

**Zur Adsorption von COS, Natrium, Kalium und Cäsium
auf den (100)-Einkristalloberflächen von NaCl und KCl
und zur Coadsorption von CO₂ und COS
mit Natrium auf NaCl(100)**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Jörg Dohrmann

geboren am 20. April 1968

in Lingen (Ems)

1998

Referent: Priv.-Doz. Dr. H. Weiß
Korreferent: Prof. Dr. J. Heidberg
Tag der Promotion: 16. Juni 1998

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 1994 bis April 1998 unter der Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Weiß am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover angefertigt.

Danken möchte ich

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Weiß für die Aufgabenstellung, die gute Betreuung und die Durchsicht der vorliegenden Arbeit,

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu können, für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für die Übernahme des Korreferats,

Herrn Prof. Dr. H. Willner für die Herstellung des mit ^{13}C angereicherten Kohlenoxidsulfides,

Herrn Dr. O. Schönekas und Herrn Dipl.-Chem. S. Wiesener für die Hilfe bei den Messungen zur Raster-Kraft-Mikroskopie,

Herrn Dipl.-Chem. M. Hustedt und Herrn Dipl.-Phys. A. Rugullies für die Hilfe bei praktischen Problemen und die ständige Diskussionsbereitschaft,

Frau Dipl.-Chem. A. Backhaus-Ehlert, Herrn Dipl.-Chem. J. Henning, Frau Dr. B. Redlich, Herrn Dr. O. Schönekas und Herrn Dipl.-Phys. J. Vogt für die Durchsicht dieser Arbeit und die hierbei entstandene konstruktive Kritik,

allen hier nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Hilfsbereitschaft,

allen Angestellten des Instituts und den technischen Angestellten

sowie

der Mannschaft des Pizza-Achters für die moralische Unterstützung.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden neben Messungen zur Adsorption von Kohlenoxidsulfid (COS) an definiert gespaltenen NaCl(100)- und KCl(100)-Einkristalloberflächen bei ca. 80 K Untersuchungen zur Adsorption der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Cäsium sowie der Coadsorptionssysteme $\text{CO}_2 + \text{Na}$ und $\text{COS} + \text{Na}$ auf NaCl(100) vorgestellt.

Die polarisationsabhängigen FTIR-Spektren der Monolage $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ (mit 10 % $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ -Anteil) auf NaCl(100) weisen im Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 im Vergleich zu den Spektren der natürlichen Isotopomerenzusammensetzung einige Besonderheiten auf: Bei gleicher Anzahl an IR-aktiven Schwingungen ($\nu_\alpha = 2003.5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\beta = 2006.7 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\gamma = 2012.0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\delta = 2014.2 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\epsilon = 2020.7 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_\phi = 2023.3 \text{ cm}^{-1}$), gleicher Belegungsdichte, ähnlicher Aufspaltung der Absorptionsfrequenzen bezüglich der Gasphasenschwingung und mit $\vartheta \approx 0^\circ$ bzw. 34° vergleichbaren Winkeln der Übergangsdipolmomente der adsorbierten Moleküle zur Substratoberfläche werden differierende Intensitätsverhältnisse der einzelnen Monolagenabsorptionen und ein deutlich unterschiedliches Frequenzverhalten der einzelnen Banden im Verlauf einer Isotopomeren-Mischungsreihe festgestellt. Mit dem SPA-LEED wird für beide Isotopomere in der Monolage eine (2x1)-Überstruktur beobachtet. Infolge des abweichenden spektralen Verhaltens kann für das COS eine von der molekularen Isotopomerenzusammensetzung abhängige Adsorbatstruktur nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Adsorption von COS/KCl(100) kann nach den erstmalig durchgeführten IR-spektroskopischen Messungen bei Proben Temperaturen von $T \approx 82 \text{ K}$ in vier Bereiche unterschiedlicher Dosierungsdrücke unterteilt werden. Im Bereich geringer COS-Partialdrücke wurden ein 2-d-Gittergas ($\nu \approx 2057 \text{ cm}^{-1}$, $\vartheta \approx 0^\circ$) und die Adsorption an Defektplätzen beobachtet. Das Druckintervall von $0.28\text{-}1.0 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ zeichnet sich durch eine sprunghafte Zunahme der integralen Absorption ($\nu \approx 2035 \text{ cm}^{-1}$, $\vartheta \approx 15\text{-}20^\circ$, $A_{\text{int}} \approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$) aus. Eine weitere Druckerhöhung führt, unter Abnahme der integralen Intensität um bis zu 25 %, zur Ausbildung einer höherfrequenten Absorptionsbande ($\nu \approx 2101 \text{ cm}^{-1}$, $\vartheta \approx 90^\circ$), die nur mit p-polarisiertem Licht detektierbar ist. Ab einem Partialdruck von $p \geq 1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ wird die 3-d Kondensation mit den für den Festkörper charakteristischen Absorptionen beobachtet.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption der Alkalimetalle Kalium und Cäsium auf NaCl(100) mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie im Temperaturintervall von 85 - 170 K untersucht. Aus der Intensitätsabnahme der aus dem Substrat stammenden Photoelektronen (Na-1s, Cl-2p) wird für die Alkalimetalle unter den gegebenen Bedingungen eine Wachstumsrate im „Submonolagen“-Bereich pro Minute Aufdampfzeit ermittelt; der Intensitätsverlauf als Funktion der Zeit gibt Hinweise auf einen Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus. Mit einem derartigen Wachstum in Übereinstimmung sind bei Raumtemperatur durchgeführte AFM-Messungen nach Adsorption von Natrium bei Proben Temperaturen von ca. 100 K; nach einem Dosierungszyklus werden Cluster mit einer Grundfläche von wenigen 100 nm^2 bis zu einigen 10.000 nm^2 und einer Höhe von wenigen bis zu einigen 100 nm detektiert. In Coadsorptionsexperimenten wurde die Reaktion von elementarem Natrium mit den physisorbierten Gasen CO_2 und COS mittels FTIR- und XP-Spektroskopie verfolgt. Im Coadsorbat kann mit beiden Untersuchungsmethoden zwischen nebeneinander vorliegenden Reaktionsprodukt(en) und dem physisorbierten Gas unterschieden werden. Im System $\text{CO}_2 + \text{Na}$ auf NaCl(100) wird über die beobachteten Schwingungsfrequenzen $\nu_a \approx 1620 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_b \approx 1320 \text{ cm}^{-1}$ Natriumoxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) als Reaktionsprodukt identifiziert. Als wahrscheinlich wird für die Bildung des Produktes die Dimerisierung des Radikal-Anions $\text{CO}_2^{\bullet -}$ angenommen. Im zweiten Coadsorptionssystem wird aus den XP-Spektren ein Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefel von ca. 1:1 ermittelt. Aufgrund der Absorptionsfrequenzen ($\nu_{\text{P1}} \approx 1530 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P2}} \approx 1430 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P3}} \approx 1267 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{P4}} \approx 910 \text{ cm}^{-1}$) wird für das zum CO_2 isoelektronische COS eine vergleichbare Reaktion vermutet. Eine eindeutige Identifizierung des entstandenen Produktes gelingt hier nicht; Natrium-Di-Thiooxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$) bzw. eine Kombination aus Natrium-Mono-Thiocarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_2\text{S}$) und Natrium-Di-Thiocarbonat (Na_2COS_2) werden jedoch als mögliche Produkte angesehen.

Schlüsselworte: Adsorption, Kohlendioxid, Carbonlysulfid, Chemisorption, Reaktion, Physisorption

Abstract

In this thesis the adsorption of carbonyl sulfide (COS) on NaCl(100) and KCl(100) single crystal surfaces at about 80 K, the adsorption of the alkali metals sodium, potassium, and cesium on NaCl(100) and the coadsorption of CO₂ + Na and COS + Na on NaCl(100) was investigated.

The polarization dependent FTIR spectra of the monolayer ¹³C¹⁶OS (containing 10 % ¹³C¹⁸OS) on NaCl(100) are characterized by some peculiarities in the spectral range of the asymmetric stretching mode ν_3 compared to the spectra of COS of natural isotopic abundance. Exhibiting the same number of IR-active vibrations ($\nu_\alpha = 2000.5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\beta = 2006.7 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\gamma = 2012.0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\delta = 2014.2 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\epsilon = 2020.7 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_\phi = 2023.3 \text{ cm}^{-1}$), the same adlayer density, a similar splitting of the adsorptions frequencies and comparable angles of $\vartheta \approx 0^\circ$ and 34° between the transition dipole moments of the adsorbed molecules and the substrate surface, strikingly different intensity ratios of the monolayer absorptions and a significant different frequency behaviour of the single bands in isotope mixtures are observed. SPA-LEED yields a (2x1) superstructure for both isotopomers. Due to the diverent spectral behaviour of the COS isotpomeres differnet adlayer structure not be completely excluded.

In IR-spectroscopic of COS on KCl(100) measurements at sample temperatures $T \approx 82 \text{ K}$ four different coverage regimes were observed, of low partial pressures of COS both a 2-d-lattice gas ($\nu = 2057 \text{ cm}^{-1}$, $\vartheta = 0^\circ$) and adsorption at defect sites has been found. In the pressure range from 0.28 to $1 \cdot 10^{-8}$ mbar a rapid rise of the integral absorption ($\nu = 2035 \text{ cm}^{-1}$, $\vartheta = 15^\circ - 20^\circ$, $A_{\text{int}} \approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$) was observed. A further pressure increase causes the formation of an absorption at higher frequencies ($\nu = 2111 \text{ cm}^{-1}$, $\vartheta \approx 90^\circ$) in combination with decrease of the integral intensity by 25 %. The latter absorption is detectable with p-polarized light only. Above a COS pressure of $p \geq 1 \cdot 10^{-7}$ mbar the 3-d-condensation is observed with the absorption being characteristic for the solid phase.

In the second part of this thesis the adsorption of alkali metals sodium, potassium, and cesium at NaCl(100) was investigated in the temperature range from 85 K to 170 K by means of x-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy. From the decrease of the intensity of the substrate photoelectrons (Na-1s, Cl-2p) growth rates were determined. The photoelectron intensity as a function coverage excludes layer-by-layer growth, and suggests a Stranski-Krastanov or Volmer-Weber mechanism. These growth mechanisms agree with the results of AFM measurements at room temperature after adsorption of sodium at sample temperatures of about 100 K, in which clusters with base of a few 100 nm² up to a few 10.000 nm² and heights of some 100 nm has been detected. In coadsorption experiments the reaction of sodium with the physisorbed gases CO₂ and COS was monitored by means of FTIR- and XP-spectroscopy. By both techniques reaction products and the physisorbed gas in the coadsorbate are easily distinguishable. In the system CO₂ + Na at NaCl(100) sodium oxalate (Na₂C₂O₄) can be identified as reaction product by the observed vibration at frequencies $\nu_a = 1620 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_b = 1320 \text{ cm}^{-1}$. The formation of the product is probably caused by the dimerization of the radical anion CO₂^{•-}. In the coadsorption system COS + Na an oxygen to sulfur ratio of 1 : 1 is determined from the XP spectra for the reaction product, which is characterized by the absorption frequencies of $\nu_{P1} \approx 1530 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{P2} \approx 1430 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{P3} \approx 1267 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{P4} \approx 910 \text{ cm}^{-1}$. An unambiguous identification of the formed product was not possible; sodium bithiooxalate (Na₂C₂O₂S₂) and a mixture of sodium monothiocarbonate (Na₂CO₂S) and sodium bithiocarbonate (Na₂COS₂), respectively, are considered as potential products.

Keywords: Adsorption, carbondioxide, carbonylsulfoxide, Chemisorption, reaction, Physisorption.

Inhaltsangabe	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Substanzen	4
2.1. Die Adsorbenzien NaCl und KCl	4
2.2. Die Adsorptive Kohlenoxidsulfid (COS) und Kohlendioxid (CO ₂)	6
2.3. Die Alkalimetalle Natrium, Kalium und Cäsium	9
3. Untersuchungsmethoden und experimenteller Aufbau	11
3.1. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	11
3.2. Beugung langsamer Elektronen (LEED)	15
3.3. Pumpstand zur FTIR-Spektroskopie und den LEED-Experimente	18
3.3.1. Partialdruckbestimmung	20
3.4. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	21
3.5. Pumpstand zur Photoelektronen-Spektroskopie	33
3.6. Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)	35
3.7. Pumpstand zur Raster-Kraft-Mikroskopie	36
3.8. Der Alkalimetallverdampfer	38
4. Zur Adsorption von COS auf NaCl(100)	42
4.1. Stand der Forschung	42
4.2. Das Adsorptionssystem ¹³ COS/NaCl(100)	48
4.2.1. FTIR-Spektroskopie am Adsorptionssystem ¹³ COS/NaCl(100)	48
4.2.2. SPA-LEED Messungen am Adsorptionssystem ¹³ COS/NaCl(100)	51
4.2.3. FTIR-Spektroskopie am COS-Festkörper	53
4.3. Isotopomeren-Mischungsexperimente	55
4.3.1. FTIR-Spektroskopie an den Isotopomerenmischungen ¹² COS und ¹³ COS/NaCl(100)	56
4.4. Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse	65

5.	Zur Adsorption von COS auf KCl(100)	68
5.1.	Charakterisierung der Substratoberfläche mittels Elektronenbeugung	68
5.2.	Die Adsorption von COS auf KCl(100)	72
5.2.1.	FTIR-spektroskopische Untersuchungen am Adsorptionssystem COS auf KCl(100)	72
5.2.2.	LEED-Messungen am Adsorptionssystem COS auf KCl(100)	80
5.3.	Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse	83
6.	Zur Adsorption von Alkalimetallen auf NaCl(100)	87
6.1.	Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an den Alkali- metall/NaCl(100)-Systemen	87
6.1.1.	XP-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Kalium auf NaCl(100)	90
6.1.2.	XP-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Cäsium auf NaCl(100)	94
6.2.	Zur Adsorption von Natrium auf NaCl(100)	99
6.2.1.	AFM-Untersuchungen am System Na/NaCl(100)	99
6.3.	SPA-LEED-Messungen am System Na auf NaCl(100)	108
6.4.	Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse	109
7.	Zur Coadsorption von CO ₂ und Natrium auf NaCl(100)	113
7.1.	Qualitative Überprüfung der Oberflächenbeschaffenheit mittels FTIR- Messungen am Modellsystem CO ₂ /NaCl(100)	113
7.2.	FTIR-spektroskopische Untersuchungen am Coadsorptionssystem CO ₂ und Na auf NaCl(100)	117
7.3.	XPS-spektroskopische Untersuchungen am Coadsorptionssystem CO ₂ und Na auf NaCl(100)	122
7.4.	Desorptionsverhalten des Coadsorptionssystems CO ₂ und Na auf NaCl(100)	126
7.5.	Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse	129

8.	Zur Coadsorption von Na und COS auf NaCl(100)	135
8.1.	FTIR-spektroskopische Untersuchungen am System Na und COS auf NaCl(100)	135
8.2.	XP-spektroskopische Untersuchungen am Adsorptionssystem COS auf NaCl(100)	141
8.3.	XP-spektroskopische Untersuchungen am Coadsorptionssystem COS und Na auf NaCl(100)	144
8.4.	XP-spektroskopische Untersuchungen zur Fragmentation des auf NaCl(100) adsorbierten COS-Moleküls	148
8.5.	Desorptionsverhalten des Coadsorptionssystems COS und Na auf NaCl(100)	153
8.6.	Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse	155
9.	Zusammenfassung und Ausblick	159
Anhang		
A1	Gasphasenschwingungen verschiedener Isotopomerenzusammensetzungen	163
A2	Verdrängung einer ¹³ COS-Monolage durch die Adsorption von ¹² COS	164
A3	Verdrängung einer ¹³ COS-Monolage durch die Adsorption von ¹³ COS	165
A4	Festkörperspektren von ¹² COS und ¹³ COS auf NaCl(100)	166
A5	Festkörperspektren von COS auf verschiedenen (100)-Isolatoroberflächen	167
A6	Defektstrukturen auf NaCl(100) nach Alkalimetalldesorption bei T ≈ 370K	168
A7	¹³ COS adsorbiert auf einer defektreichen Oberfläche	169
A8	Spektren von CO ₂ + Na auf NaCl(100) bei hoher Bedeckung mit Natrium	170
	Liste der verwendeten Abkürzungen	171
	Literaturverzeichnis	172

1. Einleitung und Themenstellung

Seit mehreren Jahren durchlebt die Grundlagenforschung in der Oberflächenchemie und -physik eine rasante Entwicklung. Durch die Erforschung von Modellsystemen entsteht ein immer komplexeres Bild der Elementarprozesse Adsorption und Reaktion, die z.B. in der heterogenen Katalyse, der Oxidation und der Korrosion eine zentrale Rolle einnehmen, dabei wird u. a. die (Co-)Adsorption kleiner Moleküle auf Metall-, Metalloxid- und seltener auf Isolator-Einkristallobereflächen studiert. Hierzu stehen verschiedene Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die teilweise auf Vakuumsysteme beschränkt sind. Mit der Röntgen-Photoelektronen- (XPS), der Augerelektronen- (AES), der UV-Photoelektronen- (UPS) und der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) besteht die Möglichkeit, die elementare Zusammensetzung und die elektronische Struktur einer Oberfläche zu bestimmen. Räumliche Strukturen können indirekt über Beugungsmethoden, wie z. B. die Beugung langsamer Elektronen (LEED) oder von Heliumatomen (HAS), sowie durch die direkt abbildenden Techniken wie z. B. der Raster-Kraft- (AFM) oder der Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) aufgeklärt werden. Mit der Infrarot- (IR), der Raman-, der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HR-EELS) und auch der Helium-Atomstrahl-Streuung können Informationen über die „inneren“, molekül-internen und die „äußeren“ Adsorbat-Substrat-Schwingungen erhalten werden. Dabei kann über die Frequenz der Schwingung auf die chemische Identität, auf die Störung der Schwingung durch die Adsorption an einem Festkörper, auf den Adsorptionsplatz und das Aufwuchsverhalten geschlossen werden. Einen guten Überblick über den Stand der Oberflächenforschung gibt die Zeitschrift *Surface Science* in ihrem 1994 erschienenen Sonderband „*Surface Science - The First Thirty Years*“ {1}.

Eine wichtige Eigenschaft von Isolatoroberflächen gegenüber Metall- oder Halbleiteroberflächen liegt in der häufig nur geringen Störung der physisorbierten Moleküle, deren Wechselwirkungen sich durch Coulomb-, Induktions- und van-der-Waals- Kräfte beschreiben lassen. Eine theoretische Modellierung wird somit gegenüber anderen Substratoberflächen bei den Isolatoren durch fehlende Beiträge von Leitungselektronen deutlich erleichtert. Der häufig große Transparenzbereich für infrarotes Licht ermöglicht eine polarisationsabhängige IR-Schwingungsspektroskopie in Transmissionsanordnung. Mit dieser nicht invasiven Methode können u. a. die Neigungswinkel der induzierten Übergangsdipolmomente der adsorbierten Moleküle aus der Polarisationsabhängigkeit einzelner Absorptionsbanden bestimmt werden. Die für Metalloberflächen gültige Auswahlregel, nach der ein zur Oberfläche par-

allel orientierter Dipol einen gleich großen entgegengesetzten Bilddipol induziert und aus diesem Grund die Schwingungen inaktiv für einen Dipol-Anregungsmechanismus ist, gilt für Ionenkristalle nicht. Allgemein ist die Anwendung von Meßtechniken, bei denen geladene Teilchen eingesetzt werden, bei nicht leitenden Substratoberflächen problematisch, weil Aufladungserscheinungen und z. T. Degeneration des Substrates zu erwarten sind.

In der Arbeitsgruppe HEIDBERG wurden in den letzten Jahren als Modell für die Physisorption u. a. die Adsorptionssysteme CO_2 {2-17,43}, CO {10,12,18-29}, CH_4 {30,31}, $\text{CH(D)}_3\text{F}$ {32,33}, $\text{H(D)}_2\text{O}$ {34-36} und HN_3 {37-39,280} auf NaCl(100) und CO_2 {40-47}, CO {48,49}, H_2O {50,51} und NH_3 auf MgO(100) {47,51}, sowie in letzter Zeit CO und CO_2 auf KBr(100) {52}, CO_2 auf KCl(100) {17} und SO_2 auf CsF(100) {53} mittels der nicht-invasiven polarisationsabhängigen Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und LEED untersucht.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe WEISS ist die Reihe der Adsorbatsysteme u. a. um die linearen, dreiatomigen, zum Kohlendioxid isoelektronischen Gase N_2O , COS und CS_2 adsorbiert auf NaCl(100) mit dem Ziel erweitert worden, daß mögliche Übereinstimmungen im Adsorptionsverhalten zum besseren Verständnis der Dynamik und der strukturbildenden Größen beitragen {54-62}.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit gliedert sich in mehrere Punkte:

i.) Nach ersten, bereits veröffentlichten Untersuchungen zur Adsorption von COS auf NaCl(100) zeichnet sich für die Monolage eine komplexe, hochgeordnete Struktur ab {54-56}. Die Ergebnisse der Beugungsmethoden SPA-LEED und HAS ergeben mit den Daten der polarisationsabhängigen Schwingungsspektroskopie (FTIR) jedoch kein konsistentes Bild. Während über die Beugungsmethoden übereinstimmend eine (2x1)-Überstruktur, die Platz für maximal zwei Moleküle pro Schicht bietet, ermittelt worden ist, weisen die IR-Spektren für das Adsorptionssystem auf wenigstens drei translatorisch bzw. energetisch inäquivalente Adsorptionsplätze hin. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch charakterisierende Messungen an einer aus ^{13}COS bestehenden Monolage und durch Isotopomeren-Mischexperimente zusätzliche Strukturinformationen über das Physisorptionssystem zu erhalten. Insbesondere soll durch die Mischung der Isotopomere überprüft werden, ob eine Korrelationsfeldaufspaltung zweier energetisch äquivalenter, translatorisch verschiedener Moleküle vorliegt.

ii.) Erste Messungen am Adsorptionssystem COS adsorbiert auf KCl(100) wurden durchgeführt, um den Kenntnisstand über die Adsorption kleiner Gase auf Isolatoroberflächen zu erweitern. Bei der Variation des Substrates wird mit dem KCl ein Material gewählt, das in derselben Struktur wie das zuvor behandelte NaCl kristallisiert, aber eine um ca. 10 % größere Gitterkonstante aufweist.

iii.) Das Adsorptions- und Wachstumsverhalten von Alkalimetallen auf NaCl(100) wird experimentell mit der Photoelektronen-Spektroskopie und der Raster-Kraft-Mikroskopie erforscht. Nach der Charakterisierung wird auf den Ergebnissen aufbauend die Coadsorption von elementarem Natrium mit den Gasen CO₂ bzw. COS mit der Photoelektronen- und der polarisationsabhängigen FTIR-Spektroskopie erforscht. Vermutet wird eine Umsetzung der Gase durch das reaktive Alkalimetall. Für die Identifizierung des Reaktionsproduktes wurden die Ergebnisse der intensiv erforschten Coadsorptionssysteme Alkalimetall und CO bzw. CO₂ auf Metallsubstraten berücksichtigt {63-86}. Auf diesen Oberflächen bilden die Alkalimetalle häufig geordnete (Sub)-Monoschichten aus und erhöhen so die katalytische Aktivität der Metallsubstrate. Auf Kupferoberflächen wird beispielsweise für das Coadsorptionssystem CO₂ und K ein Ladungsübertrag vom Alkalimetall auf das adsorbierte Gas und die Bildung einer gewinkelten, anionischen Spezies (CO₂^{•-}), aus der verschiedene Reaktionsprodukte entstehen können (CO₂^{•-}, CO₂³⁻, C₂O₄²⁻ und oxidischer Sauerstoff), diskutiert. Von FREUND und ROBERTS {87}, sowie von SOLYMOSI {88} sind zusammenfassende Abhandlungen über die Adsorptionseigenschaften von CO₂ auf reinen und mit Alkalimetallen promotierten Metalloberflächen veröffentlicht worden.

