *Infrared Spectra of Carbon Dioxide Films at Nonnormal Incidence*, J. Chem. Phys. 45 (4354 – 4355), 1966
- [Par04] J.M. Park, J-H Cho, K.S. Kim, *Atomic structure and energetics of adsorbed water on the NaCl(001) surface*, Phys. Rev. B 69 (233403-1 – 233403-4), 2004
- [Pau60] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*, Cornell University Press, 1960
- [Pen74] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, 1974
- [Pen80] J.B. Pendry, *Reliability factors for LEED calculations*, J. Phys. C: Solid St. Phys. 13 (937 – 944), 1980
- [Pfn91] H. Pfnür, M. Lindroos, D. Menzel, *Investigations of adsorbates with low energy electron diffraction at very low energies (VLEED)*, Surf. Sci. 248 (1 – 10), 1991
- [Poo75] R.T. Poole, J.G. Jenkin J. Liesegang, R.C.G. Leckey, *Electronic band structure of the alkali halides. I. Experimental parameters*, Phys. Rev. B 11 (1975), Nr. 12, 5179–5189
- [Pow87] B.M. Powell, M.T. Dove, G.S. Pawley, L.S. Bartell, *Orientational ordering and the low temperature structure of SF₆*, Mol. Phys. 62 (1127 – 1141), 1987
- [Pre86] W. Press, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, 1986
- [Pru79] M. Prutton, J.A. Walker, M.R. Welton-Cook, R.C. Felton, *LEED STUDIES OF THE STRUCTURES OF THE (100) SURFACES OF DIVALENT METAL OXIDES*, Surf. Sci. 89 (95 – 101), 1979

- [Qua92] L.M. Quattrocci, G.E. Ewing, *Infrared spectroscopy of monolayer CH₄ on NaCl(100)*, J. Chem. Phys. 96 (4205 – 4214), 1992
- [Rad03] N. Radenovic, W. van Enkevort, P. Verwer, E. Vlieg, *Growth and characteristics of the {111} NaCl crystal surface grown from solution*, Surf. Sci. 523 (2003) 307 – 315
- [Rae62] A.U. MacRae, L.H. Germer, *THERMAL VIBRATIONS OF SURFACE ATOMS*, Phys. Rev. Lett. 8 (489/490), 1962
- [Rae64] E.G. McRae, C.W. Caldwell Jr., *Low-energy electron diffraction study of lithium fluoride (100) surface*, Surf. Sci. 2 (509 – 515), 1964
- [Rae67] E.G. McRae und C.W. Caldwell Jr., *Observation of multiple scattering resonance effects in low energy electron diffraction studies of LiF, NaF and graphite*, Surf. Sci. 7 (41 – 67), 1967
- [Ray82] G. Raynerd, G.J. Tatlock, J.A. Venables, *An Electron Diffraction Study of the Structures of Sulphur Hexafluoride below 94 K*, Acta Cryst. B 38 (1896 – 1900), 1982
- [Red98] B. Redlich, *Adsorption von CO₂, N₂O und D₂O an MgO(100)-Einkristallspaltflächen. Polarisations-Infrarotspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen, Spektren- und Struktur-berechnungen*. Dissertation, Universität Hannover, 1998
- [Red03] B. Redlich, L. van der Meer, H. Zacharias, G. Meijer, G. von Helden, *FEL induced dynamics of small molecules on surfaces: N₂O on NaCl(100)*, Nucl. Instr. & Meths. A (556 – 560), 2003
- [Ric87] H.H. Richardson, G.E. Ewing, *Infrared Spectrum of CO on NaCl(100)*, J. Phys. Chem. Lett. (5833 – 5835), 1987
- [Rie04] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 8. Auflage, de Gruyter, 2004
- [Rou89a] P.J. Rous, J.B. Pendry, *THE THEORY OF TENSOR LEED*, Surf. Sci. 219 (355 – 372), 1989
- [Rou89b] P.J. Rous, J.B. Pendry, *APPLICATIONS OF TENSOR LEED*, Surf. Sci. 219 (373 – 394), 1989
- [Saf93] S.A. Safron, J. Duan, G.G. Bishop, E.S. Gillman, J.G. Skofronick, *Investigation of Epitaxial Growth via High-Resolution Atom Scattering: KBr onto RbCl(100)*, J. Phys. Chem. (1749 – 1757), 1993

- [Sal79] P.R. Salvi, V. Schettino, *INFRARED AND RAMAN SPECTRA AND PHASE TRANSITION OF THE SF₆ CRYSTAL. ANHARMONIC INTERACTIONS AND TWO-PHONON INFRARED ABSORPTION*, J. Chem. Phys. 40 (413 - 424), 1979
- [Sch72] K. Schwarz, *Optimization of the Statistical Exchange Parameter α for the Free Atoms H through Nb*, Phys. Rev. B 5 (2466 – 2468), 1972
- [Sch91] J. Schimmelpfennig, S. Fölsch, M. Henzler, *LEED studies of the adsorption of CO₂ on thin epitaxial NaCl(100) films*, Surf. Sci. 250 (198 – 206), 1991
- [Sch92] O. Schönekas, *Potentielle Energie, Struktur und Normalschwingungen der Adsorbate CO₂-NaCl(100) und CH₄-NaCl(100). Infrarot-Spektroskopie am System Methan-Natriumchlorid*, Dissertation, Universität Hannover, 1992
- [Sch94a] J. Schimmelpfennig, *Untersuchung strukturbildender Mechanismen bei der Adsorption von Edelgasen und kleinen Molekülen auf NaCl*, Dissertation, Universität Hannover, 1994
- [Sch94b] H.-H. Schmidtke, *Quantenchemie*, VCH, 1994
- [Sch10] A. Schüller, *Quanten-Regenbogenstreuung bei axialer Oberflächen-Gitterführung schneller Atome*, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 2010
- [Ses63] K.S. Seshadri, R.N. Jones, *The shapes and intensities of infrared absorption bands – A review*, Spectrochimica Acta 19 (1013 – 1085), 1963
- [Sha76] R.D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst. A32 (751 – 767), 1977
- [Sir01] D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra, *Alkali halides: A Handbook of Physical Properties*, Springer, 2001
- [Sma97] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, 1997
- [Sol04] Informationsbroschüre zu Schwefelhexafluorid, herausgegeben von der Solvay GmbH, 2004
- [Som11] G.A. Somorjai, Y. Li, *Impact of surface chemistry*, PNAS 108 (917 – 924), 2011
- [Sys] PeakFit Version 4, Systet Software GmbH, Schimmelbuchstr. 25, Erkrath
- [Tab87] F.L. Tabares, E.P. Marsh, G.A. Bach, J.P. Cowin, *Laser photofragmentation and photodesorption of physisorbed CH₃Br on lithium fluoride*, J. Chem. Phys. 86 (738 – 744), 1987