2. Die Substanzen

2.1. Die Adsorbentien NaCl und KCl

Die Kristallgitter der beiden verwendeten Alkalihalogenid-Adsorbentien NaCl und KCl sind kubisch-flächenzentriert (Raumgruppe $Fm\bar{3}m-O_h^5$) und besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit in (100)- (welche die einzige thermodynamisch stabile Oberfläche darstellt) und eine weniger vollkommene in (110)-Richtung {89}. Die Probenpräparation der Einkristalloberflächen (NaCl und KCl) erfolgte in

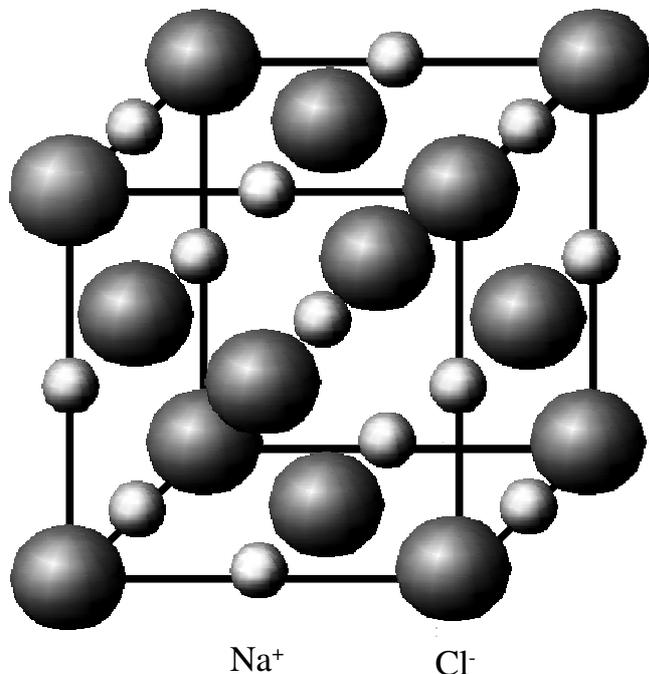


Abb. 2.1. Darstellung der Elementarzelle des Natriumchlorides (kubisch-flächenzentriert).

deutlich geringer ist als der des KCl ($r_K/r_A = 0.77$). Die erhaltenen Spaltflächen des Kaliumchlorids weisen im allgemeinen eine größere Terrassenbreite als die des NaCl auf {90}. Die in dieser Arbeit verwendeten Substratkristalle wurden von Einkristallen ($20 \times 20 \times 50 \text{ mm}^3$)

in trockener Stickstoffatmosphäre durch mechanische Spaltung entlang der kristallographischen Achse. Gegenüber den im UHV präparierten Spaltflächen besitzen die erhaltenen NaCl-Probenkristalle ($20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$) eine vergleichbare Qualität¹, was sich durch FTIR-Routinemessungen am System CO_2 adsorbiert auf NaCl(100) nachweisen läßt {62}. Ein Vergleich zwischen den beiden Alkalihalogeniden zeigt, daß sich neben der Größe der Oberflächen-Elementarzelle ($\Delta A = 25 \%$) auch die Verhältnisse der Ionenradien deutlich unterscheiden (s. Tab. 2.1.). So berechnet man für das NaCl einen Ionenradiuskoeffizienten, der mit $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}} = 0.56$

¹ Seit den Sechziger Jahren ist bekannt, daß bei der Spaltung von NaCl im Vakuum und in einer Inertgasatmosphäre (Wasserausschluß) die gleichen Spaltstrukturen entstehen {91,237-242}.

der Firma Korth abgespalten. Laut Herstellerangabe sind die Hauptverunreinigungen des für die NaCl- bzw. KCl-Kristallzucht verwendeten Materials Kalium (<100 ppm) bzw. Natrium (<200 ppm) sowie die anionischen Bestandteile Bromid (<100 ppm) und Sulfat (<100 ppm) {92}.

In der folgenden Tabelle 2.1. werden einige physikalische Daten von NaCl und KCl gegenübergestellt.

Physikalische Daten	NaCl	KCl
Molmasse	58.44 g/mol	75.00 g/mol
Gitterkonstante (Volumen)	559.8 pm - 80 K	627.6 pm - 295 K
(Oberfläche)	395.8 pm - 80 K	443.8 pm - 295 K
Dichte	T = 89 K 2.208 g/cm ³	T = 89 K 2.072 g/cm ³
Brechungsindex (IR)	$\lambda_1= 10.0\mu\text{m}$ n=1.495	$\lambda_1= 10.0\mu\text{m}$ n=1.457
{93}	$\lambda_2= 5.0\mu\text{m}$ n=1.519	$\lambda_2= 4.8\mu\text{m}$ n=1.470
Brechungsindex (UV)	$\lambda_3= 1.0\mu\text{m}$ n=1.532	$\lambda_3= 1.0\mu\text{m}$ n=1.480
{93-95}	$\lambda_4= 240\text{nm}$ n=1.671	$\lambda_4= 200\text{nm}$ n=1.719
	$\lambda_5= 200\text{nm}$ n=1.790	$\lambda_5= 185\text{nm}$ n=1.827
Schmelz-, Siedepunkt {96}	1081 K, 1738 K	1045 K, 1680 K
Dampfdruck	$\approx 9.5 \times 10^{-11}$ mbar- 573 K	0.1 mbar - 977 K
50%ige Transmission einer 5mm dicken Schicht {97}	565 cm ⁻¹	450 cm ⁻¹
Debye-Temperatur	321 K	235 K
Härte nach Mohs {98}	2.5	1.99

Tab. 2.1. Physikalische Daten der verwendeten Adsorbentien (Literatur, soweit nicht gesondert angegeben, {89,99}).

2.2. Die Adsorptive Kohlenoxidsulfid (COS) und Kohlendioxid (CO₂)

COS kristallisiert in einer rhomboedrischen Elementarzelle (Raumgruppe $R3m-C_{3v}^5$, $\alpha = \beta = \gamma = 98.97^\circ$ und $a = b = c = 408$ pm, s. Abb. 2.2.) mit einer kettenförmigen ($\angle_{\text{COS}} = 188.5^\circ$) Anordnung der Atomzentren auf trigonalen Achsen. Die Elementarzelle enthält ein Molekül; der C=S-Bindungsabstand ist im Festkörper mit 196 pm um 25 % gegenüber dem Gasphasenwert erhöht. Der minimale Abstand zweier Atome im Festkörper beträgt nach VEGARD 3.47 \AA {100}. Die Gasphasenfrequenzen der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 der verschiedenen Isotopomere des Kohlenoxidsulfids unterscheiden sich bei Variation der Schwefelmassen nur minimal. Die verschiedenen molekularen Isotopomeren-Kombinationen kann man aufgrund ihrer Schwingungsfrequenzen in fünf Gruppen - mit einem jeweiligen Abstand von ca. 20 cm^{-1} - unterteilen. In der höchstfrequenten Gruppe befinden sich mit einer Differenz von ca. 1 cm^{-1} die beiden Isotopomere, die in der natürlichen Zusammensetzung mit der größten Wahrscheinlichkeit vorkommen ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$, $\nu = 2062.2 \text{ cm}^{-1}$ mit 93.7 % und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$, $\nu = 2061.3 \text{ cm}^{-1}$ mit 4.2 %, s. Anhang Tab. A1).

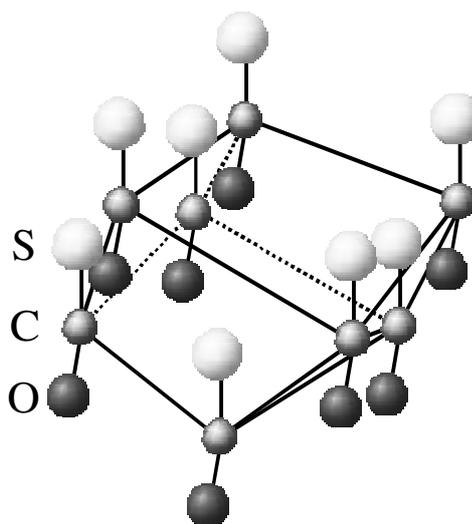
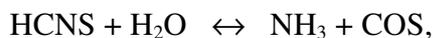
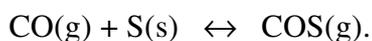


Abb. 2.2. Darstellung einer COS-Elementarzelle {100}.

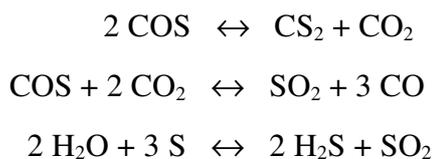
Die gasförmige Verbindung wurde am 8. Juli 1867 von Carl Than auf der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der ungarischen Akademie zu Pest vorgestellt. Aufgrund der Zusammensetzung nannte er sie Kohlenoxidsulfid (COS) {101}. In seinem Vortrag stellte er zwei Möglichkeiten zur Darstellung von COS vor. Zum einen bildet es sich naßchemisch aus der Zersetzung von Sulfocyanwasserstoff durch Wasser unter Freisetzung von Ammoniak {101-106}:



zum anderen gelingt die Darstellung durch die Umsetzung von gasförmigem Schwefel mit Kohlenmonoxid bei hohen Temperaturen:



Die im Rahmen dieser Arbeit zur weitergehenden Strukturaufklärung verwendete $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ - und $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ -Isotopomerenmischung ist nach diesem letzten Reaktionsweg hergestellt worden². In mehreren Ansätzen wird dabei elementarer Schwefel (im Überschuß) und isotopenangereichertes Kohlenmonoxid ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ bzw. $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) in einem Glaskolben eingeschlossen und zur Reaktion ($t = 1 \text{ h}$; $T = 625 \text{ K}$; $p_{\text{RT}} \approx 1100 \text{ mbar}$) gebracht {107}. Als Verunreinigungen sind CS_2 , CO_2 , SO_2 , und H_2S sowie das nicht abreagierte Edukt CO aus folgenden Nebenreaktionen



zu erwarten. Nach Beendigung der Reaktion werden mit Hilfe von Kühlfallen sowohl CO (Produktabtrennung bei 77 K) als auch CS_2 und H_2S (Aceton/Trockeneis $T \approx 200 \text{ K}$) vom Produktgemisch abgetrennt und der Anteil an CO_2 und SO_2 durch fraktionierte Destillation reduziert. Nach der Reinigung liegt das Produkt in 95 %iger Reinheit (Hauptverunreinigungen nach IR-Spektren CO_2 und SO_2) bei einer Gesamtausbeute von 78 % vor. Eine massenspektroskopische Bestimmung des $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ -Gehalts ergab einen Anteil des schweren Isotopomers von ca. 10 %.

Eine weitere Möglichkeit, die Isotopomerenzusammensetzung des COS zu verändern, ist die selektive Schwingungsanregung der Knickschwingung ν_2 einzelner Isotopomere mit einem CO_2 -Laser $\lambda = 9.4 \mu\text{m}$ und anschließender Photodissoziation des Moleküls durch einen KrF-Excimer-Laser $\lambda = 249 \text{ nm}$ {108}.

Für die Isotopomerenmischungen wurde neben dem ^{13}COS das von der Firma Aldrich (96 %+) erhaltene, aus der natürlichen Isotopomeren-Zusammensetzung bestehende COS verwendet {109}. Als Hauptverunreinigungen werden vom Hersteller CO , welches bei den verwendeten Probertemperaturen nicht adsorbiert, und CO_2 aufgeführt.

² An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Willner (Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover), der diese Reaktion für mich durchführen ließ.

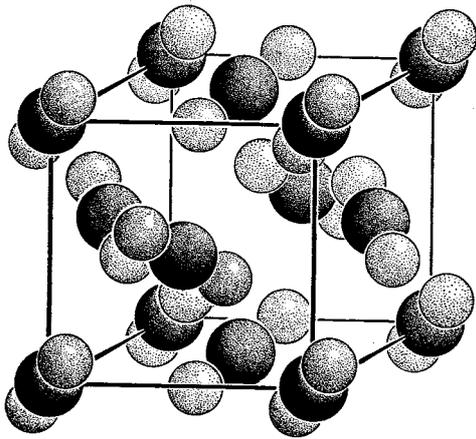


Abb. 2.3. Darstellung einer CO_2 -Elementarzelle $\{110\}$.

Das verwendete CO_2 wird aus Druckdosen (MESSER-GRIESHEIM, 99.99 Vol. % CO_2 , $\text{O}_2 < 25$ vpm, $\text{N}_2 < 25$ vpm, Fülldruck = 12 bar {111}) über den Gaseinlaßteil direkt in den Rezipienten eingelassen. Eine Reinigung des Gases entfällt. Es handelt sich wie schon beim COS um ein lineares, dreiatomiges Gas, das jedoch infolge seines symmetrischen Aufbaus kein permanentes Dipolmoment besitzt. Festes CO_2 besitzt eine kubische Struktur, dessen Gitterkonstanten nahezu der des NaCl entspricht (s. Abb. 2.3.).

Substanz		COS	CO_2
Molmasse		60.07 g	44.01 g
Gasphasenschwingungen ³ :			
		858.8 cm^{-1}	1388.2 cm^{-1}
		522.5 cm^{-1}	667.4 cm^{-1}
		¹² COS: 2062.2 cm^{-1} ¹³ COS: 2009.1 cm^{-1}	¹² CO ₂ : 2349.1 cm^{-1} ¹³ CO ₂ : 2283.5 cm^{-1}
Absolute Intensität der Gasphasenschwingung		8000 m/mol 2900 m/mol 590000 m/mol	- 54000 m/mol 665000 m/mol
Dipolmoment		0.715 D	-
Quadrupolmoment		$-7.73 \cdot 10^{27}$ esE*cm ²	$-4.3 \cdot 10^{26}$ esE*cm ²
optische Polarisierbarkeit		$a_{e\parallel}$ $a_{e\perp}$	7.69 \AA^3 3.79 \AA^3
Kernabstand			
(Gas)	C-O	155.4 pm	116.2 pm
	C-S	156.3 pm	
Bindungsdissoziationsenergie			
(Gas)	C-O	300.0 kJ/mol	525.0 kJ/mol
	C-S	657.6 kJ/mol	-

³ Eine ausführlichere Auflistung der von der Isotopomerenzusammensetzung abhängigen Gasphasenschwingungen ist für das Kohlenoxidsulfid im Anhang dargestellt (Tab. A.1.).

Substanz		COS	CO ₂
Struktur-Typ		rhomboedrisch R3m - C _{3v} ⁵	kubisch Pa3 - T _h ⁶
Gitterkonstanten	a α	409 pm 98.97°	563 pm 90°
Formeleinheit pro Elementarzelle		1	4
Dichte		1.324 g/cm ³	1.638 g/cm ³
Dampfdruck bei T = 77 K {112,113}		1.4x10 ⁻⁸ mbar	1.2x10 ⁻⁸ mbar

Tab. 2.2. Darstellung einiger physikalischer Daten der verwendeten Gase {114,115}.

2.3. Die Alkalimetalle Natrium, Kalium und Cäsium

Die im Periodensystem der Elemente (PSE) zur ersten Gruppe zusammengefaßten Alkalimetalle zeichnen sich durch ein einzelnes Elektron auf ihrer äußeren s-Schale aus. Die silbrigen Metalle sind so reaktiv, daß sie an Luft gelagert oxidieren. Sie kristallisieren in einem kubisch-raumzentrierten Typ (s. Abb. 2.4.) und zeichnen sich durch geringe Dichten, Härten und hohe Dampfdrücke (s. Abb. 2.5.) aus. Mit abnehmender Ordnungszahl und steigender Temperatur nimmt die Tendenz, in der Gasphase Dimere und auch größere Agglomerate zu bilden, zu. Die hohe Reaktivität der Alkalimetalle ist auf die effektive Abschirmung der Kernladung durch die p-Elektronen und die resultierende schwache Bindung des äußersten s-Elektrons an den Atomkern zurückzuführen. In der folgenden Tabelle sind einige physikalische Eigenschaften der Alkalimetalle aufgeführt (s. Tab. 2.3.)

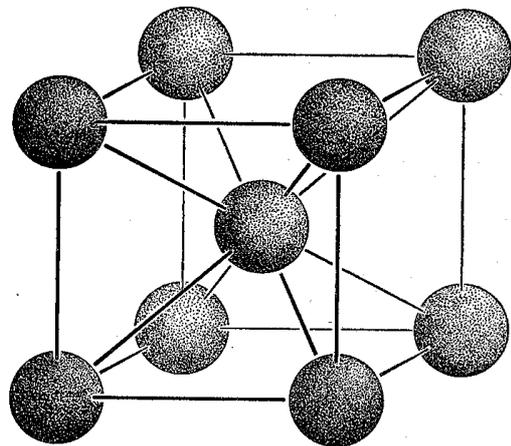


Abb. 2.4. Darstellung einer kubisch raumzentrierten Elementarzelle (Typ A2).

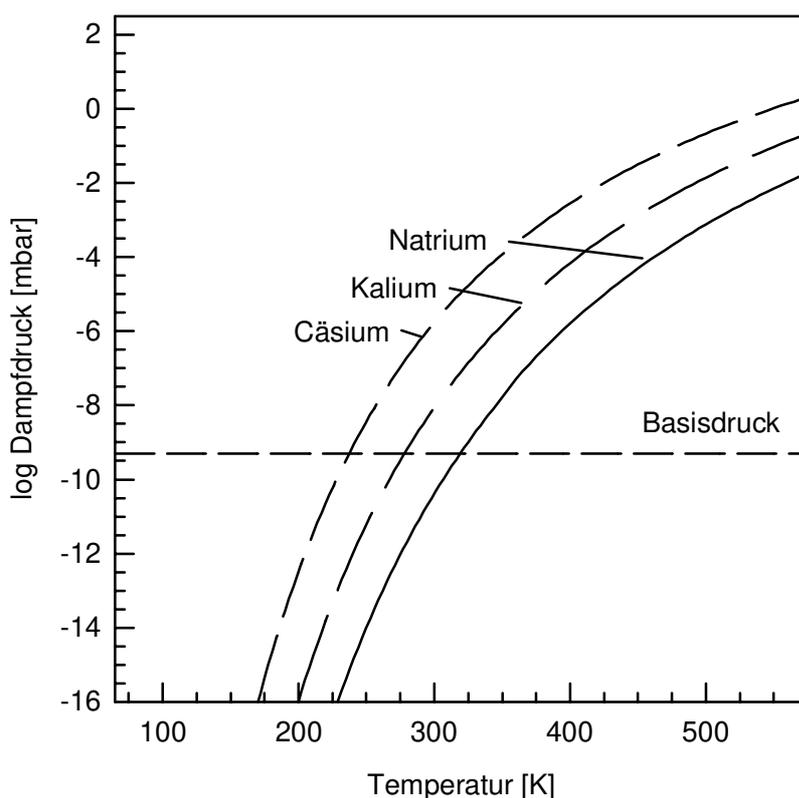


Abb. 2.5. Logarithmische Darstellung der Dampfdruckkurven der verwendeten Alkalimetalle {116}.

Element	Natrium (Na)	Kalium (K)	Cäsium (Cs)
Molmasse	22.99 g/mol	39.10 g/mol	132.91 g/mol
Dichte	0.968 g/cm ³	0.856 g/cm ³	1.903 g/cm ³
Elementarzelle (T = 100 K)	a = 424 pm, $\alpha = 90^\circ$	a = 525 pm, $\alpha = 90^\circ$	a = 605 pm, $\alpha = 90^\circ$
Atomradius	186 pm	227 pm	265 pm
Ionenradius	97 pm	133 pm	167 pm
Schmelzpunkt	371 K	337 K	302 K
Siedepunkt	1154 K	1027 K	978 K
$p^{300\text{ K}}$	2×10^{-11} mbar	8×10^{-7} mbar	2×10^{-6} mbar
$p^{600\text{ K}}$	6×10^{-2} mbar	0.9 mbar	6 mbar
Dimer-Anteil (Me ₂) bei 700 K	3.1 %	0.9 %	> 0.1 %
$\Delta H_{\text{Sublimation}}$	108.8 kJ/mol	90.1 kJ/mol	78.8 kJ/mol
Dimerisierungsenthalpie	+ 17.5 ± 0.2 kJ/mol	+ 11.8 ± 0.1 kJ/mol	- 10.4 ± 0.3 kJ/mol
Elektronegativität	1.01	0.91	0.86

Tab. 2.3. Einige physikalische und chemische Eigenschaften der Alkalimetalle {96, 99, 110, 117-119}.

3. Untersuchungsmethoden und experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Grundlagen der verwendeten Methoden FTIR, LEED, XPS und AFM und die verwendeten apparativen Aufbauten kurz zusammengefaßt.

3.1. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Eine grundlegende Meßmethode der vorliegenden Arbeit ist die polarisationsabhängige Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR). Da diese an anderer Stelle mehrfach ausführlich beschrieben worden ist, soll hier nur ein kurzer Überblick erfolgen {15-17, 51, 119-120}.

Verwendet man bei der IR-Spektroskopie linear polarisiertes Licht (p- und s-Polarisation), so können mit dieser Art der Schwingungsspektroskopie Informationen erhalten werden, die Rückschlüsse auf die Geometrie der untersuchten Adsorptionsschichten erlauben. Grundlage hierfür sind die Fresnel-Formeln, die unter Berücksichtigung des Einfallswinkels und der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts die exakte Berechnung der elektrischen Feldkomponenten ermöglichen.

Für die integrale Absorption (A) eines Dipols gilt die Proportionalität der Quadrate der Übergangsdipole und des elektrischen Feldes {121}:

$$A \propto |\vec{\mu} \cdot \vec{E}|^2 = |\vec{\mu}|^2 \cdot |\vec{E}|^2 \cdot \cos^2 \varphi \quad (3.1.)$$

mit $\vec{\mu}$ = Übergangsdipolmoment

\vec{E} = Feldvektor

φ = Winkel, den das Übergangsdipolmoment zum elektrischen Feld einnimmt.