- [Tak71] T. Takaishi, M. Mohri, *Adsorption of Krypton on Alkali Halide Crystals Part 1. – Theory*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I (801 – 813), 1971
- [Tak72] T. Takaishi, M. Mohri, *Adsorption of Krypton on Alkali Halide Crystals Part 2. – On NaCl, KCl, and RbCl*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I (1921 – 1934), 1972
- [Tas79] P.W. Tasker, *The stability of ionic crystal surfaces*, J. Phys. C 12 (4977 – 4984), 1979
- [Thi87] P.A. Thiel, T.E. Madey, *THE INTERACTION OF WATER WITH SOLID SURFACES: FUNDAMENTAL ASPECTS*, Surf. Sci. Rep. 7 (211 – 385), 1987
- [Tho09] P. Thomas, Y. Xia, D.A. Boyd, T.A. Hopkins, G.B. Hess, *Study of SF₆ adsorption on graphite using infrared spectroscopy*, J. Chem. Phys. 131 (124709-1 – 124709-2), 2009
- [Toe04] J.P. Toennies, F. Traeger, J. Vogt, H. Weiss, *Low-energy electron induced restructuring of water monolayers on NaCl(100)*, J. Chem. Phys. 120 (11347 – 11350), 2004
- [Tok68] H. Tokutaka, M. Prutton, *LEED observations of the (11) beam from the (100) surfaces of some NaCl-type crystals*, Surf. Sci. 11 (216 – 226), 1968
- [Tra01] F. Traeger, *Streuexperimente mit Wasserstoff- und Heliumstrahlen zur Untersuchung der Wechselwirkung von H₂, N₂ und C₂H₂ mit den (001)-Oberflächen von LiF, NaCl, KCl und MgO*, Dissertation, Universität Göttingen, 2001
- [Tra11] F. Traeger, M. Hadnadjev, J. Vogt, H. Weiss, *Structure of CO₂ Adsorbed on the KCl(100) Surface*, J. Phys. Chem. A 115, (6986 – 6996), 2011
- [Ück08] persönliche Mitteilung von Dr. Reinhard Ücker (Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung in Berlin) aus dem Jahr 2008
- [Var01] VARIAN, Handbuch zum Multi-Gauge Controller (Manual No. 6999 – 08 – 091), 2001
- [Ver91] B. Verkin (Ed.), *Handbook of Properties of Condensed Phases of Hydrogen and Oxygen*, Hemisphere Publ. Corp., 1991
- [Vog01a] J. Vogt, H. Weiss, *The structure of NaCl(100) and KCl(100) single crystal surfaces: a tensor low energy electron diffraction analysis*, Surf. Sci. 491 (155 – 168), 2001
- [Vog01b] J. Vogt, *Strukturuntersuchungen an reinen und adsorbatbedeckten NaCl-, KCl-, KBr- und LiF-Einkristalloberflächen mittels Beugung langsamer Elektronen und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie*, Dissertation, Universität Hannover, 2001

- [Vog02] J. Vogt, H. Weiss, *The structure of KBr(100) and LiF(100) single crystal surfaces: a tensor low energy electron diffraction analysis*, Surf. Sci. 501 (203 – 213), 2002
- [Vog03] J. Vogt, H. Weiss, *The monolayer structure of CO₂ adsorbed on the NaCl(100) single crystal surface: a tensor low-energy electron diffraction analysis*, J. Chem. Phys. 119 (1105), 2003
- [Vog04] J. Vogt, H. Weiss, *Physisorption of Small Molecules on Single Crystal Alkali Halide Surfaces: CO and N₂ Adsorbed on KCl(100)*, Z. Phys. Chem. 218 (973 – 995), 2004
- [Vog07] J. Vogt, *Tensor LEED study of the temperature dependent dynamics of the NaCl(100) single crystal surface*, Phys. Rev. B 75 (125423), 2007
- [Vog08] J. Vogt, *Ultradünne molekulare Filme auf Isolatoreinkristalloberflächen: Strukturelle und infrarotoptische Eigenschaften*, Habilitationsschrift, Universität Magdeburg, 2008
- [Vog12] J. Vogt, *The structure of N₂ adsorbed on the ruffled NaCl(100) surface – A combined LEED and DFT-D study*, J. Chem. Phys. 137 (174705-1 – 174705-8), 2012
- [Vos66] R. Voszka, I. Tarján, L. Berkes, J. Krajsovsky, *Über die Herstellung besonders reiner Alkalihalogenid-Kristalle*, Cryst. Res. Tech. vol. 1 (423 – 430), 1966
- [Wac91] Th. Wach, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1991
- [Wag11] W. Wagner, *New Equations for the Sublimation Pressure and Melting Pressure of H₂O Ice I_h*, J. Phys. Chem. Ref. Data 40 (043103-1 – 043103-11), 2011
- [Was93] B. Wassermann, *Clusterd water adsorption on the NaCl(100) surface*, J. Chem. Phys. 98 (10049 – 10060), 1993
- [Wed70] G. Wedler, *Adsorption*, Verlag Chemie, 1970
- [Wed87] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH, 1987
- [Wei71] P.S.P. Wei, *Electron impact study of insulator surfaces : LiF and NaF*, Surf. Sci. 24 (219 – 228), 1971
- [Wei79] C. Weißmantel, C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1979
- [Wei95] H. Weiß, *Untersuchungen zur Struktur und Dynamik molekularer Adsorbate an definierten Isolator-Einkristalloberflächen*, Habilitationsschrift, Universität Hannover, 1995

- [Wet85] F.W. de Wette, W. Kress, U. Schröder, *Relaxation of the rocksalt (001) surface: Alkali halides, MgO, and PbS*, Phys. Rev. B 32 (4143 – 4157), 1985
- [Wet96] D. Wetter, *Zur Adsorption von Wasser, Methan und Ammoniak an der im Ultrahochvakuum erzeugten MgO(100)-Oberfläche. Polarisations-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie und Beugung langsamer Elektronen*, Dissertation, Universität Hannover, 1996
- [Wiz79] J.L. Wiza, *MICROCHANNEL PLATE DETECTORS*, Nucl. Instr. and Meth. 162 (587 – 601), 1979
- [Woo64] E.A. Wood, *Vocabulary of Surface Crystallography*, J. Appl. Phys. 35 (1306 – 1312), 1964
- [Yam64] H. Yamada, W.B. Person, *Absolute Infrared Intensities of the Fundamental Absorption Bands in Solid CO₂ and N₂O*, J. Chem. Phys 41 (2478 – 2487), 1964
- [Yam98] T. Yamada, K. Miura, *Water adsorption on electron irradiated NaF(001) surface*, App. Surf. Sci. 130 – 132 (598 – 601), 1998
- [Yan90] M.H. Yang, C.P. Flynn, *Growth of alkali halides by molecular-beam epitaxy*, Phys. Rev. B 41 (8500 – 8513), 1990
- [Yao68] Y.-F. Yao, *Adsorption of Polar Molecules on Alkali-Fluorides*, J. Colloid Interf. Sci. 28 (376 – 385), 1968

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
DFT	Dichtefunktional-Theorie
ESD	Elektronenstimulierte Desorption
ESDIAD	ESD Ion Angular Distributions
FTIRS	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
kfz	kubisch-flächenzentriert
LEED	Low-energy Electron Diffraction
MBE	Molecular-beam Epitaxy
MCP	Microchannel Plate
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride
MEIS	Medium Energy Ion Scattering
PES	Potential Energy Surface
SFM	Scanning Force Microscopy
SPA-LEED	Spot Profile Analysis LEED
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
XAES	X-ray induced AES
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Anhang 1 Einiges über Verbindungen mit Natriumchlorid-Struktur

Unter den binären kristallinen Verbindungen ist die NaCl- oder Halit-Struktur die am häufigsten anzutreffende, insgesamt kristallisieren über 200 Verbindungen mit zum Teil sehr unterschiedlichen Eigenschaften in diesem Strukturtyp [Sma97, S. 30]. Darunter befinden sich Isolatoren mit überwiegendem ionischen Bindungsanteil, halbleitende Materialien mit überwiegendem kovalenten Bindungsanteil als auch Leiter. In der folgenden Aufzählung wurden mit Hilfe unterschiedlicher Lehrwerke [Ash01; Kle98; Mad03; Sma97; Wei79] möglichst viele Verbindungen mit NaCl-Struktur zusammengestellt, um einen Eindruck von der Vielfalt der Stoffe zu geben.³⁶

Isolatoren	Alkalihydride	LiH, NaH, KH, RbH, CsH
	Alkalihalogenide	LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI, CsF
	Silber(I)-Halogenide	AgF, AgCl, AgBr
	Erdalkalichalkogenide	MgO, CaO, SrO, BaO, MgS, MgSe
	weitere Oxide	<i>MnO</i> , FeO, CoO, NiO
	weitere Sulfide	LaS, <i>MnS</i> , US
	weitere Selenide	SmSe, BiSe, PbSe
	Karbide	ZrC, TiC, VC, NbC, TaC
	Nitride	ZrN, TiN, VN, NbN, CrN
	Arsenide	LaAs, NdAs, ThAs, SnAs, ErAs
	weitere Verbindungen	PrBi
Halbleiter	Erdalkalichalkogenide	BaS, BaSe, BaTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe
	weitere Chalkogenide	PbS, PbSe, PbTe, SnTe

³⁶ Die kursiv geschriebenen Mangan-Verbindungen treten unter Normbedingungen nicht ausschließlich im NaCl-Gitter auf.

	Oxide	CdO
Leiter	Oxide	TiO, VO

58 der 74 Stoffe aus der Übersicht sind in Tab. A1.1 nach größer werdender Gitterkonstante geordnet. Weiter sind dort für viele Verbindungen die Bandlücke und der ionische Anteil an der Gesamtbindung nach PAULING³⁷ angegeben.

Tab. A1.1 Einige Eigenschaften von Stoffen mit NaCl-Struktur geordnet nach der Gitterkonstanten.

Stoff	Gitterkonstante/Å [Wei79]	Bandlücke/eV	ionischer Bindungsanteil nach PAULING/ %
LiF	4,025	13,6 [Poo75]	89
VO	4,108	-	59
VN	4,137	-	39
CrN	4,15	-	39
VC	4,158	-	18
NiO	4,177	4,3 [Ani90]	12
MgO	4,211	7,7 [Hen96]	73
TiN	4,244	-	43
TiO	4,244	-	63
CoO	4,259	3 [Ani90]	51
TiC	4,329	-	22
FeO	4,341	2,5 [Ani90]	51
NbC	4,409	-	18
NbN	4,419	-	39
<i>MnO</i>	4,444	3,6 [Ani90]	63
TaC	4,454	-	22
NaF	4,629	11,7 [Poo75]	91
ZrC	4,696	-	26
CdO	4,698	0,8 – 2,3 [Mad03]	56
CaO	4,807	6,9 [Hen96]	79
AgF	4,93		67
LiCl	5,140	9,4 [Poo75]	63
SrO	5,156	5,3 [Hen96]	79
MgS	5,200	4,5 [Mad03]	34
KF	5,351	10,9 [Poo75]	92
<i>MnSe</i>	5,459	2,5 [Mad03]	18
MgSe	5,462	4,1 [Mad03]	30
LiBr	5,501	7,6 [Poo75]	56
BaO	5,534	4,4 [Hen96]	82
AgCl	5,558	3,3 [Mad03]	26
<i>MnS</i>	5,611	2,8 [Mad03]	22
NaCl	5,639	8,6 [Poo75]	67

³⁷ PAULING gab eine Formel zur Berechnung des ionischen Anteils Q_{ij} einer chemischen Bindung zweier Atome/Ionen i und j basierend auf deren Elektronegativitäten χ an [Pau60, S. 98]: $Q_{ij} = 1 - \exp\{-2,5 \cdot (\chi_i - \chi_j)^2\}$.

Tab. A1.1 Fortsetzung.

Stoff	Gitterkonstante/Å [Wei79]	Bandlücke/eV	ionogener Bindungsanteil nach PAULING ³² / %
RbF	5,651	10,4 [Poo75]	92
CaS	5,69	-	43
SnAs	5,692	-	1
AgBr	5,78	2,7 [Mad03]	18
SrS	5,882	-	43
PbS	5,935	0,4 [Wei79]	12
NaBr	5,973	7,7 [Poo75]	59
CaSe	5,992	-	39
LiI	6,012	-	43
CsF	6,020	10,0 [Poo75]	93
SrSe	6,022	-	39
PbSe	6,152	0,3 [Mad03]	9
KCl	6,283	8,5 [Poo75]	70
SnTe	6,298	0,4 [Mad03]	2
PbTe	6,353	0,3 [Wei79]	2
CaTe	6,358	-	26
BaS	6,363	-	47
NaI	6,433	-	47
SrTe	6,483	-	26
RbCl	6,553	8,2 [Poo75]	70
KBr	6,599	7,8 [Poo75]	63
BaSe	6,633	-	43
RbBr	6,868	7,7 [Poo75]	63
BaTe	7,000	-	30
KI	7,066	6,2 [Poo75]	51
RbI	7,341	6,1 [Poo75]	51

Die Gitterkonstanten überstreichen nahezu kontinuierlich einen Bereich von 4 bis ca. 7,3 Å. Interessant ist die vergleichende Betrachtung des ionischen Anteils der Bindungsenergie mit der Bandlücke. Der Zusammenhang ist in Abb. A1.1 aufgetragen. Tendenziell lässt sich eine direkte Proportionalität beider Größen erkennen. Je größer der ionische Bindungsanteil einer Verbindung ist, desto besser isoliert er, d. h. desto größer ist die Bandlücke. So liegt der ionische Bindungsanteil für alle Alkalihalogenide über 50%. Entsprechend groß sind die Bandlücken. Der lineare Zusammenhang ist jedoch grob, etliche Verbindungen zeigen ein abweichendes Verhalten. Nur der Mott-Isolator NiO hat dabei mit 4,3 eV eine größere Bandlücke als man nach seinem ionischen Bindungsanteil von 30% vermuten könnte. Er reißt nach oben aus, alle weiteren Abweichungen sind nach unten. Es ist auffällig, dass von den zwölf Verbindungen, die hier als von der Proportionalität abweichend eingeschätzt werden, neun Oxide sind. Die übrigen drei Verbindungen BaS, BaSe und AgF stellen Sonderfälle dar. Des Weiteren kann für die Alkalihalogenide (als auch die Erdalkalioxide) festgestellt werden, dass der ionische Bindungsanteil sowie die Bandlücke stärker vom Anion als vom Kation bestimmt werden.