Quantitativ folgt für die integrale Absorption nach {122}:

$$\begin{aligned}
 A_{int} &= 4\pi^3 \cdot \tilde{\nu}_0^2 \cdot \frac{2|\bar{\mu}|^2}{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_0} \cdot G \cdot \frac{N}{A} = 4\pi^3 \cdot \tilde{\nu}_0^2 \cdot \alpha_v \cdot G \cdot \frac{N}{F \cdot \cos\alpha} \\
 &= \sigma_{int} \cdot G \cdot \frac{N}{F \cdot \cos\alpha}
 \end{aligned}
 \tag{3.2.}$$

- mit $\tilde{\nu}_0$ = Singletonfrequenz
 α_v = Schwingungspolarisierbarkeit
 G = Faktor, der die Orientierung des Übergangsdipolmomentes zum elektrischen Feldvektor (u.a. in Form des Winkels φ) berücksichtigt
 α = Einfallswinkel des Lichtes.

Entscheidend für die integrale Absorption ist nach Gleichung 3.1 der Winkel φ zwischen Übergangsdipolmoment und dem elektrischen Feldvektor. Somit kann man bei Kenntnis der elektrischen Felder und der gemessenen Absorption den Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes der adsorbierten Spezies berechnen. Grundlage bilden neben Gleichung 3.2. die folgenden Gleichungen {31}:

$$A_p = \frac{3 \cdot \bar{\sigma} \cdot N}{\cos\alpha} \left[E_{\perp p}^2 \cdot \sin\vartheta + E_{\parallel p}^2 \cdot \cos\vartheta \right]
 \tag{3.3.a}$$

$$A_s = \frac{3 \cdot \bar{\sigma} \cdot N}{\cos\alpha} \cdot E_s^2 \cdot \cos\vartheta
 \tag{3.3.b}$$

- mit A_p, A_s = integrale Intensität mit p-(s-)polarisiertem Licht
 $\bar{\sigma}$ = mittlerer Absorptionsquerschnitt
 $E_{\perp p}, E_{\parallel p}$ = Betrag der elektrischen Feldstärke auf Vorder- und Rückseite des Probenkristalls senkrecht (parallel) zur Oberfläche bei Verwendung von p-polarisiertem Licht
 E_s = Betrag der elektrischen Feldstärke auf Vorder- und Rückseite des Probenkristalls zur Oberfläche bei Verwendung von s-polarisiertem Licht
 ϑ = Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes zur Probenoberfläche.

Das aus den Gleichungen 3.3. erhaltene Verhältnis der integralen Absorptionen ist in der Abbildung 3.1. dargestellt.

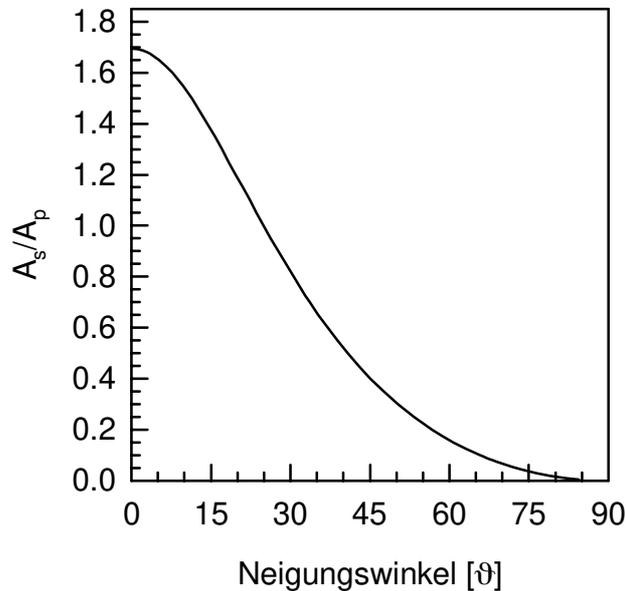


Abb. 3.1. Darstellung des theoretischen Verhältnisses der integralen Intensitäten einer Absorptionsbande für s- und p-polarisiertes Licht (A_s/A_p) in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ϑ des Übergangsdipolmomentes zur Probenoberfläche ($n_{NaCl} = 1.52$, $\alpha = 50^\circ$).

Der Vorteil der FTIR-Spektroskopie gegenüber dispersiven IR-Spektrometern liegt in der simultanen Messung aller Frequenzen und dem bei gleicher Meßzeit besseren Signal/Rausch-Verhältnis. Im verwendeten Spektrometer der Firma BRUKER (IFS 113 v) sind eine Halogenlampe (sichtbares Licht/nahes IR), ein Globar (mittleres IR) sowie eine Quecksilber-Lampe (fernes IR) eingebaut. Die emittierte polychromatische Strahlung trifft nach dem Passieren einer Blende auf einen KBr/Ge-Strahlungsteiler, an dem sie z. T. transmittiert und z. T. reflektiert wird. Bei einem Interferometer vom Genzel-Typ (s. Abb. 3.2.) treffen die Teilstrahlen auf beide Seiten des beweglichen Spiegels (daraus resultiert ein verdoppelter Gangunterschied und damit eine Verdoppelung der Auflösung; $\Delta\nu_{\max} = 0.03 \text{ cm}^{-1}$) und werden anschließend phasenverschoben wiedervereinigt. Das Signal wird aus dem Interferometer ausgekoppelt und durch die Probe und den Wire-Grid-Polarisator (Polarisationsgrad $> 98 \%$) auf den Detektor gelenkt. Die i. a. aus mehreren gemittelten Spiegeldurchläufen gewonnenen Interferogramme enthalten die gesamte spektrale Information nach einer anschließenden Fourier-Transformation mit Hilfe des Spektrometerrechner (ASPECT 3000) wird daraus ein konventionelles IR-Spektrum generiert. Ausführlichere Erläuterungen zur IR-Spektroskopie sind u. a. in {15,17,27,51,60,119} zu finden.

Um störende Fremdgas (vor allem CO_2 und H_2O) aus dem Strahlengang zu entfernen, werden sowohl die Detektorbox ($p = 10^{-1}$ mbar) als auch das Interferometer ($p = 10$ mbar) evakuiert, nachdem der UHV-Pumpstand durch O-Ring gedichtete Aluminiumadapter an Detektorbox und Interferometer angeflanscht wurde. Die Abbildung 3.2. gibt den schematischen Aufbau der Meßanordnung mit Interferometer, Pumpstand und Detektorbox wieder. Die allgemein verwendeten Meßparameter sind in der Tabelle 3.1. zusammengefaßt.

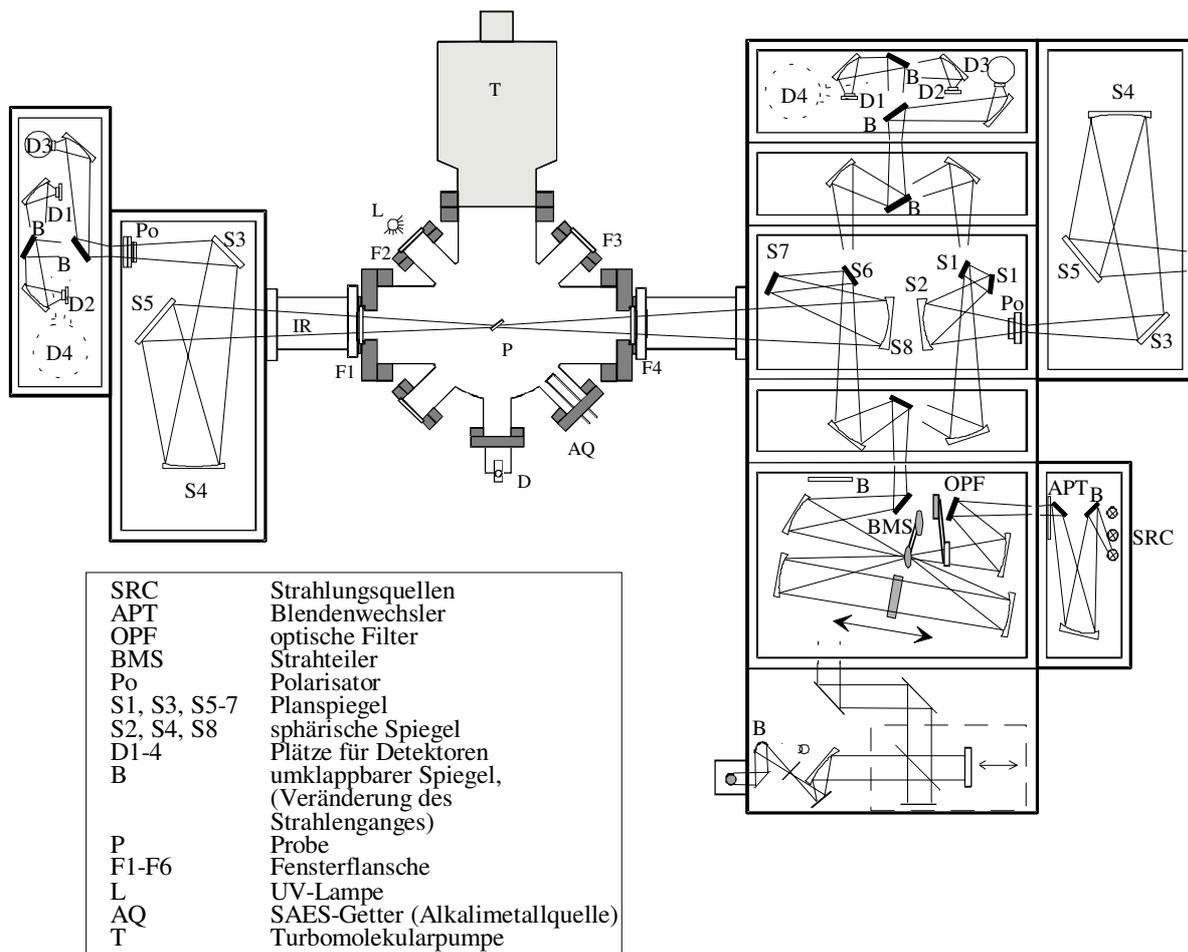


Abb. 3.2. Schematischer Aufbau des Bruker-Spektrometers IFS 113 v mit angeflanschem UHV- Pumpstand und externer Detektorbox und schematischer Darstellung des Strahlenganges (vergleiche {39,60}).

Detektor	InSb	MCT
Wellenzahlenbereich	10000 - 1850 cm ⁻¹	6000 - 850 cm ⁻¹
Apertur	1 = 2.5 mm, 3 = 3.8 mm	1 = 2.5 mm, 3 = 3.8 mm
Strahlteiler	KBr/Ge - 4800 - 450 cm ⁻¹ CaF ₂ /Si - 10000 - 1200 cm ⁻¹	KBr/Ge - 4800 - 450 cm ⁻¹
Strahlungsquelle	Globar (9000 - 100 cm ⁻¹)	Globar (9000 - 100 cm ⁻¹)
Hochpass-Filter	3 = 695 cm ⁻¹ , 4 = 348 cm ⁻¹	4 = 348 cm ⁻¹
Tiefpass-Filter	1 = 7899.4 cm ⁻¹ , 2 = 3949.7 cm ⁻¹	1 = 7899.4 cm ⁻¹
Optischer Filter	ohne	ohne
Spiegelgeschwindigkeit	11 = 1.582 cm/s	13 = 2.237 cm/s
HFQ	7800 cm ⁻¹	7800 cm ⁻¹
LFQ	1500 cm ⁻¹	300 cm ⁻¹
Auflösung	0.11 - 0.89 cm ⁻¹	0.11 - 2.0 cm ⁻¹
Apodisationsfunktion	B 4 - Blackmann Harris	B 4 - Blackmann Harris
Zerofilling Faktor	2	1 bzw. 2

Tab. 3.1. Zusammenstellung der verwendeten Parameter für die FTIR-Messung mit dem IFS 113 v Spektrometer {17,51,60}.

3.2. Beugung von Elektronen (LEED = Low Energy Electron Diffraction)

Die Beugung langsamer Elektronen ist eine weitverbreitete Methode zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen. Grundlage ist die de Broglie-Wellenlänge λ , die bei Beschleunigungsspannungen von 20 - 500 V mit 50 - 300 pm im Bereich atomarer Abstände liegt.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot e \cdot U \cdot m_e}} \quad (3.4.)$$

mit h = Planck'sches Wirkungsquantum p = Impuls
 U = Potentialdifferenz m_e = Elektronenmasse

Um das Beugungsbild einer zweidimensionalen periodischen Struktur qualitativ herzuleiten, kann man schrittweise vorgehen. Fällt eine monochromatische Strahlung auf ein Teilchen, so entsteht eine Kugelwelle mit dem Teilchen im Zentrum. Die gebeugte Intensität ist in alle Richtungen gleich. Besteht das Streuzentrum aus einer eindimensionalen Kette, überlagern sich die entstehenden Kugelwellen derart, daß nur noch unter einem bestimmten Winkel φ eine meßbare Intensität auftritt. Für diesen Winkel sind die Phasenunterschiede der erzeugten Kugelwellen ganzzahlige Vielfache von 2π . Die gebeugte Intensität befindet sich auf Kegeln (s. Abb. 3.3.). Erweitert man die eindimensionale Kette zu einem zweidimensionalen Gitter, so kommt eine zweite Klasse von Kegeln hinzu. Beugungsmaxima können nur in Richtung der Schnittlinien von Kegeln liegen. Als Beugungsbild der einfallenden Welle ($|\underline{k}_0| = 2\pi/\lambda$) erhält man ein Punktmuster; jedem Punkt werden zwei Indizes h und k , die den zugehörigen Kegel angeben, zugeordnet. Weitergehende Informationen über diese Methode zur Strukturbestimmung finden sich in zahlreichen Fachbüchern (z. B.: {123-125}).

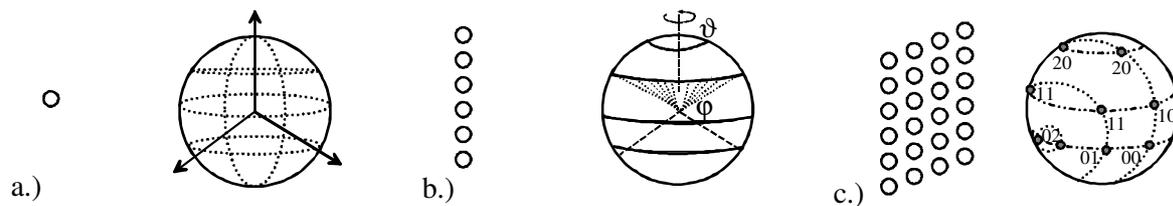


Abb. 3.3. Aufbau des Beugungsbildes: a.) Die Streuung einer monochromatischen Welle an einem Teilchen erzeugt eine Kugelwelle; b.) Die an einer Kette gestreute Welle erzeugt sich überlagernde Kugelwellen, die Kegel bilden; c.) Die Streuung an einer Oberfläche erzeugt sich überlagernde Kegel, aus denen diskrete Punkte resultieren.

Das von HENZLER *et al.* {126-127} entwickelte SPA- (Spot Profil Analysis) LEED bietet durch seinen Aufbau - Verwendung eines hochempfindlichen Channeltrons als Elektronensensor - die Möglichkeit, mit geringen Strömen Beugungsbilder zu erhalten. Mit Hilfe einer geheizten Wolframkathode wird im verwendeten SPA-LEED-System ein Elektronenstrahl erzeugt und durch eine Extraktor-Linse sowie durch ein weiteres Linsensystem (Focus 1) vor dem Verlassen der Elektronenkanone gebündelt. Durch zwei hintereinander liegende, entgegengesetzt geladene Oktopolplatten wird der Elektronenstrahl abgelenkt und vor dem Auftreffen auf die Probenoberfläche noch einmal gebündelt (Focus 2). Inelastisch gestreute Elektronen werden durch einen Repeller vom Detektor ferngehalten. Die Achsen der Elektronenkanone und des Channeltrons bilden einen Winkel von 7.5° . Schaltet man die Oktopole ab, so kann das SPA-

LEED aufgrund eines zusätzlich eingebauten Fluoreszenzschirmes als optisches LEED verwendet werden {124,128}.

Die Steuerung und Datenerfassung erfolgt über eine AD/DA-Wandler-Karte (Burr-Brown) und über ein TurboPascal-Programm {129} auf einem PC. Das Programm ermöglicht die Aufnahme von 1-dimensionalen und 2-dimensionalen Scans variabler Auflösung von bis zu 350 x 350 Punkten, variabler Meßzeit und variabler Länge (in Volt). Desweiteren bietet das Programm die Erfassung von integralen Intensitätsänderungen, z. B. des (00)-Spots bei Adsorption oder Temperaturabsenkung. Zu einer weitergehenden Beschreibung des benutzten SPA-LEED's siehe {46,53,60,128,129,279}.

Mit Hilfe dieses SPA-LEED Aufbaus ist es möglich, Isolatoren und deren Adsorbatsysteme zu untersuchen {17,28,30,38,39,51,52,54,55,57,60,62,130-132}. Eine signifikante Störung der Oberfläche durch den verwendeten Elektronenstrahl wird für die in dieser Arbeit verwendeten Substrate NaCl und KCl nicht festgestellt. Für das Adsorbatsystem CO₂/NaCl(100) konnte von WEISS nachgewiesen werden, daß sich das IR-Spektrum der Monolage nach mehrtägigen (t = 120 h) SPA-LEED-Messungen an unbedecktem NaCl(100) nicht wesentlich verändert {60}. Ebenso wenig wird ein Einfluß des Elektronenstrahls auf die Adsorbatgeometrie während der Ausbildung einer Monoschicht festgestellt. Die Schädigungen, die ein optisches LEED auf Alkalihalogenid-Einkristalle ausübt, sind u. a. von TOKUTAKA *et al.* beschrieben worden {158}.

Bei der Justierung des Probenkristalls muß berücksichtigt werden, daß der Elektronenstrahl in Abhängigkeit von der Elektronenenergie seinen Durchmesser variiert ($E = 100 \text{ eV}$, $\varnothing = 3 \text{ mm}$) und bei einem Scan bis zu 5 mm über die Probenoberfläche wandert. Ist der Elektronenstrahl nicht genau auf die Probe justiert worden, so kommt es zu unterschiedlichen Intensitäten gleicher Spots. Wird z. B. der linke Rand des Kristalls überstrahlt, so sind die Intensitäten in der rechten Hälfte des Beugungsbildes deutlich geringer.

3.3. Pumpstand für FTIR-Spektroskopie und LEED-Experimente

Die Versuche zur Infrarot-Schwingungsspektroskopie wurden in einem UHV-Pumpstand (siehe Abb. 3.4.), der auf der einen Seite an das FTIR-Spektrometer der Firma BRUKER (IFS 113 v) und an der anderen Seite an die separat gepumpte Detektorbox angeflanscht war, durchgeführt. Der Rezipient {133} wird durch eine Kombination von Turbomolekularpumpe (Turbovac 360, LH) und einer Ölschieberpumpe (E2M18, EDWARDS), die zusätzlich den Kryostaten differentiell pumpt, evakuiert und erreicht nach dreitägigem Ausheizen ($T_{\max} = 130\text{ °C}$) Basisdrücke von $p = 1 \times 10^{-10}$ mbar. Zur Druckmessung stehen ein Piranimanometer ($p \geq 1 \times 10^{-3}$ mbar, Thermovac 210s, LH) sowie ein Ionisationsmanometer (1×10^{-11} mbar $\leq p \leq 1 \times 10^{-4}$ mbar, IMG 070, BALZERS) und für die Restgasanalyse ein Quadrupolmassenspektrometer (Quadrupac Q 201, LH) zur Verfügung.

Durch den am Manipulator angebrachten Kryostaten kann die Probe in alle drei Raumrichtungen verschoben, um 360° gedreht und aus der senkrechten Ebene verkippt werden. Am unteren Ende des Edelstahl-Kryostaten befindet sich der angeschraubte Probenhalter aus OHFC-Kupfer. An ihm sind drei Thermoelemente (ein Ni/CrNi, zwei AuFe/CrNi), ein Pt100-Widerstand sowie eine gewickelte Wolfram-Widerstands-Heizung (Draht- $\varnothing = 0.1\text{ mm}$) angebracht. Durch die Kombination aus Widerstandsheizung und variablem Kühlmitteldurchsatz (l-N₂) lassen sich beliebige Probertemperaturen oberhalb von 77 K einstellen.

Der Rezipient läßt sich in drei Ebenen unterteilen:

- i.) In der oberen Meßebeine befinden sich insgesamt acht Flanschstützen, die um jeweils ca. 45° zueinander versetzt angebracht sind. Es handelt sich um zwei CF-100-KBr-Fenster (IR-Transmissionsmessungen), einen 100-CF-Anschluß für die Turbovac und folgende 35-CF-Verbindungen: ein Quarzfenster für UV-Blitzlicht-Experimente ein KBr-Fenster (Probenjustierung), ein UHV-Dosierventil (COS - Isotopomerenmischungen), und eine elektrische (Schiebe-)Durchführung mit der Alkalimetallquelle (SAES-Getter, s. Abb. 3.18. u. 3.19.).
- ii.) In der unteren Meßebeine ist das SPA-LEED (Leybold AG) angeflanscht. Mittels zweier KBr-Fenster läßt sich der Substratkristall optisch justieren. Ein Wechsel zwischen den beiden Meßebenen kann innerhalb weniger Minuten manuell durchgeführt werden und ermöglicht eine nahezu simultane Messung durch zwei unterschiedliche Methoden.
- iii.) Unterhalb der Meßebenen befinden sich zwei UHV-Dosierventile, das Ionisationsmanometer und das Quadrupolmassenspektrometer (QMS), welches am Bodenflansch

angebracht ist. Die Massenspektren des QMS werden über einen A/D-Wandler direkt digitalisiert und mittels eines PC's gespeichert. Der Gaseinlaßbereich wird durch eine Ölschieberpumpe (Edwards 1.5) evakuiert und durch mehrmaliges Spülen mit dem Meßgas gereinigt.

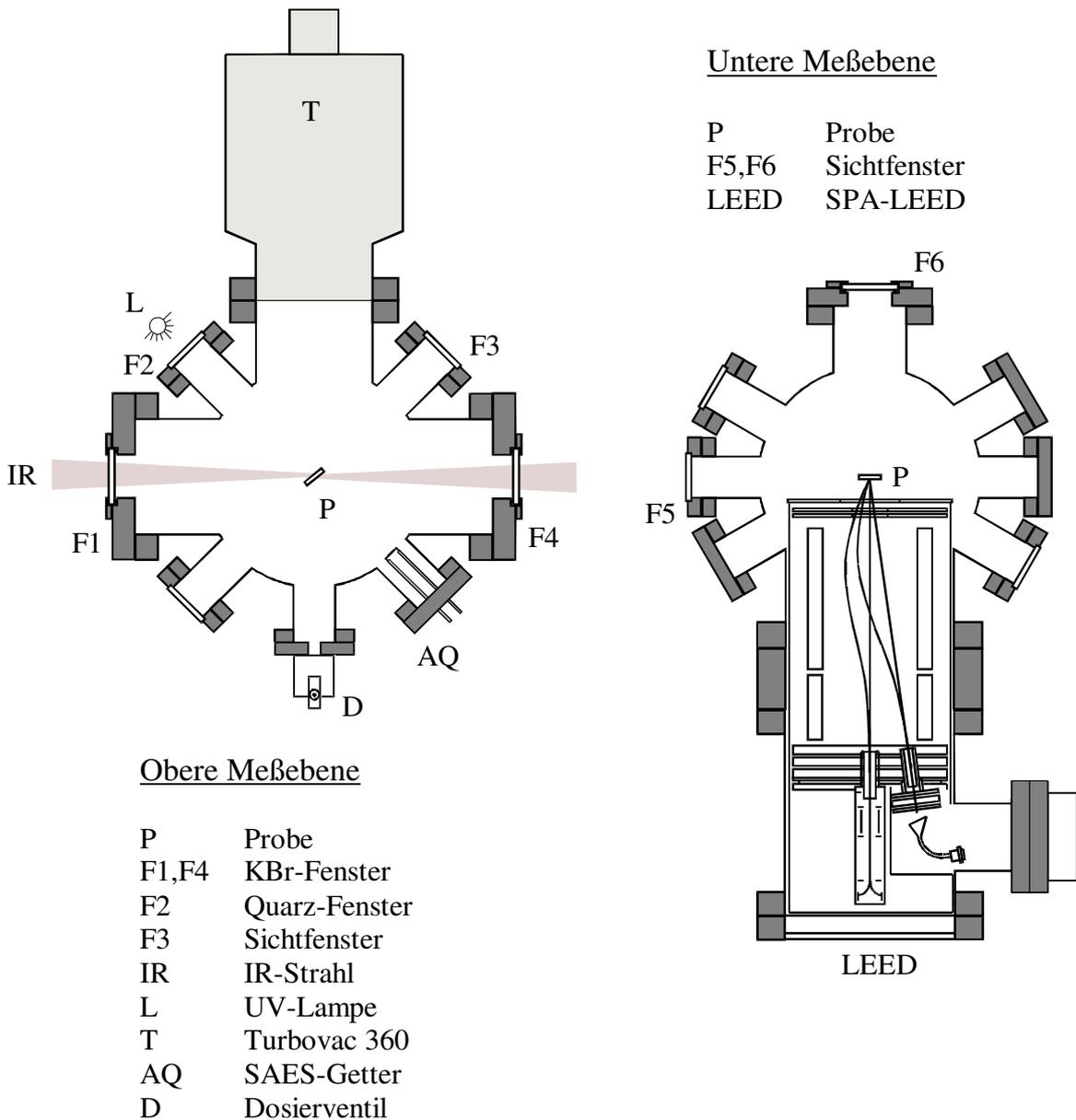


Abb. 3.4. Schematische Darstellung der IR-Meßebe (linke Seite) und der LEED-Ebene (rechte Seite) der UHV-Apparatur I {vergleiche 60}.

3.3.1. Partialdruckbestimmung

Die von der Glühkathode des Ionisationsmanometers (IM) emittierten Elektronen ionisieren die Gase mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit (siehe Tab. 3.2.). Kombiniert man die Druckangabe eines Ionisationsmanometers mit dem massenabhängigen Ionenstrom eines Quadrupolmassenspektrometers, so kann der Gesamtdruck im Rezipienten auf die jeweilige Gaszusammensetzung korrigiert und Partialdrücke angegeben werden.

$$p_i = \frac{i_{\text{Gas}} \cdot f_{\text{Gas}}}{\sum i_{\text{Gas}}} \cdot p_{\text{IM}} \quad (3.5.)$$

mit p_i = Partialdruck

i_{Gas} = Summe der Ionenströme aller Fragmente des Moleküls i

f_{Gas} = Ionisationsfaktor

p_{IM} = Druckangabe am Ionisationsmanometer

Gas	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	CO	CO ₂
Masse [amu]	2	16	18	28	28	44
f_i	2.45	0.8	1.12	1	0.92	0.69

Tab. 3.2. Ionisierungswahrscheinlichkeiten einiger ausgewählter Verbindungen

In einem UHV-Pumpstand lassen sich nach dem Ausheizen vor allem die Moleküle bzw. Molekülfragmente mit den Massen 1, 2, 18, 28 und 44, die den Molekülen H, H₂, H₂O, CO bzw. N₂ und CO₂ zuzuordnen sind, nachweisen. Wird z. B. das Kohlendioxid in den Rezipienten eingelassen, so kann man neben dem stabilen einfach ionisierten Gasmolekül auch das zweifach ionisierte Teilchen nachweisen. Handelt es sich bei dem verwendeten Meßgas um eine weniger stabile Verbindung, wie z. B. das Kohlenoxidsulfid, so ist es möglich, daß das Massenspektrometer die entsprechenden Molekülfragmente (CO und S) der Hauptverbindung mit einer höheren Intensität, als das Molekül detektiert. In der Abbildung 3.5. ist jeweils ein Massenspektrum nach dem Ausheizen des Pumpstandes und während eines COS-Dosierungsintervalls dargestellt.

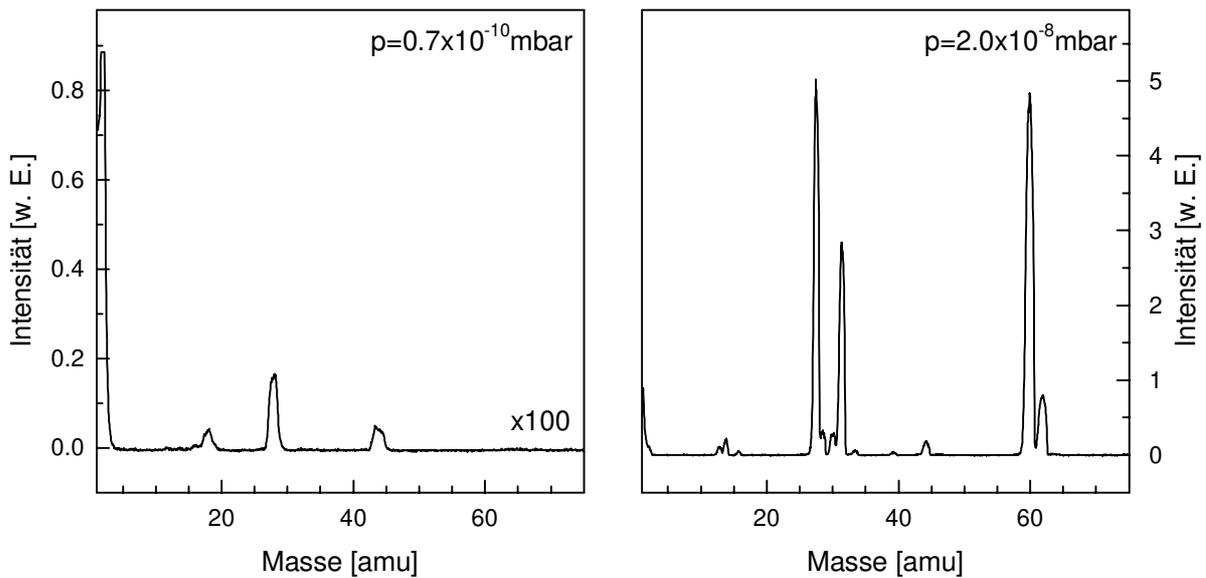


Abb. 3.5. Links: Massenspektren nach dem Ausheizen des Pumpstandes mit den Massen 18 (H_2O), 28 (CO oder N_2) und 44 (CO_2). Rechts: Nach einer ^{12}COS -Gasdosierung mit den Massen 28 (CO oder N_2), 32 (S), 34 (S), 44 (CO_2), 60 ($^{12}C^{16}O^{32}S$) und 62 ($^{12}C^{16}O^{34}S$).

3.4. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Allgemein kann man die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy** = XPS) als Messung der Bindungsenergie kernnaher Elektronen beschreiben. Hierzu läßt man (monochromatische) Röntgenstrahlung bekannter Energie mit der Elektronenhülle der zu untersuchenden Substanz wechselwirken {134}. Ist die Energie der Röntgenstrahlung $h\nu_1$ hinreichend hoch, um ein Elektron mit definierter kinetischer Energie aus der Elektronenhülle zu entfernen, kann das angeregte Atom auf zwei unterschiedlichen Wegen relaxieren: Entweder füllt ein Elektron einer höheren Schale unter Abgabe der überschüssigen Energie in Form von Röntgenstrahlung mit $h\nu_2 < h\nu_1$ die Lücke auf, oder die abgegebene Energie des zweiten Elektrons bewirkt die Emission eines weiteren Elektrons einer energetisch höheren Schale, so daß ein doppelt geladenes Ion zurückbleibt (Auger-Prozeß).

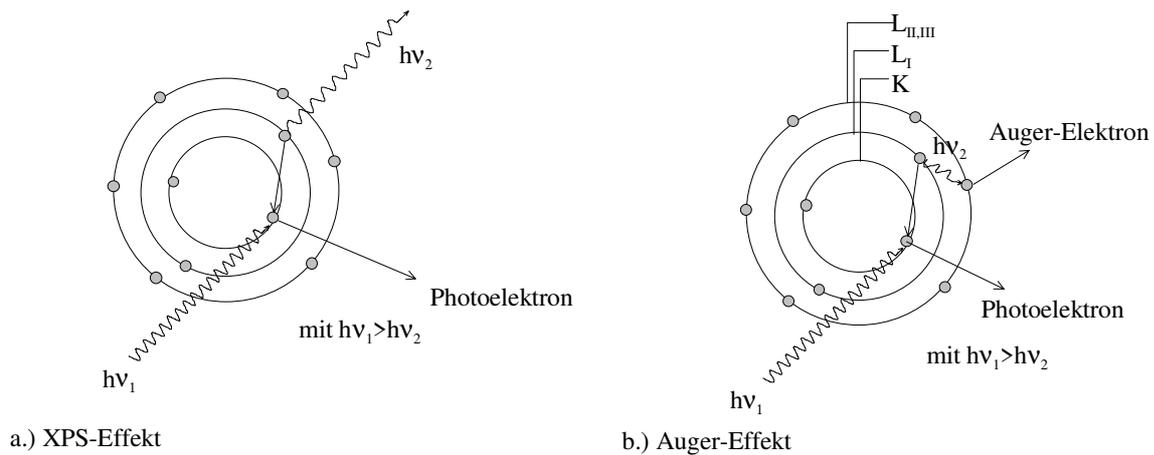


Abb. 3.7. Darstellung des Photoeffektes a.) XPS-Prozeß: Abgabe eines Photoelektrons; b.) Auger-Prozeß (innerer Photoeffekt): Aussendung zweier Elektronen unterschiedlicher Energie.

Nach der von EINSTEIN 1905 [135] aufgestellten Gleichung über den Photoeffekt gilt unter der vereinfachenden Annahme, daß die elektronische Struktur des Atoms bzw. Moleküls unverändert bleibt, für die Bindungsenergie des Elektrons:

$$E_{kin}^{Exp} = h\nu - E_{BE} - \Phi \quad (3.6.a)$$

mit h = Plancksches Wirkungsquantum
 ν = Frequenz
 E_{BE} = Bindungsenergie des Elektrons
 E_{kin} = kinetische Energie des Photoelektrons
 Φ = Austrittsarbeit.

Neben der Bindungsenergie muß, damit das Photoelektron die Probe verlassen kann, ein zusätzlicher Energiebetrag, die Austrittsarbeit Φ , aufgewendet werden. Sie ist als Differenz zwischen Fermienergie E_F der Oberfläche und dem Vakuumniveau E_{vac} definiert:

$$\Phi = E_{vac} - E_F \quad (3.6.b)$$

Die Eichung des XPS-Spektrometers erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durch die Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen zweier Edelmetalle (Au $4f_{7/2}$: $E_{BE} = 84.0$ eV und Cu $2p_{3/2}$: $E_{BE} = 932.7$ eV {nach 136}). Es ergibt sich unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit ein Korrekturwert für die Bindungsenergie von $\Delta E_{kor} = +1.4$ eV für die MgK $_{\alpha}$ -Quelle und für die AlK $_{\alpha}$ -Anode von $\Delta E_{kor} = +0.8$ eV, der für den gesamten Energiebereich als konstant angenommen wird⁴. Die Berechnung der Bindungsenergie erfolgt nach folgender Gleichung:

$$E_{BE} = h\nu + \Delta E_{Kor} - E_{kin} \quad (3.7.)$$

Im Gegensatz zu den Photoelektronen aus einem XPS-Prozeß ist die kinetische Energie der Auger-Elektronen *unabhängig* von der Energie der ursprünglich eingestrahlten Röntgenstrahlung. Näherungsweise erhält man letztere (vgl. Abb. 3.7.) aus der Differenz der Bindungsenergie des emittierten Photoelektrons (E_K) und des auffüllenden Elektrons (E_{L_i}) abzüglich der effektiven Bindungsenergie des Auger-Elektrons ($E_{L_{ii,iii}}$):

$$E = E_K - E_{L_i} - E_{L_{ii,iii}} \quad (3.8.)$$

mit E = Energie der Röntgenstrahlung
 E_K = Orbital des emittierten Photoelektrons
 E_{L_i} = Orbital des „auffüllenden“ Elektrons
 $E_{L_{ii,iii}}$ = Orbital des Photoelektrons.

Im Falle der NaCl-Substrat-Oberfläche überlagern sich bei Verwendung einer MgK $_{\alpha}$ -Quelle die Auger-Elektronen des Natriums (KLL-Serie) mit den Photoelektronen aus dem Cl-2s-Orbital. Eine Unterscheidung der beiden Prozesse (XPS/Auger) ist durch eine Variation der Anregungsquelle möglich. Die um 233 eV höhere Anregungsenergie der AlK $_{\alpha}$ -Quelle bewirkt eine Verschiebung der kinetischen Energie der aus dem XPS-Prozeß stammenden Photoelektronen um denselben Energiebetrag (s. Abb. 3.8.).

⁴ Dieser Korrekturwert ist bei allen in dieser Arbeit ermittelten Bindungsenergien berücksichtigt worden.

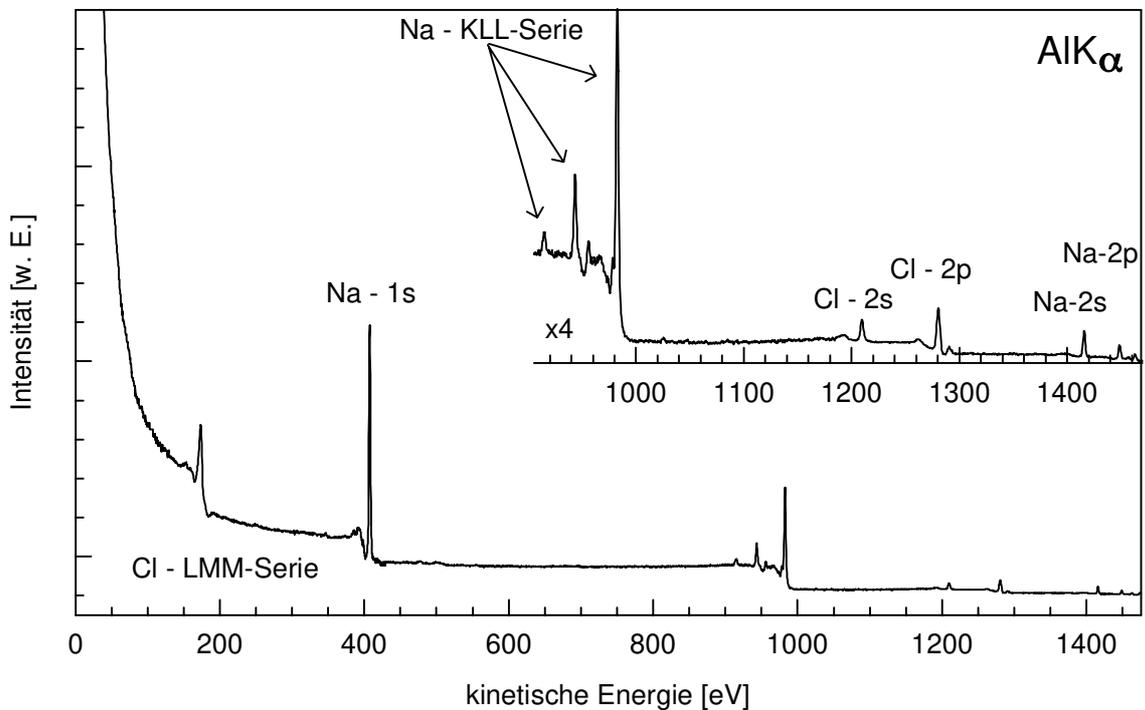
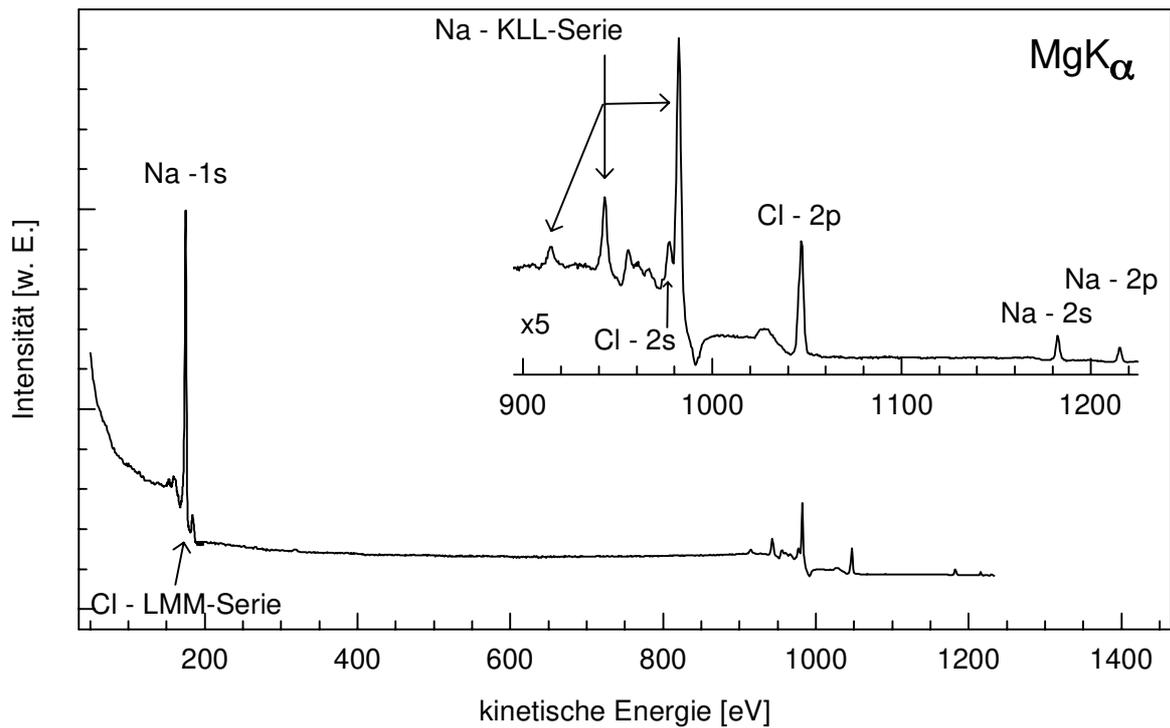


Abb. 3.8. Photoelektronenspektren einer reinen NaCl(100)-Spaltfläche im UHV bei 80K mit XPS- und Auger-Photoelektronen der substratbildenden Elemente Natrium und Chlor (Oben: MgK α -Quelle, $E = 1253.6$ eV; Unten: AlK α -Quelle, $E = 1486.6$ eV).

Mit zunehmender Masse der Elemente gewinnt die Relaxation durch Emission von Röntgenstrahlung an Gewicht und wird ab der Ordnungszahl 30 (Zink) zum dominierenden Prozeß. Die Bezeichnung des Auger-Prozesses erfolgt nach den Schalen der beteiligten Elektronen (z.B. K,L_I,L_{II,III}) - analog ist das Orbital des emittierten Photoelektrons namensgebend für den XPS-Prozeß (z.B. Na-1s). Die aus der Gleichung 3.7. bestimmte Bindungsenergie für ein emittiertes Photoelektron ist charakteristisch für ein Element. Mit Hilfe entsprechender Tabellenwerke {137,138} ist eine qualitative und quantitative Elementaranalyse möglich. Es können jedoch nicht nur einzelne Elemente, sondern auch z. T. Verbindungen XP-spektroskopisch unterschieden werden. So variiert z. B. die Bindungsenergie des Eisens (Fe-2p_{3/2}) in Abhängigkeit vom Oxidationszustand (chemische Verschiebung) um mehr als 7 eV (Fe⁰ = 706.7 eV, Fe^{II} = 710.0 eV, Fe^{III} = 714.0 eV), die des Na-1s zwischen dem elementaren Natrium und dem Natriumkation jedoch nur um 0.2 eV.

Die ermittelte Bindungsenergie des entsprechenden Elements ist vom Oxidationszustand und von Relaxationsprozessen, sowie bei Ionenkristallen von der Madelungkonstante, die die Coulomb-Wechselwirkung der Ionen untereinander berücksichtigt, abhängig {123, 139}).

$$E_{BE,eff} = E_{BE(Atom)} + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_{rel} \quad (3.9.)$$

mit $E_{BE,eff}$ = ermittelte Bindungsenergie
 $E_{BE(Atom)}$ = Bindungsenergie
 ΔE_{chem} = chemische Verschiebung
 ΔE_{Mad} = elektrostatische Wechselwirkungen
 ΔE_{rel} = durch Relaxationsprozesse freiwerdende Energie.

Eine einfache Abschätzung des Oxidationszustandes eines Elements in einer Verbindung und der resultierenden chemischen Verschiebung der Bindungsenergie der Elektronen, kann über den Ionencharakter einer Bindung erfolgen. Hierzu bietet sich die dimensionslose Paulingsche Ladung q_A , die über die Differenzen der Elektronegativitäten x der beteiligten Elemente definiert ist, an.

$$q_A = \frac{q}{e} + \sum_{B_i} \delta_{AB_i} \quad (3.10.a)$$

mit

$$|\delta_{AB_i}| = 1 - \exp[-0.25(x_A - x_{B_i})^2] \quad (3.10.b)$$

mit q_A = Paulingsche Ladung

q/e = formale Ladung des betrachteten Zentralatoms (z.B. $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N} = +1$)

x_A = Elektronegativität des betrachteten Zentralatoms

x_{B_i} = Elektronegativität der entsprechenden direkten Nachbaratome

$$\delta_{AB_i} \equiv \begin{cases} \text{positiv, wenn } x_A < x_{B_i} \\ \text{negativ, wenn } x_A > x_{B_i} \end{cases}$$

Für den Kohlenstoff des Kohlenoxidsulfides folgt z. B. aus der formalen Ladung des Kohlenstoffs $q/e = 0$ und den Elektronegativitäten von $E_N^{\text{O}} = 3.5$ (Elektronegativität von Sauerstoff nach Pauling) und $E_N^{\text{C}} = 2.5$ eine Paulingsche Ladung von $q_A^{\text{COS}} = +0.44$ bzw. für den Schwefel $E_N^{\text{C}} = E_N^{\text{S}} \rightarrow q_A^{\text{COS}} = 0$. Formal gelten die Gleichungen 3.10. nur für zwei-atomige Moleküle bzw. Atome in Verbindungen, bei denen das betrachtete Atom nur direkte Nachbaratome besitzt. Nach MODDEMAN und COTHERN ist die Übertragung auf Kristalle aber mit nur geringen Fehlern behaftet {172}. Nach NORDLING kann diese Art der Bestimmung der Paulingschen Ladung auf jedes beliebige Atom einer Verbindung angewendet werden {123}. Die in Abbildung 3.9. dargestellte lineare Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Oxidationszustand des betrachteten Elementes bestätigt die eingangs postulierte Abschätzung.