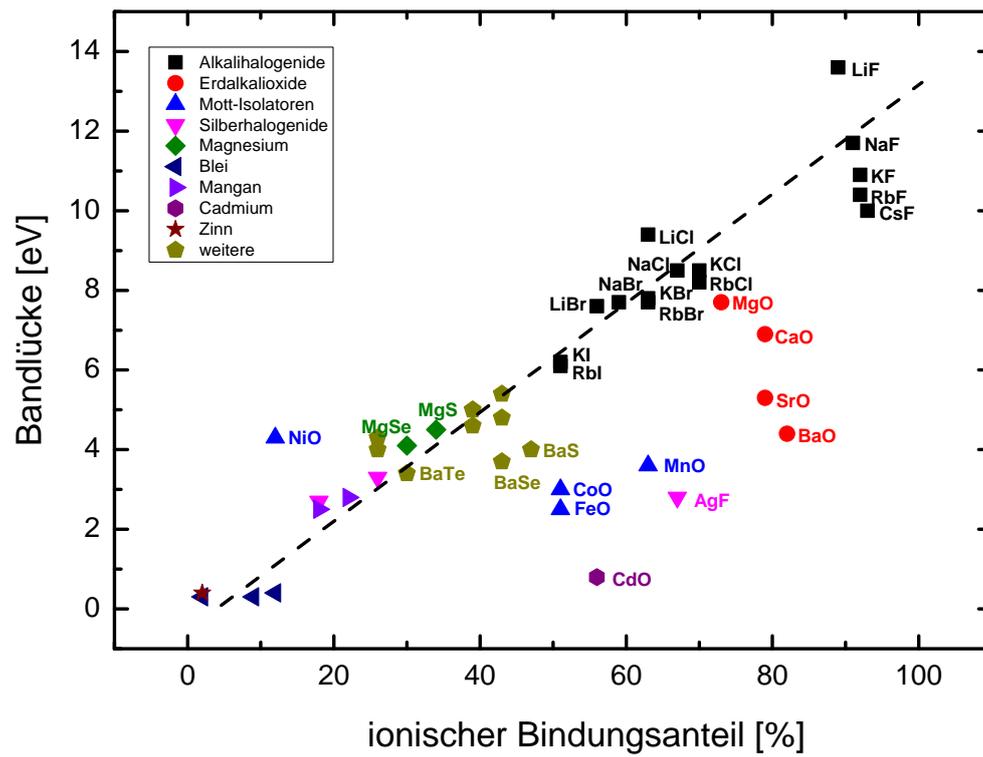


Abb. A1.1 Auftragung der Bandlücke gegen den ionischen Anteil der Bindungsenergie.

Anhang 2 Interpolationsformeln für die Volumengitterkonstanten von NaF, NaCl und RbCl

Abb. A2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Volumengitterkonstanten von NaF, NaCl und RbCl, die im LANDOLT-BÖRNSTEIN gegeben ist [LaB73]. Dargestellt sind hier einmal die absoluten als auch die auf den jeweiligen Volumenwert bei $T = 0$ K normierten Werte. In letzterer Darstellung wird besonders deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit bei NaF am geringsten ausgeprägt ist.

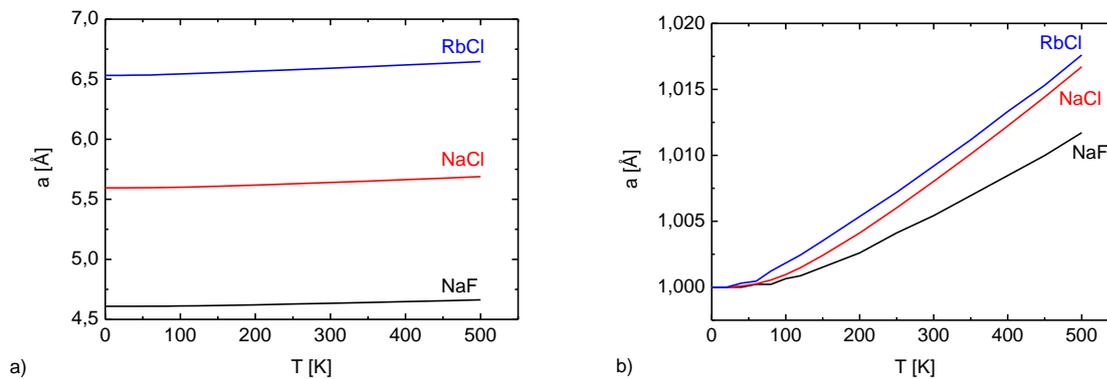


Abb. A2 Temperaturabhängigkeit der Volumengitterkonstanten a von NaF, NaCl und RbCl: a) Absolutvergleich, b) Normierung der Kurven auf den jeweiligen Volumenwert bei $T = 0$ K.

Mit Hilfe der gegebenen Werte wurden analytische Ausdrücke für die Temperaturabhängigkeit der Volumengitterkonstante $a(T)$ der Alkalihalogenide interpoliert. Als Fitfunktionen wurden Polynome dritten Grades gewählt:

$$a(T) = A \cdot T^3 + B \cdot T^2 + C \cdot T + D \quad (\text{A2.1})$$

Die in der Anpassung ermittelten Koeffizienten sind in Tab. A2.1 zusammengestellt. Mit diesen Polynomen wurden dann die Volumengitterkonstanten für diejenigen Temperaturen interpoliert, die in [LaB73] nicht aufgeführt sind. Sie werden als Eingabe innerhalb der LEED-I(V)-Analysen benötigt.

Tab. A2.1 Koeffizienten der $a(T)$ -Polynome dritten Grades für NaF, NaCl und RbCl.

	NaF	NaCl	RbCl
$A/10^{-10}$	-3,498	-5,947	-4,829
$B/10^{-7}$	3,983	6,567	5,166
$C/10^{-5}$	0,417	0,72	9,436
D	4,609	5,594	6,53

Anhang 3 Rechenprogramme und Rechnungen im Zusammenhang mit einer LEED-I(V)-Analyse

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit für die I(V)-Analysen genutzten Programme SATLEED und TENSERLEED benötigen als Eingabe die Streuphasen der im jeweiligen Adsorbat vertretenen Stoffe. Zur Erzeugung der Streuphasen wurde das so genannte PHASE SHIFT PACKAGE von BARBIERI und VAN HOVE verwendet [Bar]. Die Rechenschritte dieses Programmpakets sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Anschließend wird in Ergänzung zu Abschnitt 3.2.1 ein Abriss von SATLEED und TENSERLEED einschließlich der Bestimmung der Fehlerbalken gegeben.

Phase shift package

Das Paket berechnet die Streuphasen in vier Arbeitsschritten, die von 0 bis 3 durchnummeriert sind. Eine ausführliche Erläuterung der notwendigen Eingabedateien findet sich auch in der Diplomarbeit von HÄRTEL [Här07]. Im ersten Arbeitsschritt (Programm phsh0 = „phase shift 0“) werden aus Angaben zu den n beteiligten Atomspezies n Sätze von elektronischen Ladungsdichten $\rho(\mathbf{r})$ berechnet. Aus den Ladungsdichten und Strukturinformationen wird im nächsten Schritt mit phsh1 das Potenzial des Substrats und gegebenenfalls auch des Adsorptivs berechnet. Es setzt sich aus einem elektrostatischen und einem Austauschanteil zusammen. Für den Austauschanteil wird die Slater-Näherung angesetzt

$$V_{ex}(\mathbf{r}) = -3\alpha^3 \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{8\pi}} \quad (\text{A3.1})$$

in der neben der elektronischen Dichte auch ein Austauschparameter α auftaucht. Er wurde jeweils einer Arbeit von SCHWARZ entnommen [Sch72]. Als Potenzialmodell findet das in Abb. A3.1 dargestellte muffin-tin-Modell Anwendung. Bis zu einem bestimmten Abstand r_i vom Atomkern (muffin-tin-Radius) wird ein radialsymmetrisches und außerhalb der so definierten Kugel ein konstantes Potenzial angenommen:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \text{kugelsymmetrisch} & \text{für } r < r_i \\ \text{const.} & \text{für } r \geq r_i \end{cases} \quad (\text{A3.2})$$

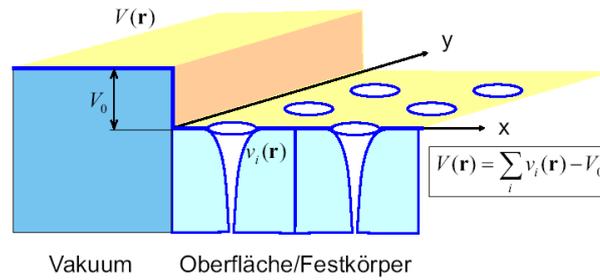


Abb. A3.1 Veranschaulichung des muffin-tin-Potenzialmodells. Notwendige Erläuterungen finden sich im Text.

Ergebnis der Rechnung sind aufgelistete muffin-tin-Potenziale in der Datei `mufftin.d`. Aus ihnen werden in Schritt 3 mit `phsh2rel` relativistische Streuphasen in Abhängigkeit von der Energie berechnet. Dabei kann es vorkommen, dass Unstetigkeiten im Streuphasenverlauf auftreten. Diese werden im letzten Arbeitsschritt durch die Anwendung von `phsh3` beseitigt. Somit liegen die Streuphasen vor, die als Eingabe für die I(V)-Analysen benötigt werden. Sie sind für die vier interessierenden Spezies Na, Rb, F und Cl in Abb. A3.2 dargestellt. Die Streuphasen der isoelektronischen Ionen Na^+ und F^- sind identisch. Bei den dargestellten Streuphasen handelt es sich um atomare Streuphasen. In den LEED-Programmen kann jeweils über einen zu setzenden Parameter l_{max} entschieden werden, bis zu welchem l -Wert die Streuphasen Eingang in die Rechnungen finden sollen.

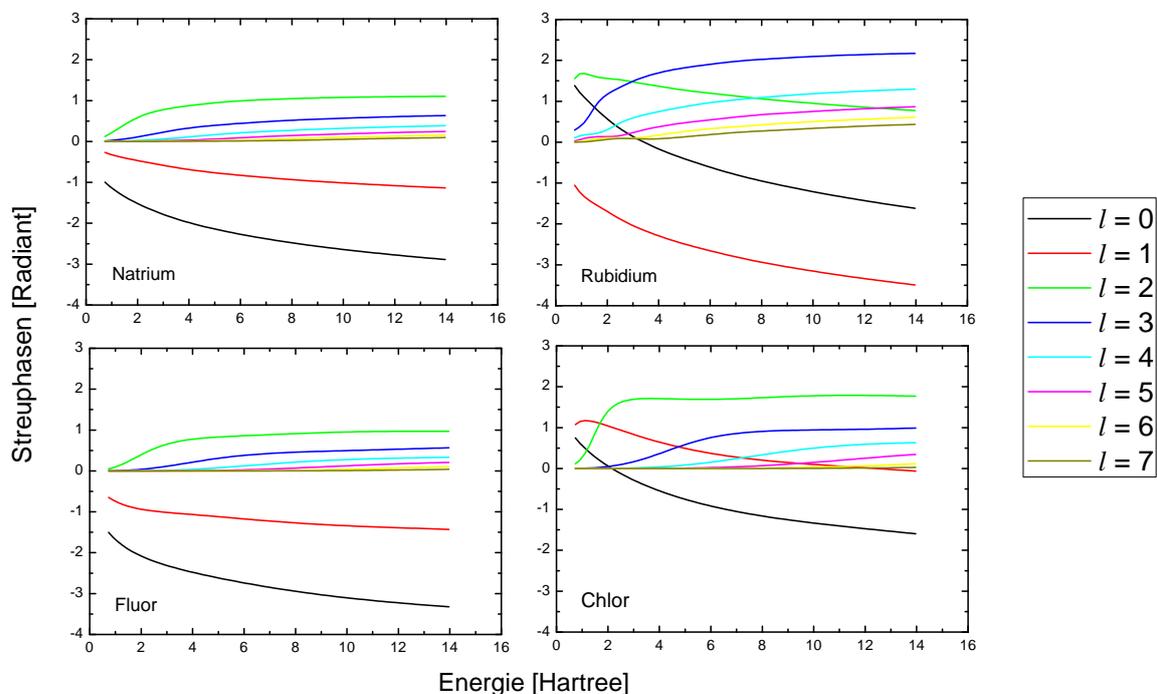


Abb. A3.2 Atomare Streuphasen von Natrium, Rubidium, Fluor und Chlor bis zur Drehimpulsquantenzahl $l = 7$ (1 Hartree = 27,21 eV).

Das konstante Potenzial im Kristall wird als inneres Potenzial bezeichnet und häufig als Summe eines Realteils und eines Imaginärteils geschrieben:

$$V_0 = V_{0r} + V_{0i} \quad (\text{A3.3})$$

In Abb. A3.1 ist der Realteil eingezeichnet. Er besitzt einen negativen Wert und trägt somit der Tatsache Rechnung, dass sich die kinetische Energie von in den Kristall eindringenden Elektronen erhöht. Sein Betrag wird innerhalb der $I(V)$ -Analyse optimiert. Der Imaginärteil des inneren Potenzials modelliert die Dämpfung von Elektronenwellen im Kristall.

Beide Programme, die für die eigentliche LEED- $I(V)$ -Analyse angewendet werden, realisieren die Tensor-LEED-Näherung [Rou89a], wenden für die einzelnen Rechenschritte jedoch unterschiedliche mathematische Verfahren an.

SATLEED-Programm von BARBIERI und VAN HOVE

Mit dem symmetrized automated tensor LEED-Programm (SATLEED) von BARBIERI und VAN HOVE [Bar95] wird die eigentliche $I(V)$ -Analyse in zwei Schritten durchgeführt. Das Programm `tlead1` führt die dynamische Berechnung der LEED-Intensitäten für die Referenzstruktur mittels der Renormalized-Forward-Scattering-Methode (RFS-Methode) nach PENDRY durch [Pen74, S. 168ff.] und berechnet den Tensor, der in der Datei `short.t` dokumentiert wird. `tlead2` greift auf diesen Tensor zu und ermittelt für kleine Verrückungen der Referenzstruktur die zugehörige LEED-Intensitäten. Das Programm wendet außerdem einen Algorithmus an, welcher nach der Struktur mit minimalem R-Faktor sucht. Es besteht die Möglichkeit, zwischen zehn verschiedenen R-Faktoren und drei Suchalgorithmen zu wählen. In der vorliegenden Arbeit fanden ausschließlich der Pendry-R-Faktor R_P [Pen80] und der Powell-Direction-Set-Algorithmus Anwendung [Pre86].