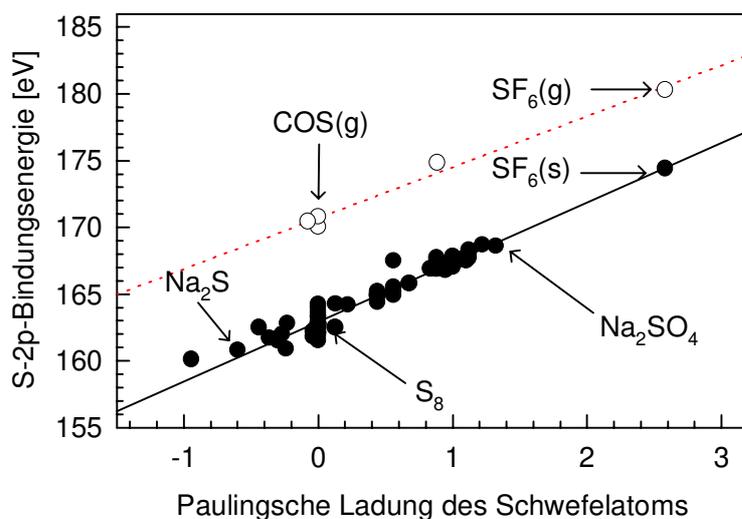


Abb. 3.9. Darstellung der S-2p-Bindungsenergie als Funktion der Paulingschen Ladung des Schwefels in verschiedenen Verbindungen nach Gleichung 3.10.. Hierbei sind gasförmige Substanzen durch helle und Festkörper durch dunkle Kreise gekennzeichnet {140,141}.

Aufgrund der auf wenige Nanometer begrenzten Fluchttiefe der Photoelektronen ist die Detektion von Elementen bzw. Verbindungen nur in den obersten Schichten eines Festkörpers möglich. Demzufolge werden bei einem Abscheidungsprozess an einer Oberfläche, z.B.

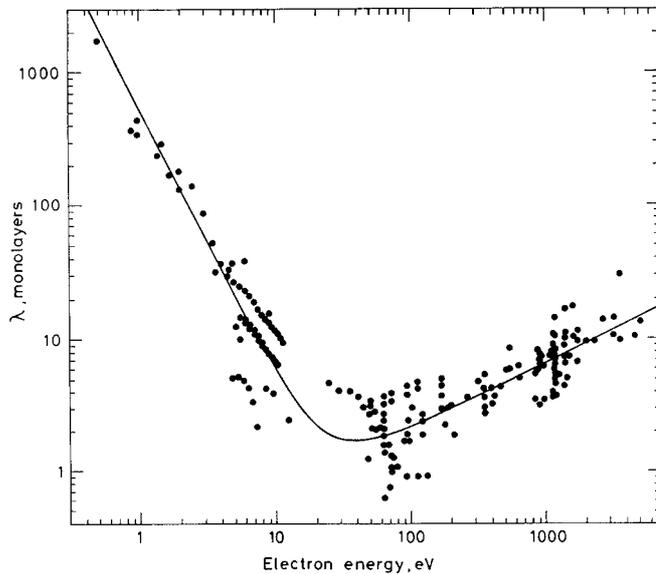


Abb. 3.10. Graphische Darstellung der Fluchttiefe der Photoelektronen gegen die Elektrodenenergie („Universalkurve“) für Elemente {140}.

Aus der sogenannten Universalkurve kann man für das Energieintervall ($150 \text{ eV} \leq E \leq 1100 \text{ eV}$) eine mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen von 1-10 Monolagen abschätzen (s. Abb. 3.10.); dieser Wert muß, wie in den Gleichungen 3.11. angegeben, für Isolatoren um den Faktor zwei erhöht werden {142}.

Will man mit Hilfe der XP-Spektroskopie quantitative Aussagen über den Grad einer Belegung treffen, so benötigt man die mittlere freie Weglänge λ_m der entsprechenden Photoelektronen. Neben der kinetischen Energie ist die Teilchendichte für die Fluchttiefe der im Festkörper erzeugten Photoelektronen von entscheidender Bedeutung. Zur Berechnung dieser Größe wurden in dieser Arbeit die in den Gleichungen 3.11.a-c aufgeführten Ansätze verwendet {vgl. 142-156}; es gilt:

der im Verlauf dieser Arbeit behandelten Adsorption von CO_2 oder Alkalimetall auf $\text{NaCl}(100)$, die Substratsignale mit zunehmender Bedeckung immer weiter an Intensität verlieren, bis sie ganz verschwinden, d. h. die Photoelektronen des Substrates können die Adsorbatschicht nicht mehr durchdringen. Für die wachsenden Adsorbatbanden bedeutet das, daß sie solange an Intensität gewinnen, bis die aus der ersten Adsorbatschicht erzeugten Photoelektronen die Gesamtschicht nicht mehr durchdringen können.

a.) allgemein für anorganische Verbindungen

$$\lambda_m = \frac{2170}{E_{kin}^2} + 0.72 * \sqrt{a \cdot E_{kin}} \quad (3.11.a)$$

b.) speziell für Alkalihalogenide

$$\lambda_m = \frac{2170}{E_{kin}^2} + 0.89 * \sqrt{a \cdot E_{kin}} \quad (3.11.b)$$

c.) für Elemente

$$\lambda_m = \frac{538}{E_{kin}^2} + 0.41 \cdot \sqrt{a \cdot E_{kin}} \quad (3.11.c)$$

mit

$$a^* = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho \cdot n \cdot N_A}} \quad (3.11.d)$$

- mit λ_m = mittlere freie Weglänge [Monolagen]
 a^* = Dicke einer Monolage [m]
 a = $a^* \cdot 10^9$
 E_{kin} = kinetische Energie der Photoelektronen [eV]
 M = Molekülmasse [kg/mol]
 n = Anzahl der Teilchen in der Verbindung
 ρ = Dichte [kg/m³]
 N_A = Avogadro-Konstante ($6.022 \cdot 10^{23}$ pro mol).

Berücksichtigt man neben den inelastischen Stoßprozessen auch die elastischen Stöße, so reduziert sich die mittlere freie Weglänge noch einmal um 10 - 20 % {134}:

$$\lambda_{m,e} = \lambda_{m,i} \cdot (1 - 0.028\sqrt{Z}) \cdot (0.501 + 0.068 \cdot \ln(E_{kin})) \quad (3.12.)$$

- mit $\lambda_{m,i}$ = Fluchttiefe bei inelastischen Stoßprozessen
 $\lambda_{m,e}$ = Fluchttiefe bei zusätzlich elastischen Stoßprozessen
 Z = Ordnungszahl des abschirmenden Elementes.

Mit den Gleichungen 3.11. und 3.12. erhält man für die mittleren Fluchttiefen der Photoelektronen bei einem Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator von 30° , die in Tabelle 3.2. angegebenen Werte für das in dieser Arbeit verwendete Substrat NaCl (Gitterkonstante $a=0.56$ nm).

Element	Orbital des Photoelektrons	kin. Energie des Photoelektrons		mittlere freie Weglänge in NaCl	
		MgK $_{\alpha}$	AlK $_{\alpha}$	MgK $_{\alpha}$	AlK $_{\alpha}$
Natrium	1s	178 eV	411 eV	1.2 nm	1.9 nm
Chlor	2p	1050 eV	1288 eV	3.2 nm	3.6 nm
Cäsium	3d	528 eV	761 eV	2.2 nm	2.7 nm

Tab. 3.2. Darstellung der berechneten mittleren freien Weglängen (vgl. {157}) unter Berücksichtigung von inelastischen und elastischen Stoßprozessen für das Substratmaterial Natriumchlorid und Cäsium als Beispiel eines Adsorbates.

Im Verlauf einer benetzenden Adsorption unter Ausbildung ganzer Schichten wird eine exponentielle Abnahme der Substratintensitäten erwartet. Für die Adsorption in mehreren Schichten nimmt man für die XPS-Banden, die durch das Substrat hervorgerufen werden, folgenden Intensitätsverlauf an {142,158}:

$$I_S = I_S^0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{m_A}{\lambda_m^S(E_S) \cdot \cos \Theta}\right) \right] \quad (3.13.)$$

bzw. für das entsprechende Adsorbat:

$$I_A = I_A^0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{m_A}{\lambda_m^A(E_A) \cdot \cos \Theta}\right) \right] \quad (3.14.)$$

mit $I_S; I_A$ = gemessene Intensität von Substrat- bzw. Adsorbatbanden

$I_S^0; I_A^0$ = Intensität der „reinen“ Substanzen

$\lambda_m^{A/S}$ = mittlere Fluchttiefe der Photoelektronen [in Monolagen]

Θ = Emissionswinkel der Photoelektronen relativ zur Probennormalen, hier 30°

m_A = Anzahl der Monolagen

Berücksichtigt man die relativen Intensitäten der Photoelektronen, so erwartet man aufgrund der mehr als doppelt so hohen mittleren freien Weglänge der vom Chlor stammenden Photoelektronen für die Chlor-2p-Banden eine deutlich langsamere Intensitätsabnahme als für das Natrium-1s-Signal. Die Intensität der Adsorbatbande(n) nimmt bei steigender Bedeckung nach Gleichung 3.14. zu und übertrifft unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten im Falle der Cs-3d_{5/2}-Bande, als Beispiel für die im Verlauf dieser Arbeit untersuchten Bedeckungen der NaCl(100)-Probenoberfläche, unter der Annahme, daß das Alkalimetall mit der Geometrie des Festkörpers aufwächst, die integrale Intensität der Na-1s-Substratbande bereits bei einer Bedeckung von $\Theta \approx 0.5$ (s. Abb. 3.11.)

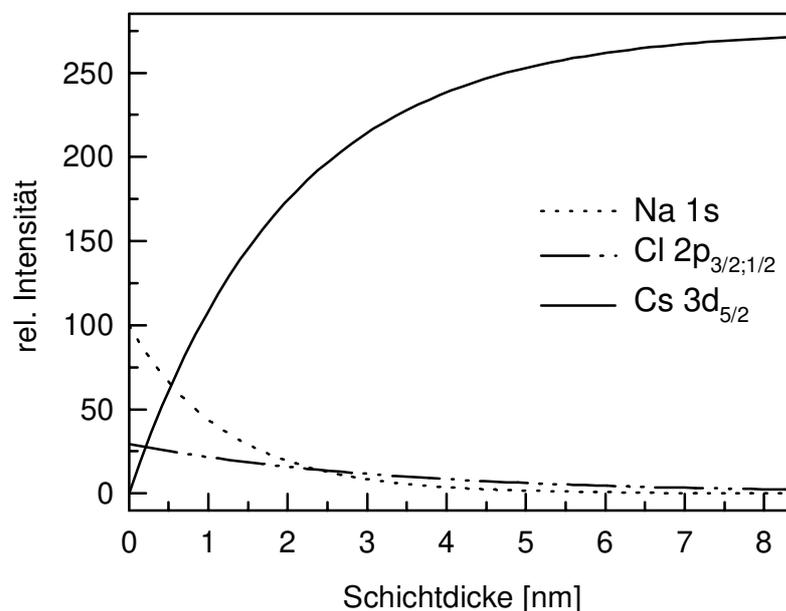


Abb. 3.11. Qualitativer Verlauf von Substrat- und Adsorbatbanden (Cs adsorbiert auf NaCl(100)) unter der Annahme eines Schichtwachstums (vgl. Gleichung 3.15.).

Bei den üblicherweise verwendeten Röntgenquellen handelt es sich um Magnesium- und Aluminium-Antikathoden ($\text{MgK}_\alpha = 1253.6 \text{ eV}$; $\text{FWHM} = 0.7 \text{ eV}$, $\text{AlK}_\alpha = 1486.6 \text{ eV}$; $\text{FWHM} = 0.85 \text{ eV}$). Die von ihnen durch den Beschuß mit hochenergetischen Elektronen durch eine Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Beschl}} \approx 10 \text{ kV}$ erzeugte Strahlung ist nicht monochromatisch, sondern besitzt noch mehrere Anteile bei höheren Energien (z. B. $\text{MgK}_{\alpha 3-6}$ und MgK_β), dadurch werden im XP-Spektrum Satellitenbanden erzeugt. Ihre kinetische Energie liegt um

einige Elektronenvolt über der Hauptbande im Photoelektronenspektrum (s. Tab. 3.3. {159}).

	$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4	α_5	α_6	β
Abweichung von $MgK_{\alpha_{1,2}}$ [eV]	0	8.4	10.1	17.6	20.6	48.7
Relative Höhe in Bezug auf $MgK_{\alpha_{1,2}}$ [%]	100	8.0	4.1	0.6	0.5	0.5
Abweichung von $AlK_{\alpha_{1,2}}$ [eV]	0	9.8	11.8	20.1	23.4	69.7
Relative Höhe in Bezug auf $AlK_{\alpha_{1,2}}$ [%]	100	6.4	3.2	0.4	0.3	0.6

Tab. 3.3. Auflistung der höheren XPS-Anregungsenergien mit Angabe der Lage (in eV) und der relativen Intensität bezogen auf $MgK_{\alpha_{1,2}}$ ($AlK_{\alpha_{1,2}}$). Infolge der nicht zu vernachlässigenden MgK_{α_3} (AlK_{α_3}) und MgK_{α_4} (AlK_{α_4}) Strahlungsanteile werden in den Photoelektronenspektren zusätzliche (Satelliten)-Banden gemessen {160}.

Die in dieser Arbeit gezeigten XP-Spektren wurden mit Hilfe eines Computerprogramms {160}, welches die durch die MgK_{α_3} - und MgK_{α_4} -Strahlungsanteile hervorgerufenen Satellitenbanden eliminiert, bearbeitet. Beispielhaft sind in der folgenden Abbildung für beide Anregungsquellen je ein unbearbeitetes Spektrum und das entsprechende korrigierte dargestellt (s. Abb. 3.12.).

Neben der Röntgenquelle kann auch die untersuchte Substanz durch Mehrfach-Anregung (shake-up) bzw. eine mehrfache Emission von Elektronen (shake-off) zur Bildung von Satellitenbanden beitragen. Im ersten Fall befindet sich das wechselwirkende Element nach der Emission des Photoelektrons in einem elektronisch angeregten Zustand (z.B. $Cl-3s_{NaCl}: [Ne] 3s^2 3p^6 \rightarrow [Ne] 3s^1 4p^4 4s^1$, {161}) und im zweiten Fall kommt es zur Emission zweier Elektronen ($M + hv \rightarrow M^{2+} + 2e^-$). Die shake-up Banden treten in (aromatischen) Carbonylverbindungen und d- bzw. f-Übergangselementen besonders stark auf {162,163}.

Die Satellitenbanden der Na-1s-Photoelektronen im NaCl liegen nach FILIPPONI *et al.*, bezogen auf die Hauptbande, um 56 - 69 eV zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben {164}. Infolge ihrer geringen Intensität (Anregungsquelle MgK_{α} (AlK_{α}): Gesamtintensität 2 % bzw. 2.5 %, maximale Intensität: 1.2 % bzw. 1.5 %) kann der Anteil dieser Banden an der zu erwartenden Intensität vernachlässigt werden. Für die beiden gasförmigen Adsorptive CO_2 und COS unterscheidet sich die Gesamtintensität der shake-up-Banden

kaum; sie beträgt ca. 30 % der integralen Intensität des Hauptsignals. Allgemein befinden sie sich im Bereich geringerer kinetischer Energie ($\Delta E = 5 - 25$ eV) mit einer maximalen Intensität, bezogen auf die Hauptbande, von bis zu 16 % {165}. Eine einwandfreie Identifizierung von shake-up bzw. shake-off Satellitenbanden in den untersuchten Monoschichten bzw. in den erzeugten Coadsorbatschichten gelang infolge der eher geringen Intensität nicht.

Neben den Satellitenbanden können infolge nicht monochromatischer Anregung und mehrfacher Anregung bzw. Emission sogenannte „Ghost-Lines“ beobachtet werden. Sie entstehen durch Verunreinigungen des Antikathodenmaterials, z. B. Aluminium an einer Magnesium-Quelle ($\Delta E = 233$ eV) oder Oxidbildung ($\Delta E_{\text{MgK}\alpha} = 728.7$ eV) {159}. Desweiteren kann es bei Atomen und Molekülen mit nicht abgeschlossenen Schalen zu einer Elektronenspin-Wechselwirkung mit gleichgerichteten Elektronen aus kernnahen Schalen, die nach der Elektronenemission eine Lücke aufweisen, kommen. Diese Kopplung führt bei den Übergangsmetallen häufig zu einer Aufspaltung und zu einer Linienverbreiterung.

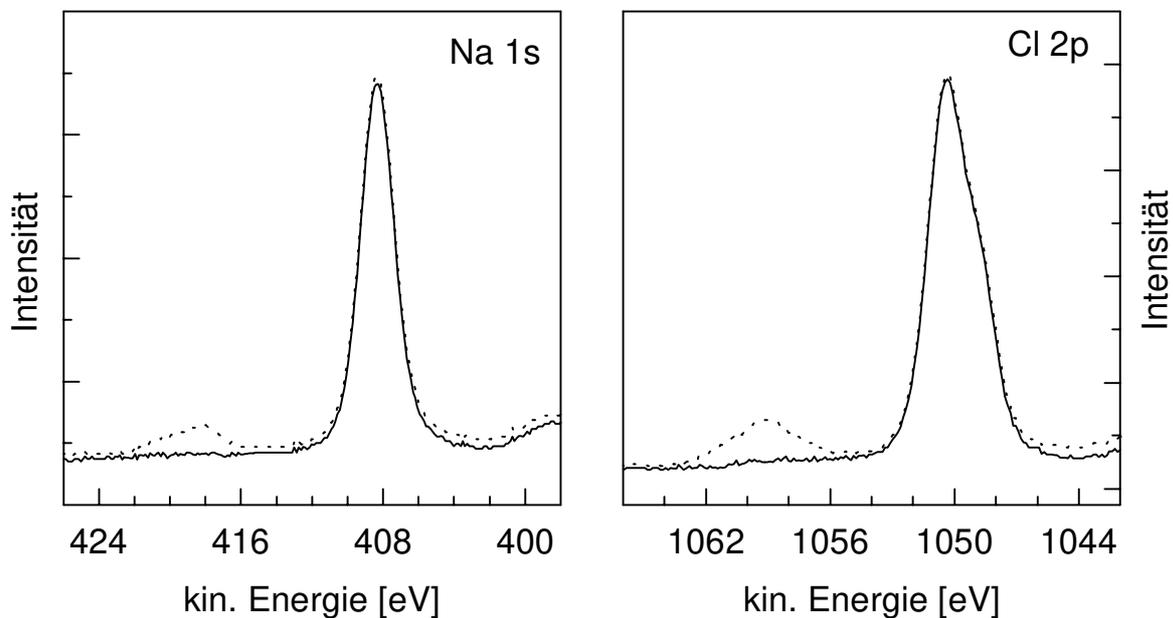


Abb. 3.12. XPS-Spektrum einer NaCl(100)-Luftspaltfläche im UHV bei $T = 85$ K (korrigierte Spektren: durchgezogene Linie, unkorrigierte: gepunktete Linie); Links: Bereich des Natrium-1s-Elektrons, Anregungsquelle: AlK $_{\alpha}$; Rechts: Bereich der Chlor-2p-Elektronen, Anregungsquelle: MgK $_{\alpha}$.

3.5. Pumpstand zur Photoelektronen-Spektroskopie

Die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen wurden in einem UHV-Pumpstand der Firma LEYBOLD-HERAEUS durchgeführt (siehe Abb. 3.13.). Dieser Pumpstand wird durch eine Pumpenkombination aus Turbomolekularpumpe (Turbovac LH 450) und Ölschieberpumpe (Edwards E2M18) evakuiert und erreicht nach viertägigem Ausheizen Basisdrücke von $p \leq 8 \times 10^{-10}$ mbar. Zur Druck- bzw. Partialdruckmessung ist der Pumpstand mit einem Piranimanometer (Thermovac 210s), einem Ionisationsmanometer (Ionivac IM 510) und einem Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMS 311) ausgerüstet. Zusätzlich verfügt er über eine kühlbare Titan-Sublimationspumpe (V150-2, LH, Saugvermögen(N₂): 1200 ls⁻¹) durch die der Basisdruck des Rezipienten auf $p \leq 3 \times 10^{-10}$ mbar verringert werden kann, sowie ein Photo- und Auger-Elektronen-Spektrometer. Der Gaseinlaßteil wird mit einer Ölrotationspumpe und einer zweiten Turbomolekularpumpe (TPU60, Pfeiffer/Balzers) evakuiert und erreicht nach dem Ausheizen Drücke von $p \leq 1 \times 10^{-6}$ mbar.

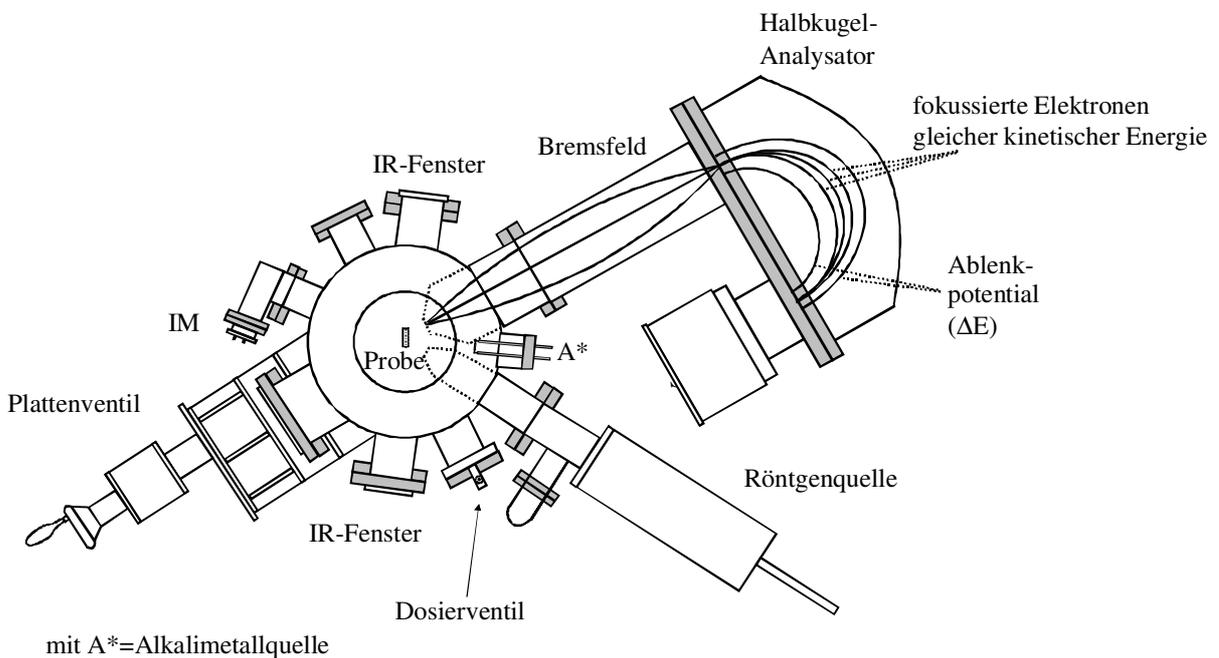


Abb. 3.13. Schematische Darstellung des UHV-Pumpstands zur Photoelektronenspektroskopie und des Halbkugel-Analysators (Schnitt durch die XPS-Ebene mit Verdampfer - UHV-Apparatur II).

Bei dem Photo- und Auger-Elektronenspektrometer handelt es sich um ein Standardgerät der Firma Leybold-Heraeus EA10. Es besitzt eine wassergekühlte Doppelanode aus Magnesium und Aluminium HV+R20, die einen Winkel von 60° mit dem hemisphärischen, statischen Halbkugelanalysator EH10 einschließt. Durch ein Bremsfeld werden die zu detektierenden Elektronen auf eine vorgewählte kinetische Energie abgebremst. Anschließend werden im Analysator durch eine konstante Ablenkspannung ΔE Elektronen mit gleicher kinetischer Energie unabhängig vom Eintrittswinkel in den Analysator auf einen Punkt fokussiert. Alle Photoelektronen anderer Energie werden ausgeblendet. Die Intensität I des vom Multiplier ausgegebenen Signals ist proportional zu der Anzahl I_A der auftreffenden Elektronen, dem eingestellten Verstärkungsfaktor S und der Transmissionsfunktion T . Es gilt:

$$I \sim I_A \cdot S \cdot T \quad (3.15.a)$$

$$T = \Delta A \cdot \Delta \Omega \cdot \frac{\Delta E}{B} = \Delta A \cdot \Delta \Omega \cdot \frac{\Delta E}{E_{kin} / E_T} = k \cdot E_{kin}^{-1} \quad (3.15.b)$$

$$I \sim I_A \cdot E_{kin}^{-1} \quad (3.15.c)$$

mit ΔA = Probenfläche	$\Delta \Omega$ = Raumwinkel
B = Bremsfeld	ΔE = Ablenkspannung
E_T = gewählte Transmissionsenergie	E_{kin} = kinetische Energie
k = Konstante.	

Für eine quantitative Analyse muß die reziproke Proportionalität der Bandenintensität im Röntgenspektrum von der kinetischen Energie der Photoelektronen berücksichtigt werden. Aus dieser Abhängigkeit folgt z. B. die Änderung des in Abbildung 3.11. dargestellten Verhältnisses zwischen Na-1s und Cl-2p-Elektronen für einen NaCl-Kristall zugunsten des Natriumsignals um den Faktor 6 ($E_{kin}^{Na(1s)} = 178 \text{ eV}$, $E_{kin}^{Cl(2p)} = 1050 \text{ eV}$) und eine Abnahme des Signal zu Rausch Verhältnisses mit zunehmender kinetischer Energie.

In dieser Arbeit wurden folgende Geräteparameter gewählt (s. Tab. 3.4.):

	Einheit	
Emissionsstrom	[mA]	16
Hochspannung	[kV]	10
Betriebsart		$\Delta E = \text{konstant}$
Transmissionsenergie	[eV]	100
Photomultiplier	[kV]	2.8

Tab. 3.4. In dieser Arbeit verwendete Spektrometer-einstellung für das XPS-Gerät (LH10, LEYBOLD-HERAEUS).

Die Entfernung zwischen der Quelle und der Probe beträgt ca. 2 cm. Auf halber Entfernung trennt eine 2 μm dicke Al-Folie den Rezipienten von den Verunreinigungen, die durch die mit einer Ionengetterpumpe (IZ12, LH) differentiell gepumpte Röntgenquelle emittiert werden, ab. Die Abschwächung der Röntgenstrahlung durch die Al-Folie beträgt 24 % bzw. 15 % für die MgK_{α} - bzw. AlK_{α} -Strahlung {29}.

Zu weiterführenden Beschreibung des apparativen Aufbaus und technischer Einzelheiten siehe {29,156,166}.

3.6. Die Raster-Kraft-Mikroskopie (atomic force microscopy)

Bei der Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) handelt es sich um eine direkt abbildende, potentiell zerstörungsfreie Untersuchungsmethode, die im Gegensatz zum STM (scanning tunneling microscopy) nicht auf leitende Materialien beschränkt ist. Das auf BINNIG, QUATE und GERBER zurückgehende Verfahren beruht auf den attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen einer schmalen Spitze mit der zu untersuchenden Oberfläche {168,169}. Für eine Messung wird die Probe erst optisch und ab einem Abstand von weniger als 1mm elektronisch (Piezo-Steuerung) der

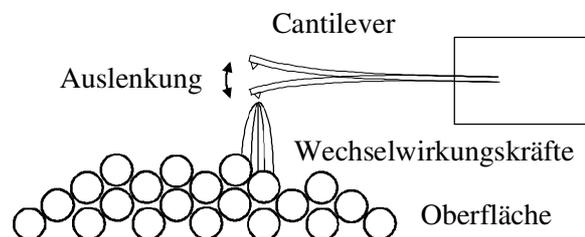


Abb. 3.14.a Schematische Darstellung der Auslenkung eines Cantilevers mit einer Meßspitze aus Si_3N_4 an einer Stufe.

Meßspitze angenähert. Infolge der zwischen Probenoberfläche und Sondenspitze auftretenden Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte verbiegt sich der Hebelarm mit dem Meßkopf (s. Abb. 3.14.). In dem verwendeten Mikroskop der Firma OMICRON wird das Licht eines IR-Lasers auf einen Vier-Segment-Detektor gespiegelt und aus Differenzbildung der Segment-Signale die Topographie der Oberfläche ermittelt. Das Auflösungsvermögen des Mikroskops ist stark vom Krümmungsradius der verwendeten Meßspitze abhängig {169}. Weil die Meßspitze nicht aus einzelnen Atomen besteht, sondern einen Krümmungsradius von ca. 10 nm hat {90}, ist die Darstellung von Punktfehlstellen, z. B. einer Anionenleerstelle an einer NaCl(100)-Oberfläche, im allgemeinen kaum zu erwarten. Genutzt wurden im Rahmen dieser Arbeit drei Möglichkeiten der Bildaufnahme: a.) Normal-Kraft-Modus (FN): Auslenkung des Cantilevers senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung), b.) Lateral-Kraft-Modus (FL): Torsionsbewegung des Cantilevers, c.) Height-Modus (Z): Nachregelung der Probe über Piezo-Scanner auf eine konstante Kraft im unteren Nano-Newton-Bereich. Ausführlichere Beschreibungen zur Raster-Kraft-Mikroskopie befinden sich z. B. in {90,123}.

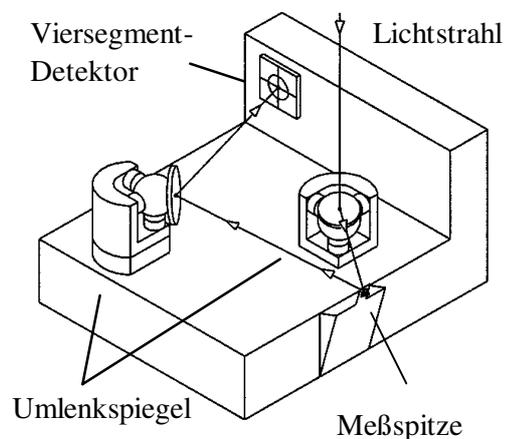


Abb. 3.14.b Darstellung der Ablenkung des Lichtes durch den Cantilever

3.7. Pumpstand zur Raster-Kraft-Mikroskopie

Die Rasterkraft-Aufnahmen wurden in einem eigenen UHV-Pumpstand durchgeführt (s. Abb. 3.15. - Apparatur III), der in zwei benachbarte Kammern unterteilt ist. In der einen Kammer ist das Raster-Kraft-Mikroskop und in der anderen sind u. a. eine Probenschleuse, ein UHV-Dosierventil, der Kryostat, der Alkalimetall-Verdampfer und eine Spaltapparatur untergebracht. Das UHV wird hier nach dem Vorevakuieren (EDM2, Ölschieberpumpe,

Edwards und Turbomolekularpumpe TPU 170, Pfeiffer/Balzars) von einer Ionenzerstäuberpumpe (IZ 120, Varian) in Kombination mit einer Titansublimationspumpe erzeugt.

Verglichen mit den fest verbundenen Probenhaltern in den beiden vorhergehend beschriebenen Pumpständen, ist der thermische Kontakt der hier am Kryostaten nur angeklebten Probe wesentlich schlechter. Der Vorteil dieser Konstruktion liegt in der Möglichkeit, den NaCl-Kristall mit Hilfe eines „Wobble-Sticks“ vom Kryostaten zu lösen und in das AFM zu transferieren. Bei Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel sind so Probertemperaturen von ca. 100 K möglich. Die ca. 5 x 5 mm² große Spaltfläche muß vor der Messung im AFM auf Raumtemperatur erwärmt werden, weil Messungen an eingekühlten Proben z. Z. noch nicht möglich sind.

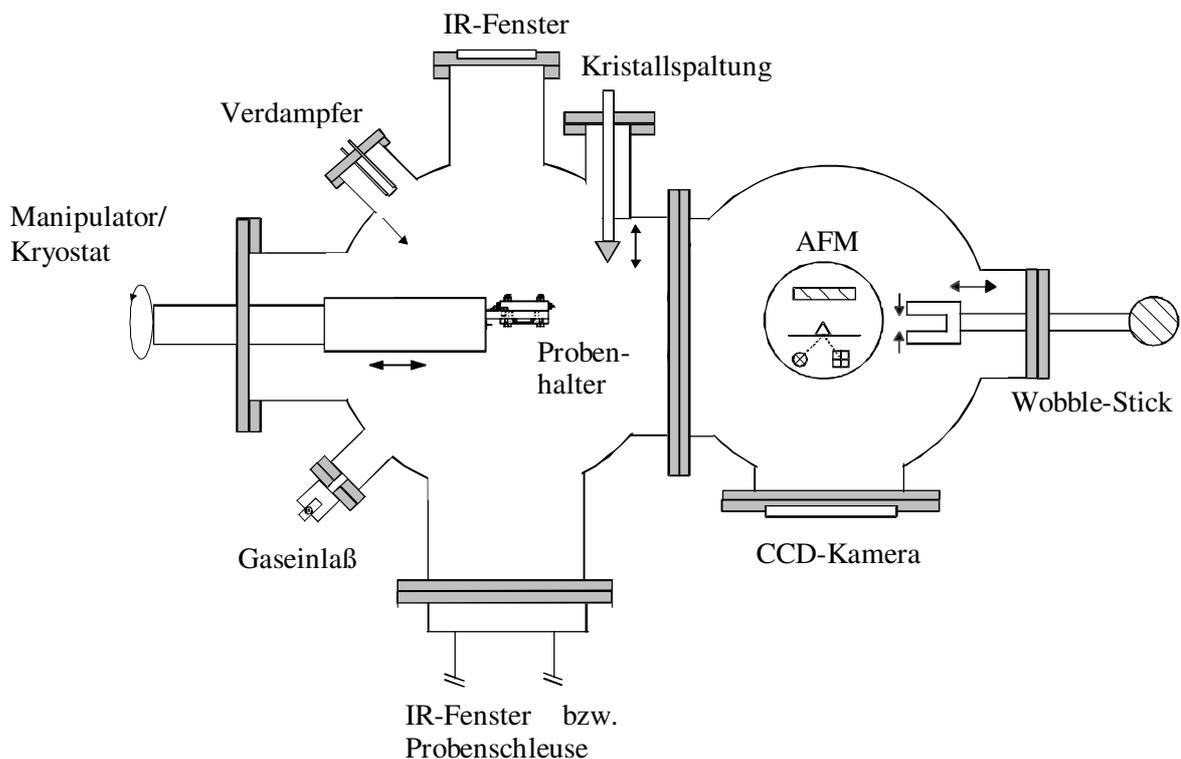
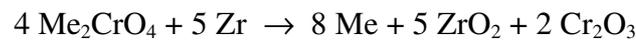


Abb. 3.15. Schematischer Querschnitt durch den Pumpstand zur Raster-Kraft-Mikroskopie (Apparatur III). Links: Manipulations-Teilchammer mit Gaseinlaß, Kryostat und Verdampfer. Rechts: Raster-Kraft-Mikroskop und Wobble-Stick {vgl. 169}.

3.8. Der Alkalimetallverdampfer

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden kommerzielle Verdampfer der Firma SAES Getters (Mailand) verwendet (siehe Abb. 3.16.). Die trapezförmigen, vorne geschlitzten Metallstäbe enthalten Alkalimetalchromat und ein Zr/Al-Gemisch als Trägermaterial. Legt man einen ausreichend hohen Strom ($I = 4.5 \text{ A}$ bis 7.5 A) an, so werden das Chromat und das Alkalimetall reduziert und das Zirkonium oxidiert:



mit $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$

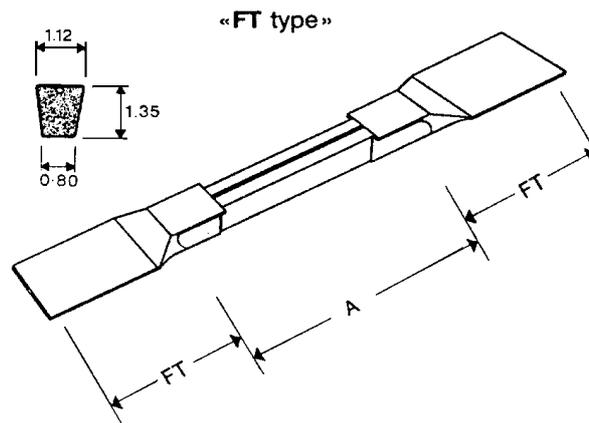


Abb. 3.16. Alkalimetallverdampfer (Typ $\text{Na/NF}/1.5/12/\text{FT}10+10$ der Firma SAES Getters, Mailand). Zur Abgabe von Natrium wird Zr oxidiert und Na_2CrO_4 reduziert (verdampfbare Menge $\text{Na} = 1.5 \text{ mg}$ bei einer aktiven Länge von $A = 12 \text{ mm}$, $I = 5.6 \text{ A} \pm 0.3 \text{ A}$) {170}.

Die Alkalimetalle dampfen bei einer Temperatur von $570 \text{ }^\circ\text{C} - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($4 \text{ A} \leq I \leq 6 \text{ A}$) vom Träger atomar, z. T. auch als Dimer (z.B. $p_{\text{Na}/(\text{Na})_2} = 7$, {116,172}), ab. Gleichzeitig wirken der heiße Verdampfer und das an den Wänden des Rezipienten aufgebraachte Alkalimetall als Getterpumpe und resorbieren die vom Trägermaterial abgegebenen Gase zum größten Teil, was bei einer parallelen Gasdosierung zu einer starken Abnahme des Dosierungsdrucks von bis zu $\Delta p \approx 3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ führt. Die in einer trockenen Atmosphäre gelagerten Getter müssen

nach dem Einbau in den Rezipienten mit ausgeheizt bzw. ausgegast werden. Hierzu wird nach jedem Belüften des Pumpstandes der Verdampfer während der Ausheizphase des Rezipienten permanent mit einem geringen Strom I_0 und für 60 s mit einem zur Alkalimetallabgabe ausreichenden Strom I_A betrieben (Bsp. Natrium-Verdampfer: I_0 : 3.5 A und I_A : 6.5 A). Nach einer derartigen Vorbehandlung wird bei Erhöhung der Stromstärke praktisch nur die Masse 28 (CO) als Verunreinigungen detektiert. Bei einer Kristalltemperatur von 80 K adsorbiert das freigesetzte Kohlenmonoxid nicht auf der Probenoberfläche. Die vom Hersteller spezifizierte Gesamtabgabemenge des Alkalimetalls ist proportional zur Wurzel der Betriebszeit (siehe Abb. 3.17).

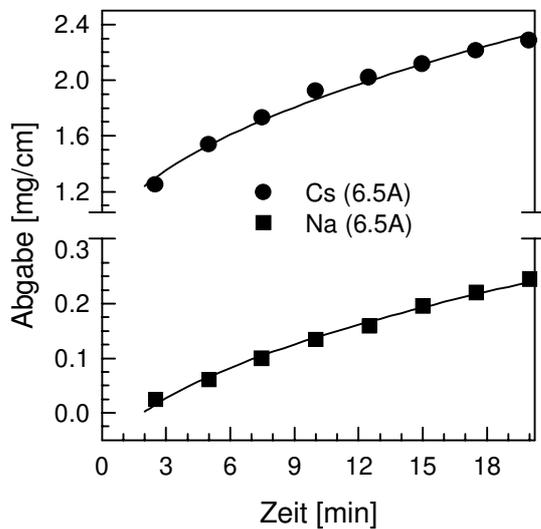
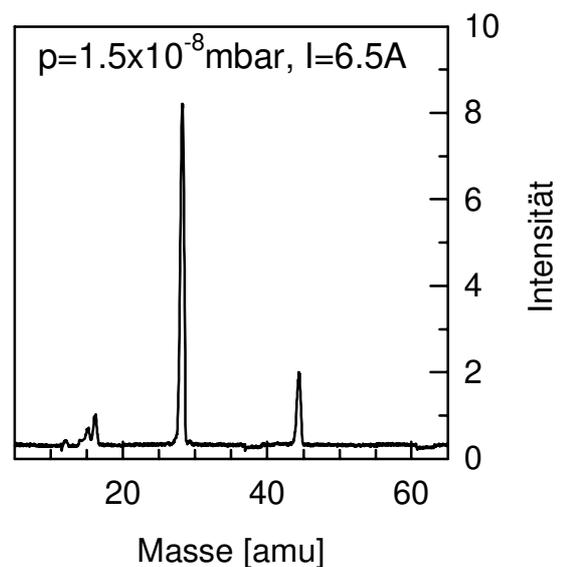
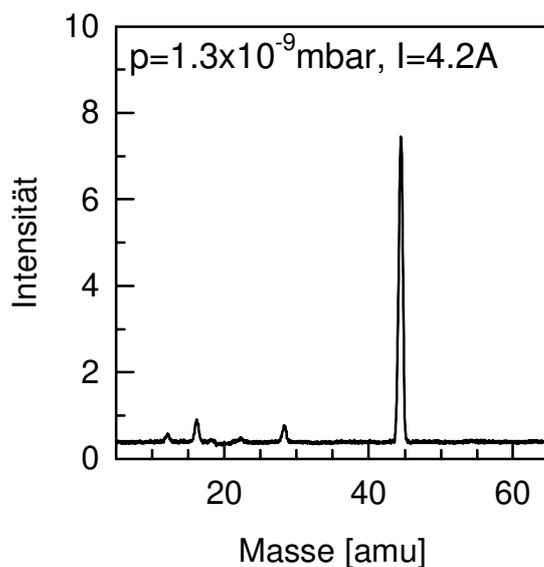


Abb. 3.17. Links: Darstellung der Abdampfmenge zweier Getter (Cäsium und Natrium) gegen die Zeit {170}. Die verwendeten Alkalimetallträger enthalten pro Zentimeter 4.3 mg Cäsium bzw. 1.4 mg Natrium. Unten: Ein Vergleich zweier Massenspektren während eines Aufdampfzyklusses weist nur eine signifikante Erhöhung des CO-Partialdruckes auf. Linke Graphik: $I = 4.2$ A bei einem Verstärkungsfaktor von 10^{13} . Rechte Graphik: $I = 6.5$ A (zur Freisetzung des Alkalimetalls ausreichende Stromstärke) und einem Verstärkungsfaktor von 10^{11} .



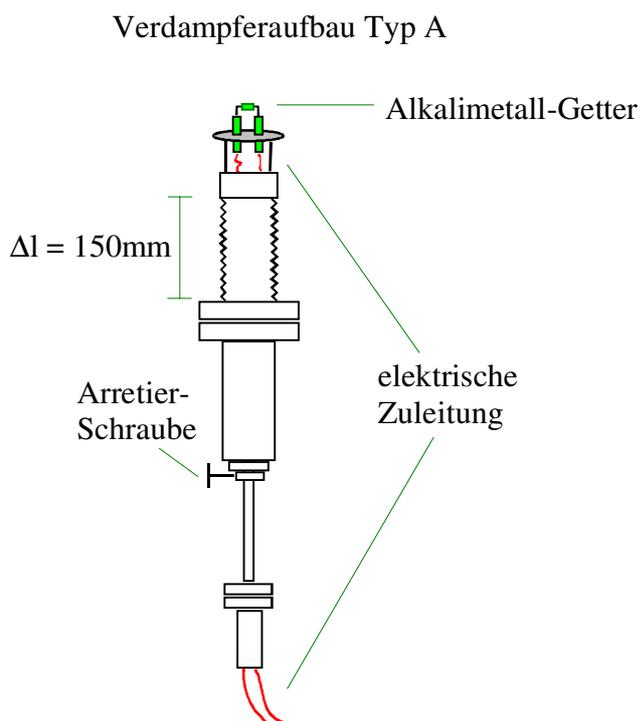


Abb. 3.18. Verdampferaufbau Typ A in der Länge variablen ($\Delta l = 6 \text{ Zoll} \approx 15 \text{ cm}$) nicht kühlbaren Konstruktion

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Alkalimetallexperimente sind zwei unterschiedliche Verdampferaufbauten verwendet worden. Bei der zunächst eingesetzten Konstruktion (Typ A, s. Abb. 3.18.) wird der Alkalimetallgetter oberhalb einer Keramikscheibe fixiert, die an einer UHV-Schiebedurchführung angeschraubt ist. Der Typ A bietet neben einer maximalen Aufdampfrate eine variierbare Entfernung zum Probenkristall. Die ungerichtete Alkalimetallabgabe in den Rezipienten erweist sich jedoch als Nachteil. Aus diesem Grund wurde in der institutseigenen Werkstatt eine starre UHV-Stromdurchführung gebaut, die durch einen kühlbaren Edelstahlzylinder mit einer Blende ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) ein ge-

richtetes Aufdampfen ermöglicht (Typ B, s. Abb. 3.19.). Die Entfernung der Alkalimetallquelle zur Probe variiert hier in Abhängigkeit von dem Radius des verwendeten Pumpstandes und wird an entsprechender Stelle angegeben. Der Vorteil der neuen Konstruktion gegenüber dem älteren Typ A liegt in der stark geminderten ungerichteten Metallabgabe und Wärmeabstrahlung - die Temperatur des Getters steigt bei 6 A auf über 1000 K (s. Tab. 3.5.) - in den Rezipienten. Zwar resultiert eine verminderte Alkalimetallbedeckung der Probe, aber hierbei handelt es sich z. T. um einen erwünschten Prozeß.