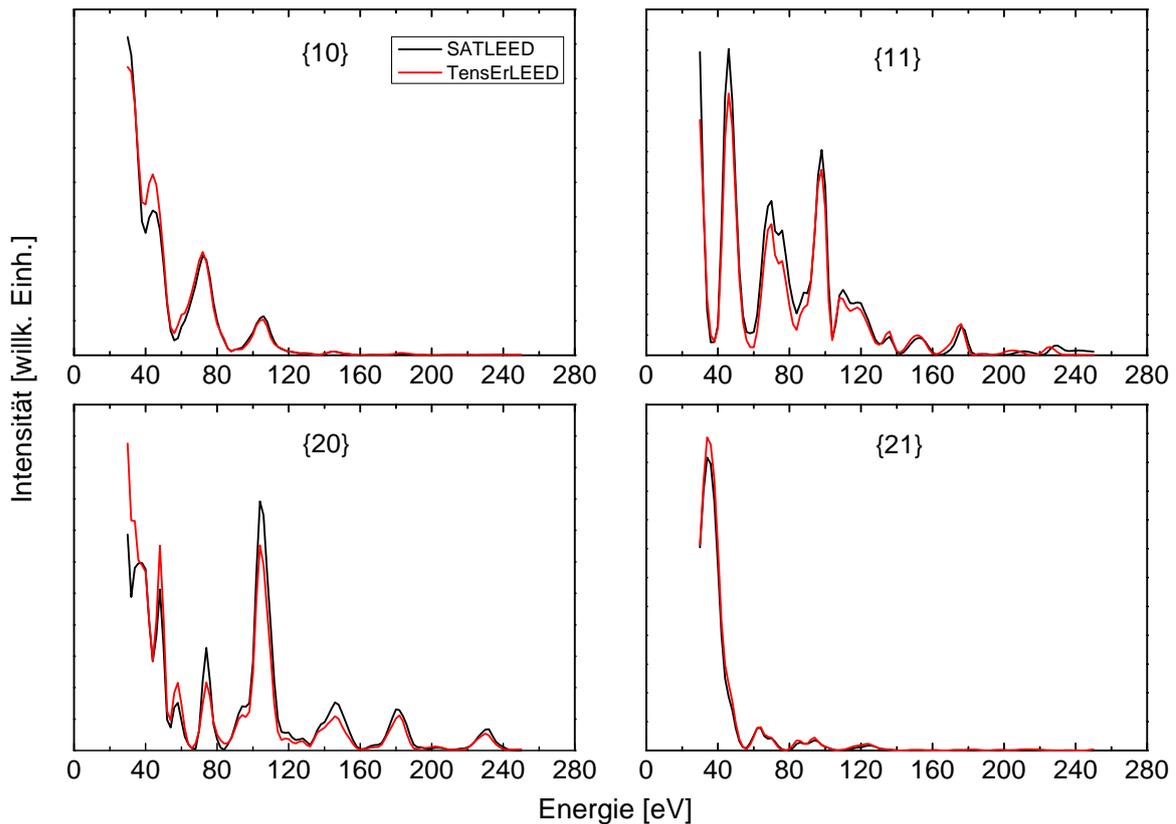


Abb. A3.3 Mit SATLEED (schwarz) und TENSERLEED (rot) berechnete I(V)-Kurven für eine unrelaxierte Rubidiumiodid(100)-Oberfläche. Die Renormalized-Forward-Scattering-Methode von SATLEED und die layer-doubling-Methode, die in TENSERLEED implementiert ist, liefern quasi identische Resultate. Die Abbildung ist einer Arbeit von HÄRTEL entnommen [Här07].

TensErLEED-Programm

Mit dem Erlangen-Tensor-LEED-Programm, kurz TENSERLEED, von BLUM und HEINZ [Blu01] können wesentliche Anpassungen feingliedriger behandelt werden als mit SATLEED. Zusätzlich zur Positionsvariation der Oberflächenteilchen können auch die Schwingungsamplituden lagenspezifisch angepasst („thermisches Tensor-LEED“) und verschiedene chemische Oberflächenszusammensetzungen („chemisches Tensor-LEED“) – wie es z. B. zur Behandlung von Legierungen notwendig ist – modelliert werden. Das Programm errechnet die LEED-Intensitäten nach der ebenfalls auf PENDRY zurückgehenden Layer-Doubling-Methode [Pen74, S. 141ff.]. Abb. A3.3 veranschaulicht, dass die auf diese Weise erhaltenen Intensitäten quasi identisch mit denen sind, die mittels RFS-Methode in SATLEED berechnet werden.

Zum Auffinden der Bestfit-Struktur bedient sich das Programm eines von KOTTCKE und HEINZ vorgeschlagenen Algorithmus [Kot97], der das Problem des Auffindens eines nur lokalen Minimums weitgehend ausschließt. Aus dem vorher festzulegenden Parameterraum, innerhalb dessen die Optimierung stattfinden soll, werden mehrere Startstrukturen zufällig ausgewählt und dann iterativ parallel optimiert. Jede Iteration (engl. *generation*) liefert einen neuen Satz von Strukturen. KOTTCKE und HEINZ konnten zeigen, dass das globale Minimum

als verlässlich aufgefunden gelten kann, wenn 20% der Startstrukturen im selben optimierten Parametersatz enden.

Fehlerbalken der Tensor-LEED-Ergebnisse

Ein weiterer wichtiger Beitrag von PENDRY zur praktischen Durchführung einer LEED-I(V)-Analyse war die Entwicklung eines Algorithmus zur Berechnung der Unsicherheit σ_p eines ermittelten Parameters. Zur Bestimmung dieser Unsicherheit wird jeder ermittelte Parameter innerhalb eines bestimmten Bereiches aus seiner optimalen Position mit dem zugehörigen optimalen R-Faktor R_0 verrückt und zu jeder Verrückung der R-Faktor berechnet. Eine Auftragung von R über den Verrückungen liefert einen charakteristischen Kurvenverlauf mit einer Krümmung ε . PENDRY zeigte [Pen80], dass die Unsicherheit dann durch den Ausdruck

$$\sigma_p^2 = \frac{\varepsilon \cdot R_0}{\sqrt{\frac{\Delta E}{32 |V_{0i}|}}} \quad (\text{A3.3})$$

berechnet werden kann. ΔE ist die Summe der Energiebereiche aller in die I(V)-Analyse einbezogenen Reflexe bzw. Reflexordnungen, V_{0i} der Imaginärteil des inneren Potentials.

Der Pendry-R-Faktor „bei der Arbeit“

Um eine Vorstellung davon zu geben, wie konkrete numerische Werte des Pendry-R-Faktors einzuordnen sind, soll der Sachverhalt an einem Beispiel erläutert werden. Abb. A3.4 a) zeigt künstliche generierte I(V)-Kurven mit perfekt sinusförmigem Verlauf. Die schwarze Referenzkurve wird durch die Gleichung

$$I(E) = 10000 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{20 \text{ eV}} E - \frac{\pi}{2}\right) + 10000 \quad (\text{A3.4})$$

beschrieben. Für sie gilt $I(50 \text{ eV}) = 0$ bei einer Periodizität p von 40 eV. Die übrigen drei roten Kurven besitzen einen äquivalenten Kurvenverlauf, der jedoch gegenüber der Referenzkurve um 2, 10 bzw. 20 eV entlang positiver Abszissenrichtung verschoben ist. Bei letzterer Kurve bedeutet das eine Verschiebung um genau eine halbe Phase.