	Alkalimetallmenge [mg]	Mindeststrom I_{\min} [A]	T bei I_{\min} [K]	Abgegebene Menge $I = 6.5 \text{ A}$, $t = 5 \text{ min}$
Natrium	1.7	6.2 ± 0.3	1020	$\sim 0.1 \text{ mg} = 5 \%$
Kalium	2.9	5.8 ± 0.3	1000	$\sim 0.2 \text{ mg} = 7 \%$
Cäsium	5.2	4.8 ± 0.3	900	$\sim 1.8 \text{ mg} = 35 \%$

Tab. 3.5. Charakterisierung der Alkalimetalldispenser des Typs: Na/NF/1.5/12/FT10+10 {170}.

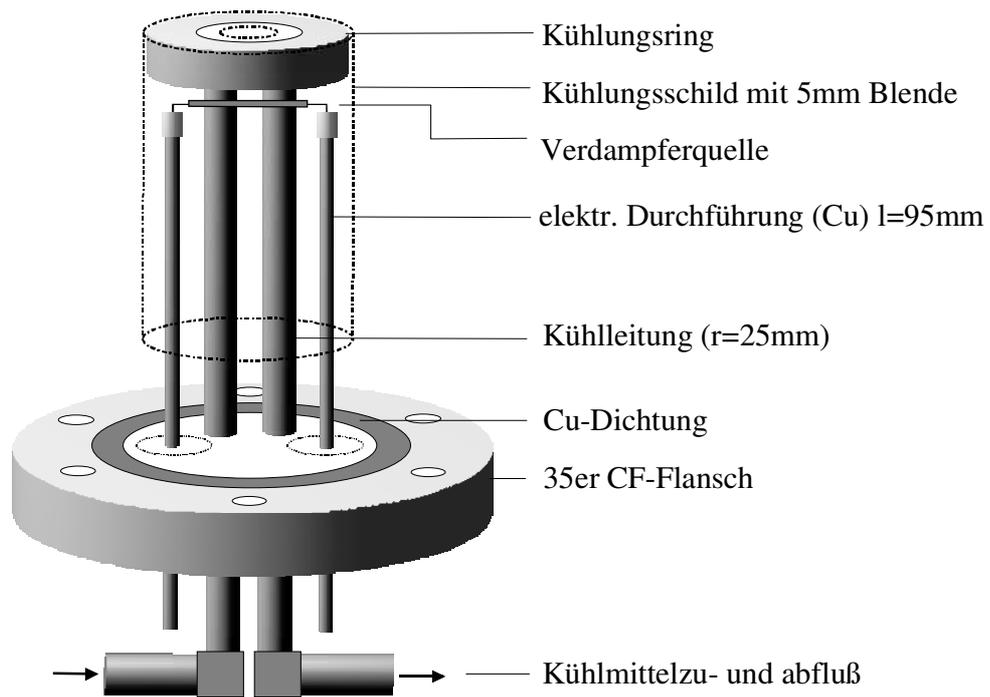


Abb. 3.19. Darstellung der UHV-Stromdurchführung mit Kühlungszyylinder und Getter (Verdampferaufbau Typ B).

4. Zur Adsorption von COS auf NaCl(100)

4.1. Stand der Forschung

FOLMAN und LUBEZKY erforschten zu Beginn der Siebziger Jahre die Adsorption von COS an gepulvertem NaCl sowohl theoretisch als auch experimentell mittels der Mikrowellenspektroskopie in einem Temperaturintervall von 150 K - 218 K bei Drücken im Millibar-Bereich {175}. Sie bestimmten die isostere Adsorptionswärme zu $22.2 \text{ kJ/mol} \pm 0.6 \text{ kJ/mol}$. Die von ihnen durchgeführten Potentialrechnungen ergaben eine senkrechte Ausrichtung des Moleküls über den Natriumionen, wobei das Molekül mit dem Schwefel zur Oberfläche hin orientiert ist.

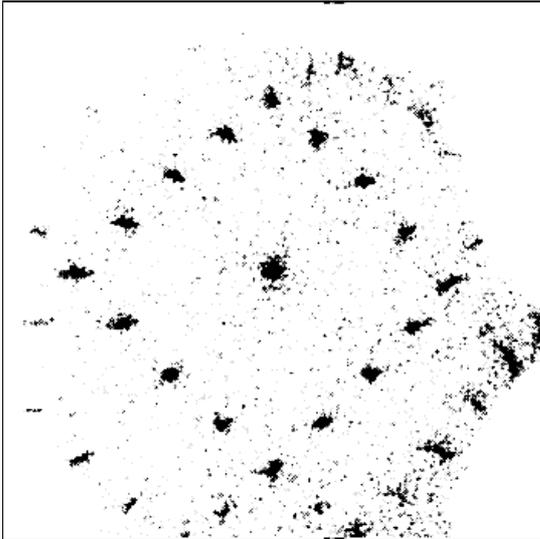
Im UHV wurde die Adsorption von COS an NaCl-(100)Einkristall-Spaltflächen experimentell von GLEBOV, TOENNIES und WEISS mittels Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS) sowie im Rahmen einer Diplomarbeit mit der polarisationsabhängigen FTIR-Spektroskopie und mit SPA-LEED untersucht {55,56,62}. Eine Zusammenfassung dieser experimentellen Befunde und der Resultate semi-empirischer Berechnungen von PICAUD *et al.* sollen den Ergebnissen dieser Arbeit vorangestellt werden {54}.

i.) Präparation

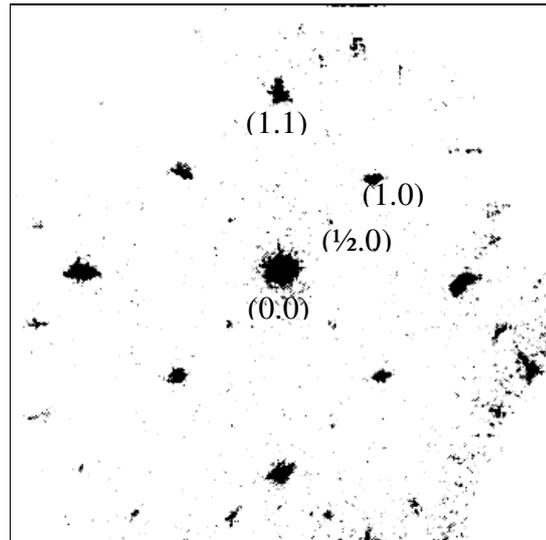
Die Präparation der Monolage erfolgte bei Probertemperaturen von ca. 80 K und Drücken von 1×10^{-8} mbar. Das Adsorbat wächst in Inseln, in denen sich bereits die Struktur der späteren Monolage ausgeprägt hat, auf. Ein Gittergas, wie es am Adsorptionssystem $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ beobachtet worden ist {3,6,16,17}, konnte nicht nachgewiesen werden. Um ein dreidimensionales Adsorbat-Wachstum zu erhalten, ist eine Druckerhöhung um ca. 1.5 Größenordnungen notwendig. Die Kondensation des Gases zum Festkörper ist durch zusätzliche IR-Banden (2002.5 cm^{-1} , 1997.4 cm^{-1} und 1982.4 cm^{-1}) deutlich von der Monolage zu unterscheiden (vgl. Abb. 4.2. und 4.7.).

ii.) Beugungsexperimente

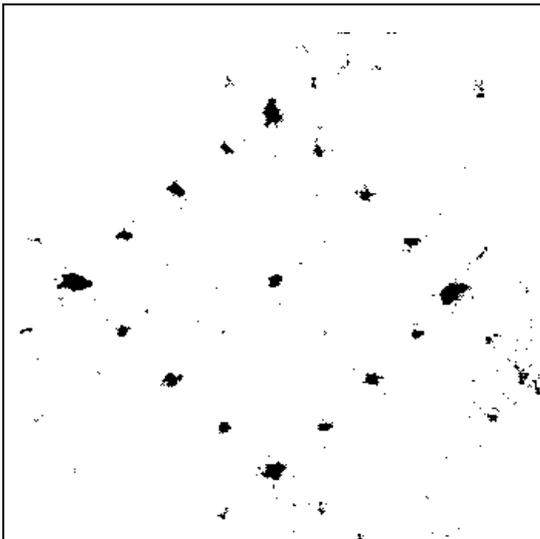
Sowohl HAS- als auch SPA-LEED-Experimente deuten auf eine wohlgeordnete kommensurable (2x1)-Überstruktur hin, die aufgrund der Größe der Elementarzelle maximal zwei Moleküle pro Monoschicht enthalten sollte. Das Adsorbatsystem zeigt trotz mehrstündiger Meßdauer ($t \leq 10\text{h}$) auf dem Isolator keine Veränderungen im Beugungsbild.



Elektronenenergie: 60 eV - 1x geglättet
CpsHigh/Low=150/100 - Länge 75 V



Elektronenenergie: 69 eV - 1x geglättet
CpsHigh/Low=150/100 - Länge 90 V



Elektronenenergie: 75 eV - 1x geglättet
CpsHigh/Low=150/100 - Länge 90 V

Abb. 4.1. Darstellung der SPA-LEED-Aufnahmen ($T: 82\text{ K}$, Scandauer: 30 min, Gatetime pro Punkt: 15 ms) der Monolage COS adsorbiert auf NaCl(100) bei verschiedenen Elektronenenergien (60 eV, 69 eV und 75 eV). Neben dem für das Substrat typischen Beugungsmuster sind zusätzliche halbzahlige Überstrukturspots zu erkennen, die auf eine (2x1)-Überstruktur der Adsorbatschicht hindeuten.

iii.) IR-Schwingungsspektroskopie

Im Bereich der asymmetrischen Streckenschwingung ν_3 lassen sich drei intensive und drei weniger intensive IR-Absorptionsbanden mit Halbwertsbreiten von $\Gamma \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ erkennen (s. Abb. 4.2.). Hierbei entfallen 90 % der integralen Absorption (s. Tab. 4.1.) von ca. 0.14 cm^{-1} auf die drei Hauptbanden a bis c ($\nu_a = 2058.3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_b = 2071.3 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_c = 2076.3 \text{ cm}^{-1}$). Aus dem integralen Verhältnis der Absorptionsbanden mit p- und s-polarisiertem Licht werden die Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente der linearen Moleküle zur Oberfläche bestimmt. Für die drei Hauptbanden ergeben sich folgende Neigungswinkel: $\vartheta_a = 0^\circ$, $\vartheta_b = 34^\circ$ und $\vartheta_c = 33^\circ$. Die Anzahl der IR-aktiven Banden kann durch nur zwei Moleküle pro Elementarzelle *nicht* erklärt werden. Eine Adsorption in einer Doppelschicht, wie sie z. B. am System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ diskutiert wird, scheint nach einem Vergleich der integralen Absorptionen der Monolagen COS bzw. CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$, die unter Berücksichtigung der entsprechenden Intensitäten der Gasphasenschwingung auf eine Belegungsdichte von einem Molekül pro Substrationspaar hindeuten, zumindest unwahrscheinlich⁵. Aus Mischungsexperimenten mit CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ konnte die schwächere Absorptionsbande e der COS Monolage eindeutig auf solche Moleküle zurückgeführt werden, in deren Nachbarschaft CO_2 coadsorbiert ist {60}.

Eine IR-spektroskopische Unterscheidung der COS-Moleküle mit verschiedenen Schwefelisotopomeren (natürliche Isotopenzusammensetzung: $^{32}\text{S} = 95.02 \%$ und $^{34}\text{S} = 4.22 \%$) ist aufgrund der nahezu identischen Schwingungsfrequenz (vgl. Anhang Tab. A.1.) nicht möglich. Das mit einer Gesamtwahrscheinlichkeit von ca. 1% vorkommende $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$ ($\nu_{\text{Gas}} = 2009 \text{ cm}^{-1}$) wird *nicht* detektiert.

Aufgrund der IR-Spektren kann *eine* (2x1)-Struktur mit *zwei* Molekülen ausgeschlossen werden, wenn man annimmt, daß keine der drei intensiven IR-Banden vom $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$ -Isotopomer, dessen Konzentration in der Monolage bei ca. 4 % liegt, hervorgerufen wird. Die Zuordnung einer der schwächeren Absorptionen zu einer Adsorption an einem Defektplatz ist fraglich, weil kein unterschiedliches Wachstum der IR-Banden beobachtet wird.

⁵ Bestätigung der Belegungsdichte durch Vergleich der O-1s-Intensität der auf $\text{NaCl}(100)$ adsorbierten CO_2 - bzw. COS-Monolagen im Photoelektronenspektrum (vgl. Kap. 8.).

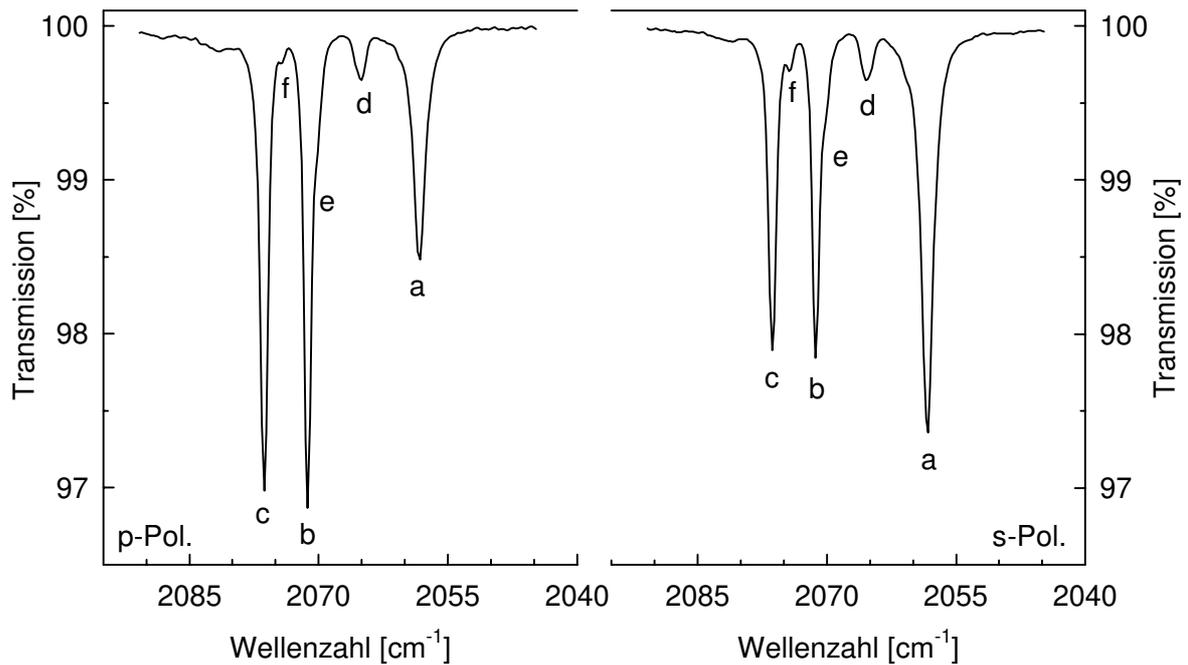


Abb. 4.2. IR-Spektrum der Monolage COS (natürliche Isotopenzusammensetzung) adsorbiert auf NaCl(100) bei 80 K mit drei intensiven (a, b und c) und drei schwächeren IR-Banden (d, e und f) - $p_{\text{cos}} = 2\text{-}3 \times 10^{-8}$ mbar, Detektor: InSb, Auflösung: 0.44 cm^{-1} , 128 Scans.

Bande	Frequenz ν [cm^{-1}]	Halbwertsbreite Γ [cm^{-1}]	integrale Intensität $A_p^{\text{int}} / A_s^{\text{int}}$ [$10^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$]	resultierende Winkel ϑ [$^\circ$]
a	2058.3	1.7 / 1.6	41.4 / 66.3	0 ± 10
b	2071.3	0.6 / 0.6	39.9 / 26.9	34 ± 5
c	2076.3	0.9 / 0.8	48.0 / 32.9	33 ± 5
d	2065.2	1.3 / 1.2	7.5 / 6.4	23 ± 5
e	2070.1	0.9 / 0.9	8.5 / 6.4	30 ± 10
f	2074.2	n. b.	0.3 / 1.3	0 ± 20

Tab. 4.1. Auflistung der Frequenzen ν , Halbwertsbreiten Γ und integralen Intensitäten der FTIR-Absorptionen der Monolage COS/NaCl(100) sowie der aus dem A_s/A_p -Verhältnis resultierenden Neigungswinkeln der Übergangsdipolmomente relativ zur Oberfläche.

iv.) Potentialberechnung

Als Ansatz zur theoretischen Beschreibung der Monolage COS/NaCl(100) verwenden PICAUD *et al.* {54} das Wechselwirkungspotential zwischen Adsorbat und Substrat (V_{AS}^{MS}) mit einem elektrostatischen (V_E^{MS}), einem Dispersions/Repulsions- (V_{DR}^{MS}) und einem induzierten Anteil (V_I^{MS})

$$V_{AS}^{MS} = V_E^{MS} + V_{DR}^{MS} + V_I^{MS} \quad (4.1.)$$

sowie die lateralen Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbates (V^{MM}), die sich aus einem elektrostatischen und einem Dispersions/Repulsions-Beitrag zusammensetzen:

$$V^{MM} = V_E^{MM} + V_{DR}^{MM} \quad (4.2.)$$

Sowohl für eine (2x1)-, als auch für eine (2x2)-Überstruktur werden mit $E = 287$ meV (= 27.7 kJ/mol) identische Potentialminima berechnet. In der kleineren Elementarzelle (s. Abb. 4.3.) sind zwei Moleküle auf translatorisch inäquivalenten Plätzen *antiparallel* ausgerichtet. Bei fast gleichen Neigungswinkeln von $\vartheta \approx 10^\circ$ zur Oberfläche variieren die Abstände der Molekülschwerpunkte zur Oberfläche $d_{M1} = 0.30$ nm bzw. $d_{M2} = 0.49$ nm deutlich. Die (2x2)-Struktur stellt im Prinzip die Verdopplung der kleineren Elementarzelle dar und enthält vier Moleküle. Lediglich ein Molekül M_4 ist in der größeren Einheitsmasche *parallel* zu seinen Nachbarn orientiert und mit $\vartheta \approx 35^\circ$ deutlich stärker zur Oberfläche geneigt als die anderen drei Moleküle. Die Abstände zum Substrat variieren zwischen 0.30 nm für M_1 und M_3 , 0.48 nm für M_2 und 0.52 nm für M_4 . Ein Vergleich der Molekülabstände in den berechneten Elementarzellen mit dem Abstand im Kristall (= 4.08 Å) ergibt für die kleinere Elementarzelle einen um 5 % (= 3.84 Å) und für die größeren einen um 6 % (= 3.82 Å) reduzierten Wert.

Die berechnete Potentialtiefe stimmt gut mit der von GLEBOV *et al.* experimentell bestimmten Adsorptionsenergie $E_{Ads} = 0.26$ eV (= 25.1 kJ/mol) überein. Der hohe Anteil der lateralen Wechselwirkung von 40% an der Adsorptionsenergie bestärkt den Befund aus den Infrarot-Messungen, nach denen die Adsorption des Kohlenoxidsulfides über Inseln verläuft, in denen sich bereits die Struktur der späteren Monolage ausgebildet hat.

Die Koexistenz der beiden Phasen, oder evtl. das Vorliegen der (2x2)-Struktur, würde die experimentell bestimmten intensiveren Infrarot-Banden (a, b/e, c u. d) erklären und wegen der nur unwesentlich abweichenden Orientierung des vierten Moleküls - leicht differierender Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente bei identischer Lage der Molekül-

schwerpunkte - den Ergebnissen der Beugungsmethoden wahrscheinlich nicht widersprechen. Dagegen ist nach den Potentialrechnungen sowohl die Koexistenz einer zweiten 2×1 -Elementarzelle (mit einer parallelen Molekülausrichtung) als auch die Adsorption in zwei Schichten mit vier Molekülen pro Elementarzelle energetisch auszuschließen.

Unter der Annahme der energetisch möglichen Koexistenz der (2×1) - und (2×2) -Struktur erlauben die Spektrenberechnungen von PICAUD *et al.* für die Monolage eine Zuordnung der IR-Banden. Nach den Ergebnissen der Potentialberechnungen der COS-Monolage werden die Absorptionen b und c neben zwei weiteren sehr schwachen, im Experiment nicht beobachteten Banden der größeren und die Absorptionen a und d der kleineren Elementarzelle zugeordnet.

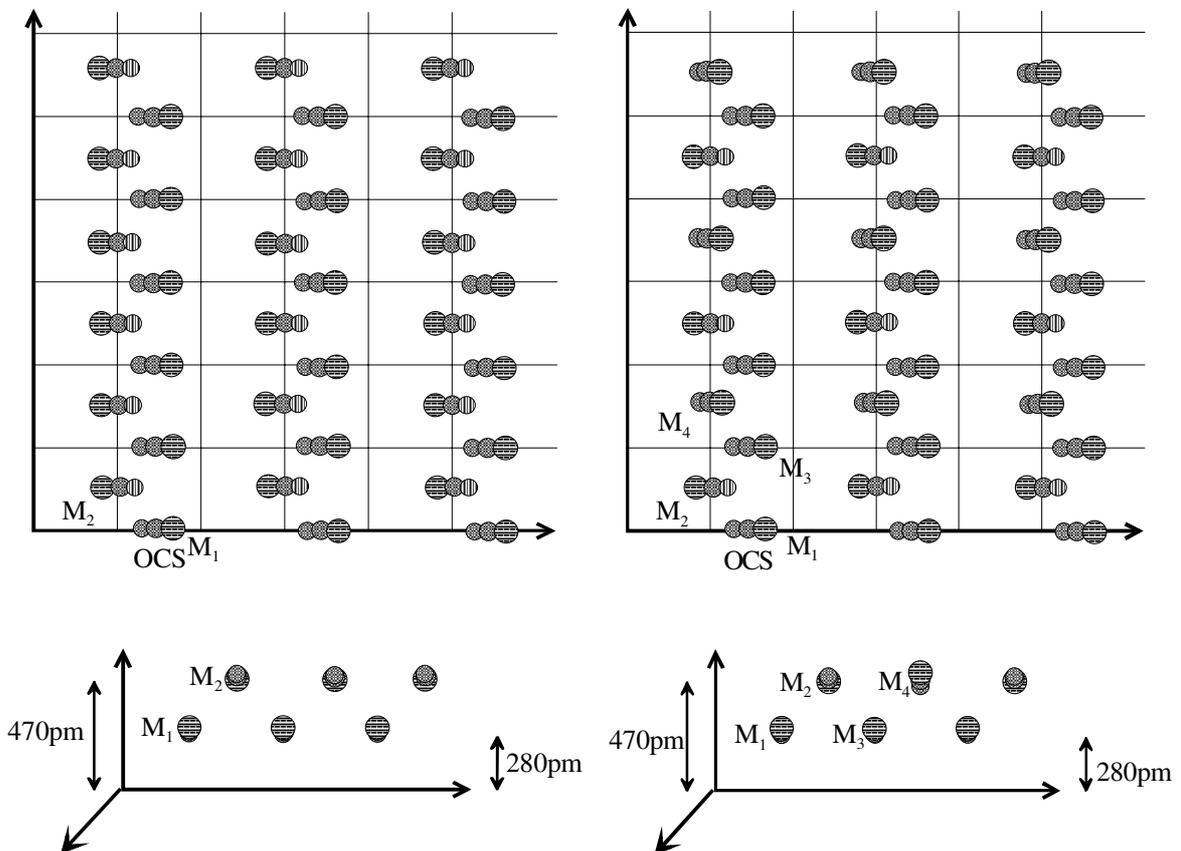


Abb. 4.3. Darstellung der Strukturvorschläge aus den semiempirischen Berechnungen von PICAUD *et al.*. Links: Struktur mit (2×1) -Elementarzelle, in der sich zwei antiparallel ausgerichtete Moleküle befinden. Rechts: Struktur mit der (2×2) -Elementarzelle, in der sich vier Moleküle befinden, von denen das vierte Molekül parallel ausgerichtet und etwas stärker zur Oberfläche geneigt ist. Die beiden unteren Bilder stellen den Blick parallel zur Oberfläche dar und verdeutlichen den unterschiedlichen Abstand der COS-Moleküle zur Oberfläche.