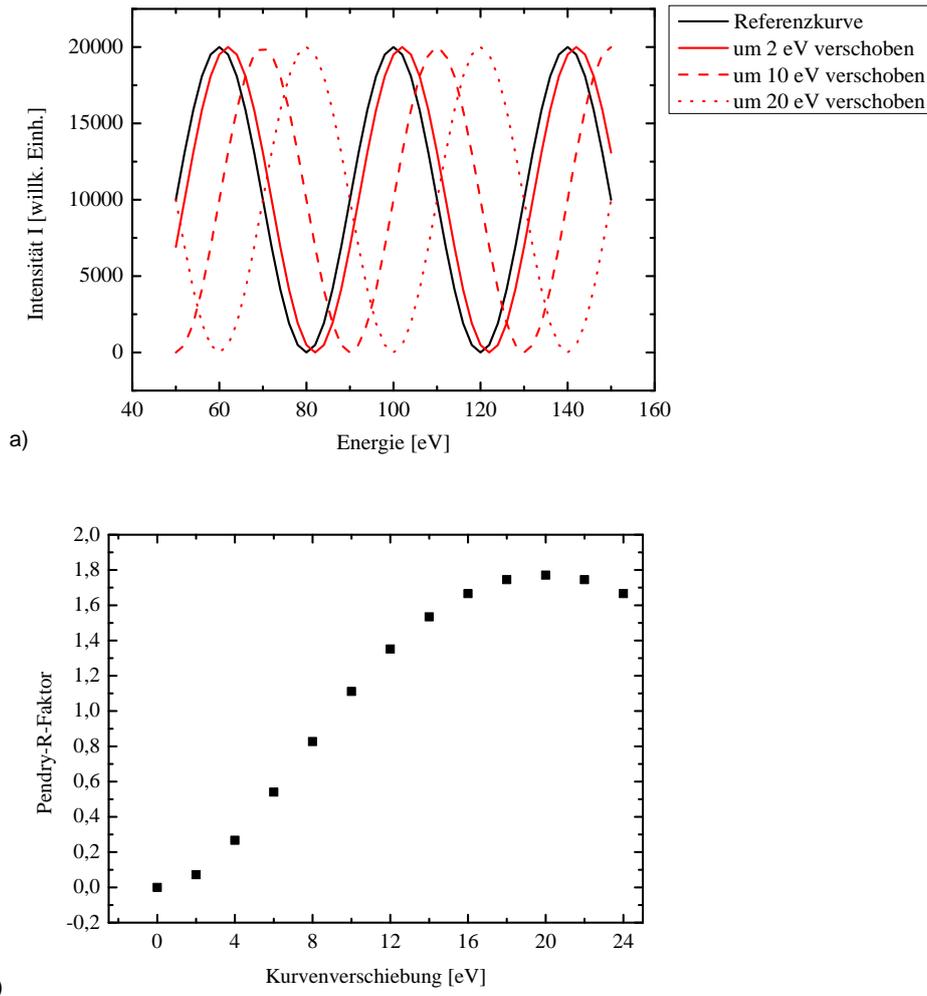


Abb. A3.4 a) Künstliche generierte $I(V)$ -Kurven mit perfekt sinusförmigem Verlauf (Periodizität $p = 40$ eV) und unterschiedlichen Phasen, b) R-Faktoren für den in a) skizzierten Sachverhalt.

Berechnet man jetzt die Pendry-R-Faktoren der verschobenen Kurven jeweils zur Referenzkurve, so ergibt sich das in Abb. A3.4 b) dargestellte Bild.³⁸ Hier wurden nicht nur die drei in Abb. A3.4 a) stellvertretend eingezeichneten Kurven berücksichtigt, sondern alle Verschiebungen beginnend bei $\Delta E = 0$ bis $\Delta E = 24$ eV, anwachsend in 2 eV-Schritten. Die $R_p(\Delta E)$ -Kurve scheint sinusähnlich zu sein. Der maximale Funktionswert beträgt $R_p(\Delta E = 20 \text{ eV}) = 1,771$. Tatsächlich ergibt ein Anpassen des Graphen mit einer Sinusfunktion ein qualitativ sehr gutes Ergebnis ($R = 0,998$) beschrieben durch die Funktionsgleichung

$$R_p(\Delta E) = 0,8855 \cdot \sin\left(\pi \frac{\Delta E - 8,245}{20,829}\right) + 0,844 \quad (\text{A3.5})$$

Vergleicht man den Referenzsinus hingegen mit einer beliebigen konstanten Funktion $I(E) = \text{const.}$ (mit Ausnahme $\text{const.} = 0$) erhält man einen R_p -Wert von exakt eins. Bei einer

³⁸ Das hierzu verwendete Programm wurde von VOGT geschrieben. Es wurde auch für die vergleichenden Rechnungen in Unterkapitel 4.3 angewendet.

beliebigen linearen Funktion ($I = m \cdot E + n$) ergibt sich ein minimal von eins abweichender Wert.

Jetzt soll auf den Einfluss unterschiedlicher Peakintensitäten bei gleicher Peaklage eingegangen werden. Abb. A3.5 a) zeigt ebenfalls künstliche I(V)-Kurven. Die schwarze Kurve ist wieder die Sinuskurve nach Gl. (A3.4). Die übrigen Kurvenzüge befolgen ebenfalls diese Gleichung jedoch mit dem Unterschied, dass sie andere Amplituden als 10 000 aufweisen (siehe Legende der Abbildung). Vergleicht man diese Kurven jeweils mit der Referenzkurve, so ergeben sich die R_P -Faktoren aus Abb. A3.5 b). Es ist zu erkennen, dass der R_P -Faktor auf geringe Intensitätsabweichungen (Differenzen von Peakhöhen) relativ unempfindlich ist. Die oben besprochenen Phasenverschiebungen wiegen weit schwerer. Trotzdem bewirken aber starke Intensitätsunterschiede eine Verschlechterung des R-Faktors. Beim Vergleich experimenteller I(V)-Kurven mit zugehörigen theoretischen Best-Fit-Kurven wird in der Regel eine Kombination der beiden eben besprochenen Fälle vorliegen, d. h. eine gewisse Peakverschiebung gegeneinander gepaart mit Intensitätsdifferenzen zwischen den Peaks. Verschiebt man z. B. eine perfekte Sinuskurve mit der Amplitude 7 000 gegenüber der Referenzkurve um 2 eV entlang positiver Abszissenrichtung, so wird ein R_P -Wert von 0,101 errechnet.

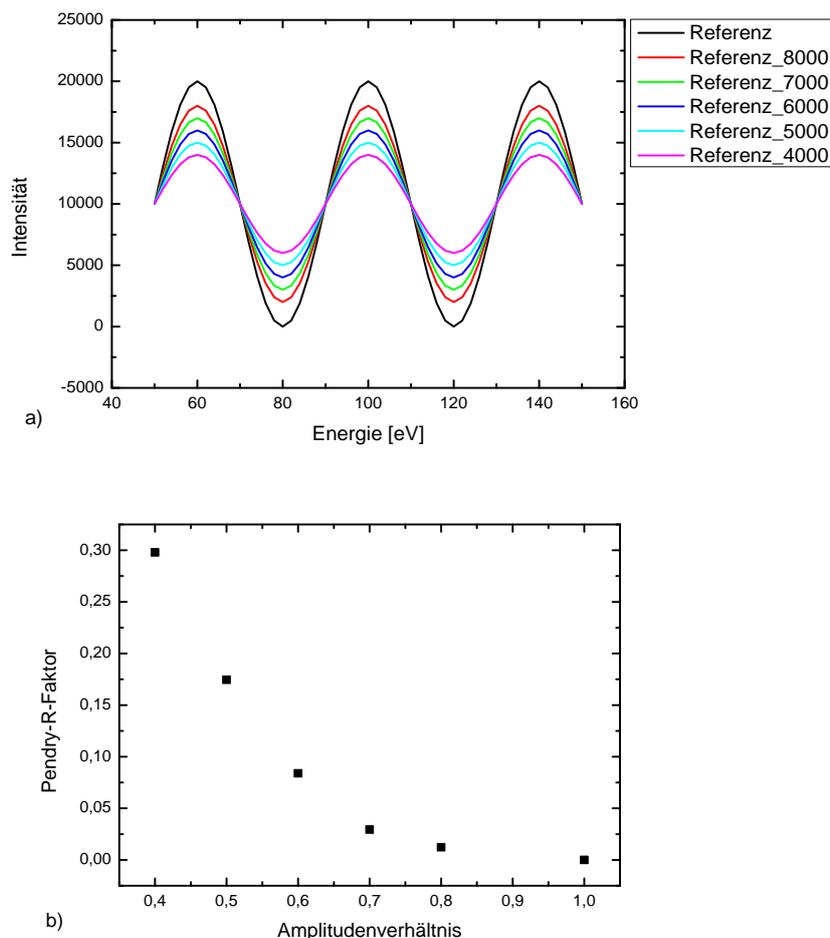


Abb. A3.5 a) Künstliche generierte I(V)-Kurven mit perfekt sinusförmigem Verlauf ($p = 40$ eV) und unterschiedlichen Amplituden, b) errechnete Pendry-R-Faktoren für die einzelnen Amplitudenverhältnisse.

Anhang 4 Daten zu den erarbeiteten Phasendiagrammen

In den nachfolgenden Tabellen werden die konkreten Phasenraumpunkte angegeben, die während der Erarbeitung der einzelnen Phasendiagramme gemessen worden sind.

Tab. A4.1 Zu den Phasengrenzlinien des Adsorbats NaF(100)-CO₂ gehörige Messpunkte. – Man siehe dazu auch die Abb. 5.4.

reine Oberfläche → Submonolage		Submonolage → Multischichten	
<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]	<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]
100	7E-9	67	7E-9
		73	7E-8
		76	3,6E-7
		82	3E-6

Tab. A4.2 Zu den Phasengrenzlinien des Adsorbats RbCl(100)-CO₂ gehörige Messpunkte. – Man siehe dazu auch die Abb. 5.9.

reine Oberfläche → Submonolage		Submonolage → Monolage		Monolage → Multischichten	
<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]	<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]	<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]
82	5E-10	71	5E-10	65	3,6E-9
86	3,6E-9	76	3E-9	68	2E-8
88	1E-8	80	1,4E-8	71	7E-8
95	1,4E-7			76	5E-7
				80	3E-6

Tab. A4.3 Zu den Phasengrenzlinien des Adsorbats NaCl(100)-CO₂ gehörige Messpunkte. – Man siehe dazu auch die Abb. 6.1 b).

Gittergas → reine Oberfläche		Monolage → Gittergas		Monolage → Multischichten	
<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]	<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]	<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]
92	7E-9	88	7E-9	68	3,6E-9
100	3,6E-8	92	3,6E-8	70	7E-9
				76	7E-8
				80	3,6E-7

Tab. A4.4 Zur Phasengrenzlinie des Adsorbats NaCl(100)-SF₆ gehörige Messpunkte. – Man siehe dazu auch die Abb. 6.18.

reine Oberfläche → Multischichten		Reine Oberfläche → Multischichten (Fortsetzg.)	
<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]	<i>T</i> [K]	<i>p</i> [mbar]
30	2,2E-9	70	2,2E-8
40	9E-10	75	9E-8
50	4E-10	82	4,3E-6
64	2,2E-9		

Anhang 5 Übersicht der Videosequenzen auf der beigefügten DVD

Die Beugung langsamer Elektronen (LEED) war eine der beiden Hauptmessmethoden in der vorgelegten Arbeit. Zur Beantwortung unterschiedlicher Fragestellungen im Hinblick auf die untersuchten Systeme wurden zahlreiche I(V)-Messreihen aufgenommen. Einige Bilder daraus sind an den entsprechenden Stellen in der Arbeit wiedergegeben. Der Leser soll jedoch die Möglichkeit erhalten, bei Bedarf zumindest einige in der Arbeit erwähnte Messreihen komplett anzusehen. Aus diesem Grund wurden einige I(V)-Bilderserien zu Videosequenzen zusammengefügt und der Arbeit auf einer DVD beigelegt. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht der aufgespielten Messreihen. Zwei davon wurden nachträglich für Darstellungszwecke mit einem Bildbearbeitungsprogramm eingefärbt, um einen Eindruck vom eigentlichen Aussehen der Beugungsbilder zu geben, die mit der MCP-LEED-Apparatur erhalten werden. Die experimentellen Rohdaten sind hingegen Schwarzweißbilder.

Tab. A5.1 Erläuterungen zu den LEED-Videosequenzen. Für Sequenz 03 sind auch die Einzelbilder auf der DVD enthalten.

Dateiname der Videosequenz	System	Temperatur [K]	Energiebereich [eV]	Bilder pro Sekunde	Anmerkungen
01_NaF_25K	reine NaF(100)	25	70 – 360	5	
02_RbCl-CO ₂	RbCl(100)-CO ₂	77	50 – 250	5	Monolage; Grauwertskalierung nicht durchgängig einheitlich
03_RbCl-CO ₂	RbCl(100)-CO ₂	26	62 – 160	5	eingefrorene Multischichten; Grauwertskalierung nicht durchgängig einheitlich
04_NaCl-H ₂ O	NaCl(100)-H ₂ O	140	70 – 260	5	präparierte (1×1)-Überstruktur
05_NaCl-H ₂ O	NaCl(100)-H ₂ O	140	70 – 300	5	präparierte c(4×2)-Überstruktur
06_NaCl-SF ₆	NaCl(100)-SF ₆	25	60 – 180	5	präparierte (3×2)-Überstruktur; Grauwertskalierung nicht durchgängig einheitlich

Schriftliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg, 25. April 2013

(Name)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Adresse Stephan Härtel
 Keplerstr. 10
 39104 Magdeburg
 E-Mail: stephan-haertel@web.de

Geboren am 21.04.1982 in Staßfurt

Staatsangehörigkeit Deutsch

Familienstand Ledig

Berufstätigkeit

ab Mai 2013 Mitarbeiter bei der Novelis Deutschland GmbH

Dez. 2007 – Apr. 2013 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Magdeburg

Sep./Okt. 2009 Turaufenthalt an der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie in Sofia, Bulgarien

Studium

Okt. 2001 – Nov. 2007 Physik-Studium an der Universität Magdeburg, Spezialisierungsrichtung: Neue Materialien

Juli – Dez. 2004 Auslandsaufenthalt an der La Trobe University Melbourne, Australien

Wehrdienst

Sep. 2000 – Aug. 2001 Grundwehrdienst, Clausewitz-Kaserne Burg (Nachschub-bataillon 411)

Schulbildung

1992 – 2000 Dr.-Frank-Gymnasium Staßfurt

1988 – 1992 Grundschule Löderburg

Sonstiges

2001 – 2007 Leistungssport beim SC Magdeburg (Mittelstreckenlauf)