4.2. Das Adsorptionssystem $^{13}\text{COS}/\text{NaCl}(100)$

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen der FTIR-Spektroskopie und der Beugung langsamer Elektronen handelt es sich um einen Beitrag zum Verständnis des Adsorptionssystems $\text{COS}/\text{NaCl}(100)$. Hierzu wurde erstmalig die adsorbierte Monolage von ^{13}COS auf $\text{NaCl}(100)$ -Einkristallspaltflächen im UHV untersucht. Neben der Charakterisierung der Monolage bieten Isotopomerenmischungen mit dem Gas der natürlichen Zusammensetzung die Möglichkeit über eine Abnahme dynamischer Dipol-Dipol-Kopplung energetisch äquivalente von energetisch inäquivalenten Plätzen zu unterscheiden.

4.2.1. FTIR-Spektroskopie am Adsorptionssystem $^{13}\text{COS}/\text{NaCl}(100)$

Die Gasphasenschwingung der asymmetrischen Streckschwingung von ^{13}COS liegt bei $\nu_3 = 2009 \text{ cm}^{-1}$ und ist gegenüber der des ^{12}COS deutlich rotverschoben ($\nu_3(^{12}\text{COS}) = 2062 \text{ cm}^{-1}$). Die Präparation der Monolage erfolgte unter den in Kapitel 4.1. beschriebenen Bedingungen bei einer Proben temperatur von $T = 82 \text{ K}$ und einem Dosierungsdruck von $p_{\text{COS}} = 1\text{-}2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ (verwendeter Parametersatz für das Spektrometer - vgl. Kapitel 3). Im Bereich von $2003 - 2023 \text{ cm}^{-1}$ werden im Verlauf der Adsorption von ^{13}COS sechs IR-Banden, die eine deutliche Polarisationsabhängigkeit aufweisen, detektiert. Die Frequenzen der beobachteten Absorptionen zeigen, wie auch die des leichteren Isotopomers, keine Abhängigkeit von der Belegung. Dies deutet auf einen Wachstumsprozeß hin, der über die Ausbildung von Inseln verläuft, in denen die adsorbierten Moleküle bereits die Struktur der späteren Monolage besitzen. Für beide Isotopomere findet man nach der Adsorption eine bezüglich ihrer Gasphasenschwingungen ähnliche Aufspaltung von 18 cm^{-1} bzw. 20 cm^{-1} (s. Abb. 4.4.).

Das Erscheinungsbild des ^{13}COS -Monolagenspektrums weicht deutlich von dem des ^{12}COS ab. In den IR-Spektren sind neben der Hauptbande ϵ ($\nu_\epsilon = 2020.7 \text{ cm}^{-1}$) mit einer maximalen Absorption von 3.5 % mit p- und s-polarisiertem Licht noch vier weitere Banden mittlerer Intensität ($\nu_\alpha = 2003.5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\beta = 2006.7 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\gamma = 2012.0 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_\delta = 2014.1 \text{ cm}^{-1}$) und eine weitere, schwächere bei $\nu_\phi = 2023.3 \text{ cm}^{-1}$ als Schulter am Fuß der Hauptbande zu erkennen. Die Halbwertsbreiten werden bei einer Auflösung von 0.22 cm^{-1} zu $\Gamma = 1 - 1.5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die integrale Intensität dieser Isotopomeren ist verglichen mit der Intensität der Monolage mit natürlicher Isotopenzusammensetzung mit $A_{\text{int}} \approx 0.13 \text{ cm}^{-1}$ ($A_{\text{int}}^{^{13}\text{C}^{16}\text{O}} \approx 0.12 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $A_{\text{int}}^{^{13}\text{C}^{18}\text{O}} \approx 0.01 \text{ cm}^{-1}$) etwas geringer. Die aus den polarisationsab-

hängigen FTIR-Messungen bestimmten Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente liegen zwischen 0° und 35° . Diese Werte entsprechen den Neigungswinkeln, die für die $^{12}\text{C}^{16}\text{OS}$ -Monolage bestimmt worden sind (vgl. Tab. 4.1.) und korrespondieren mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppe GIRARDET, die mit 8° bis 30° ebenfalls geringe Neigungswinkel berechnen [54].

In Tabelle 4.2. wird eine Übersicht über die Lage ν , die Halbwertsbreiten Γ und die aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten A_s/A_p bestimmten Winkel der Übergangsdipolmomente zur Oberfläche ϑ für das $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ angegeben.

Bande	Frequenz ν [cm^{-1}]	Halbwertsbreite Γ [cm^{-1}]	integrale Intensität A_p/A_s [$10^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$]	resultierender Winkel ϑ [$^\circ$]
α	2003.5	2.0 / 1.9	19.9 / 33.3	0 ± 10
β	2006.7	1.5 / 1.5	13.2 / 21.9	0 ± 10
γ	2012.0	1.2 / 1.1	11.8 / 8.5	34 ± 10
δ	2014.2	0.9 / 1.0	2.8 / 7.0	0 ± 10
ϵ	2020.7	1.3 / 1.3	69.5 / 50.5	34 ± 10
ϕ	2023.3	1.1 / 0.7	2.9 / 1.0	50 ± 20

Tab. 4.2. Auflistung der Frequenzen, der Halbwertsbreiten, der integralen Intensitäten in der Monolage und der aus dem A_s/A_p -Verhältnis resultierenden Winkel für die einzelnen extrapolierten Banden (Auflösung: 0.22 cm^{-1} , α : $45^\circ \pm 2^\circ$, Anpassung mit Voigt-Funktionen) des Adsorbates $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}/\text{NaCl}(100)$.

In den Monolagen-Spektren (s. Abb. 4.4.) sind neben den dem $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ zugeordneten Absorptionen noch zwei weitere Banden zu erkennen. Diese werden dem $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ - Isotopomer zugeordnet ($\nu_3^{\text{Ads}} = 1969 \text{ cm}^{-1}$ und 1965 cm^{-1} , $\nu_3^{\text{Gas}} = 1971 \text{ cm}^{-1}$). Die geringe Konzentration und die resultierende geringe integrale Intensität der IR-Banden des schwereren Isotopomers ($\Theta(^{13}\text{C}^{18}\text{OS}) \approx 0.09$) erlaubt es nicht, Aussagen über die Neigung der Übergangsdipolmomente zu machen. Im Bereich der Monolagenabsorptionen von ^{12}COS können bei einem Rauschen von 0.3% im mit s-polarisiertem Licht aufgenommenen Spektrum Absorptionsbanden ($\nu = 2055 \text{ cm}^{-1}$ und 2072 cm^{-1} , $\Sigma A_{\text{int}} \approx 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \rightarrow \Theta \approx 0.003$) des leichten Isotopomers nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden; ein massenspektroskopischer Nachweis des leichten Isotopomers im Rezipienten gelang nicht.

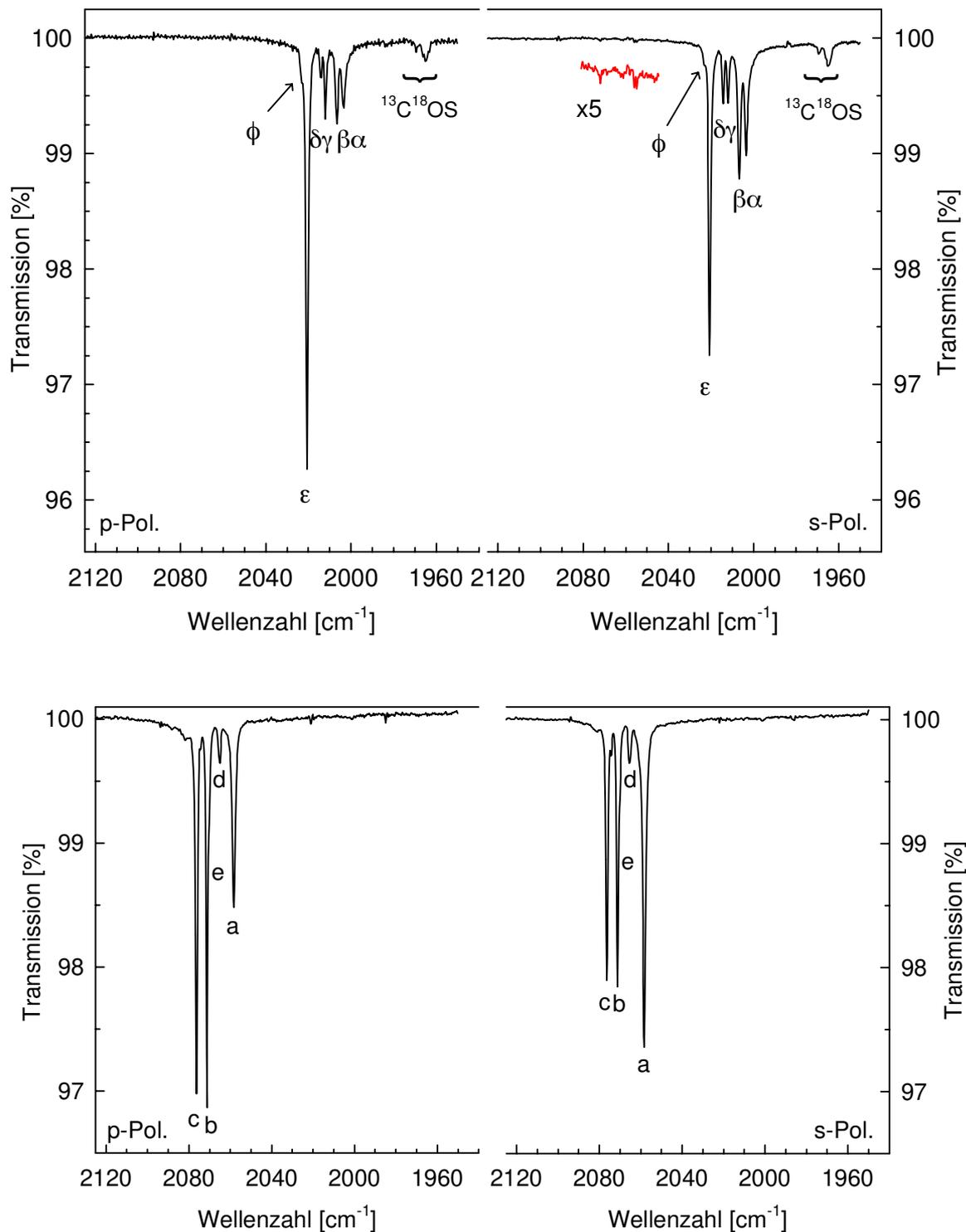


Abb. 4.4. Oben: Monolagenspektrum von $^{13}\text{COS}/\text{NaCl}(100)$ mit einem ca. 10%-Anteil des $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ - siehe Absorptionsbanden um 1969 cm^{-1} bzw. 1965 cm^{-1} ($T: 82\text{ K}$, $p_{13\text{COS}}: 1\text{--}2 \times 10^{-8}\text{ mbar}$, Detektor: InSb, Auflösung: 0.22 cm^{-1} , 128 Scans, Einfallswinkel $\alpha: 45^\circ \pm 2^\circ$). Eine Coadsorption von CO_2 konnte in dieser Serie nicht nachgewiesen werden ($\Theta_{\text{CO}_2} \leq 0.01$). Unten: Monolagenspektrum von $^{12}\text{COS}/\text{NaCl}(100)$ (vgl. Abb. 4.2.).

4.2.2. SPA-LEED Messungen am Adsorptionssystem $^{13}\text{COS}/\text{NaCl}(100)$

An diesem Adsorptionssystem kann die Ausbildung der geordneten Adsorbatschicht auch über den zeitlichen Verlauf der integralen Intensität des (0,0)-Reflexes verfolgt werden. In der Abbildung 4.5. ist die entsprechende Intensitätsabnahme bei beginnender Gasdosierung dargestellt. Bei einem Druck von 5×10^{-9} mbar fällt die Zählrate innerhalb von 12 min (= 2.5 Langmuir) um mehr als 60 % und bleibt im weiteren Verlauf konstant.

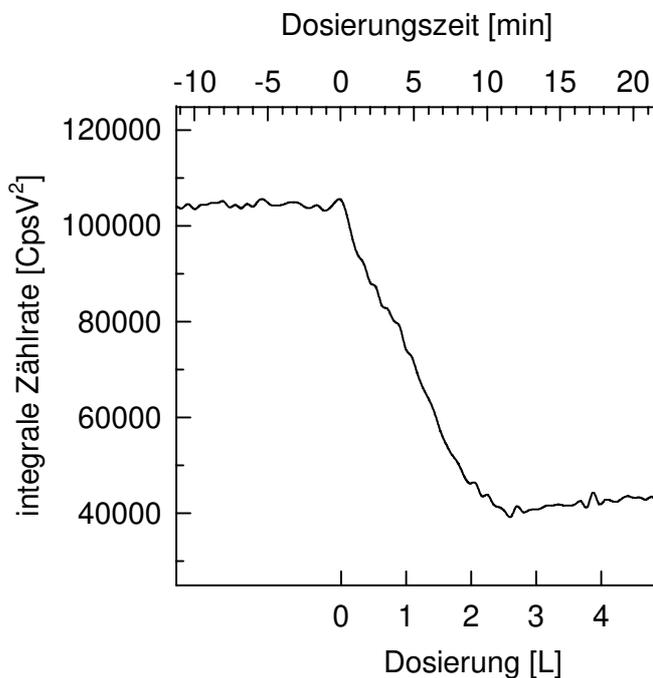


Abb. 4.5. Abnahme der integralen Intensität des (0,0)-Reflexes um ca. 60% nach einer Dosierung von weniger als 3 L ^{13}COS (p : 5×10^{-9} mbar, T : 83 K, Integrationsradius ca. 15 % der 1. Brillouinzone).

In Analogie zu den bereits vorgestellten Beugungsergebnissen am ^{12}COS ergeben die Experimente an der Monolage des ^{13}COS eine (2x1)-Elementarzelle. Die in den Abbildungen 4.6. dargestellten Beugungsbilder weisen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie halbzahlige Überstruktur-Spots in der ersten und zweiten ($E = 69$ eV) bzw. nur der zweiten Brillouin-Zone ($E = 78$ eV) auf⁶. Eine Gleitspiegelebene entlang der langen Kante der Elementarzelle kann ausgeschlossen werden {60}.

⁶ Vergleiche Abbildung 4.1. - SPA-LEED-Aufnahmen der ^{12}COS -Monolage.

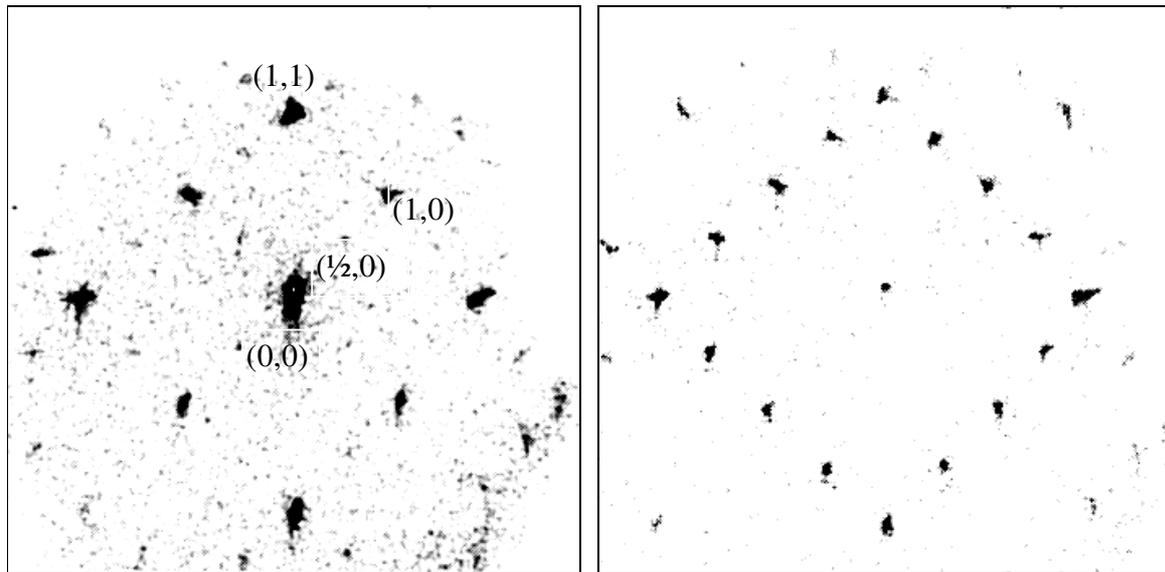


Abb. 4.6. SPA-LEED-Aufnahmen der Monolage $^{13}\text{COS}/\text{NaCl}(100)$ bei 69 eV und 78 eV (2x geglättet, CpsHigh/Low=100/25 bzw. 100/50, Auflösung 350x350 Punkte, Filamentstrom I: 2.22 A, Länge: 90 V Gatetime: 45 ms bzw. 30 ms \rightarrow Meßdauer 90 min bzw. 60 min) mit gut zu erkennenden halbzeiligen Überstrukturspots (vgl. Abb. 4.1.).

Im Verlauf mehrstündiger Messungen ($t \leq 3$ h) nahm in diesen Experimenten die Intensität der Beugungsspotts kontinuierlich ab, bis diese nicht mehr detektierbar war. Dieser Effekt, der im Gegensatz zu den vorhergehen beschriebenen Verhalten steht, wird vermutlich durch eine Zunahme des Elektronenstroms hervorgerufen⁷. Nach einer erneuten Adsorption des Meßgases waren keine Überstrukturspots mehr zu erkennen, was auf eine massive Verschlechterung der Oberflächenqualität schließen läßt. Dieser Befund konnte mittels FTIR-Spektroskopie an der Monolage $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ bestätigt werden. Nach diesen Messungen an dem Modellsystem $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ handelt es sich um eine Schädigung der Oberfläche, die durch Aufheizen des Kristalls für $t = 12$ h auf $T_{\text{max}} = 475$ K nicht deutlich verringert werden konnte.

⁷ Zum Zeitpunkt der Meßserie arbeitete das SPA-LEED nicht stabil.

4.2.3. FTIR-Spektroskopie am COS-Festkörper

Ähnlich den Monolagenspektren zeigen auch die in Abbildung 4.7. (vgl. Abb. A4 und A5) vorgestellten Festkörper-IR-Spektren von ^{12}COS bzw. ^{13}COS ein deutlich differierendes Verhalten. Neben den weiter gut zu erkennenden Monolagenabsorptionen werden im Falle der natürlichen Isotopmerenzusammensetzung für den Festkörper drei zusätzliche Absorptionen beobachtet. Hierbei handelt es sich um eine dominierende, auf der hochfrequenten Seite stark asymmetrische Bande mit einem Maximum bei 2002.5 cm^{-1} , die eine zweite, wesentlich schwächere Bande überlagert. Während diese beiden Absorptionen aufgrund ihrer Intensität und Frequenz dem ^{12}COS zugeordnet werden, wurde die dritte Absorptionsbande infolge der deutlich differierenden Absorptionsfrequenz dem ^{13}COS zugewiesen. Ist diese von YAMADA und PERSON {176} nach IR-spektroskopischen Untersuchungen eines COS-Festkörpers in den Sechziger Jahren getroffene Bandenzuordnung korrekt, so wird für das mit einer Anteil von ca. 1 % vorkommende ^{13}COS eine Intensitätsverstärkung auf den fünffachen Wert beobachtet (s. Tab. 4.3.). Für die beiden Isotopomere wird darüber hinaus eine deutlich unterschiedliche Verschiebung gegenüber der Gasphasenfrequenz der asymmetrischen Streckschwingung bestimmt: Im Falle der Majoritätskomponente beträgt der Shift $\Delta\nu \approx 60\text{ cm}^{-1}$, im Falle der Minoritätskomponente $\Delta\nu \approx 27\text{ cm}^{-1}$.

Im Falle des aus 90 % $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ und 10 % $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ bestehenden Festkörpers befindet sich in der ersten Schicht eine aus ^{12}COS und ^{13}COS bestehende Mischung, die, wie andere hier nicht vorgestellte Experimente zeigen, jedoch keinen merklichen Einfluß auf die Struktur des Festkörpers ausübt. Hier wurden lediglich zwei asymmetrische, nahezu gleich intensive Banden beobachtet. Das vorliegende spektrale Verhalten kann analog dem ^{12}COS interpretiert werden: Ordnet man die höherfrequente Festkörperbande dem $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ und die niederfrequente Bande dem $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ zu, dann ergibt sich für die Majoritätskomponente ebenfalls eine deutlich höhere Verschiebung gegenüber der Gasphasenfrequenz ($\Delta\nu \approx 50\text{ cm}^{-1}$) als für die Minoritätskomponente ($\Delta\nu \approx 36\text{ cm}^{-1}$). Ein dem ^{12}COS -Festkörper entsprechender Intensitätstransfer auf die Absorptionsbanden der Unterschlußkomponente würde gleichermaßen die gemessenen Verhältnisse der integralen Intensitäten erklären. Die getroffene Zuordnung wird durch den experimentellen Befund bestärkt, daß bis zu 1875 cm^{-1} keine weitere Absorptionsbanden mehr detektiert werden konnten⁸.

⁸ In dieser Meßserie wurde ein Indium-Antimonid-Detektor (InSb) mit Frequenzbereich von 1850 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} verwendet.

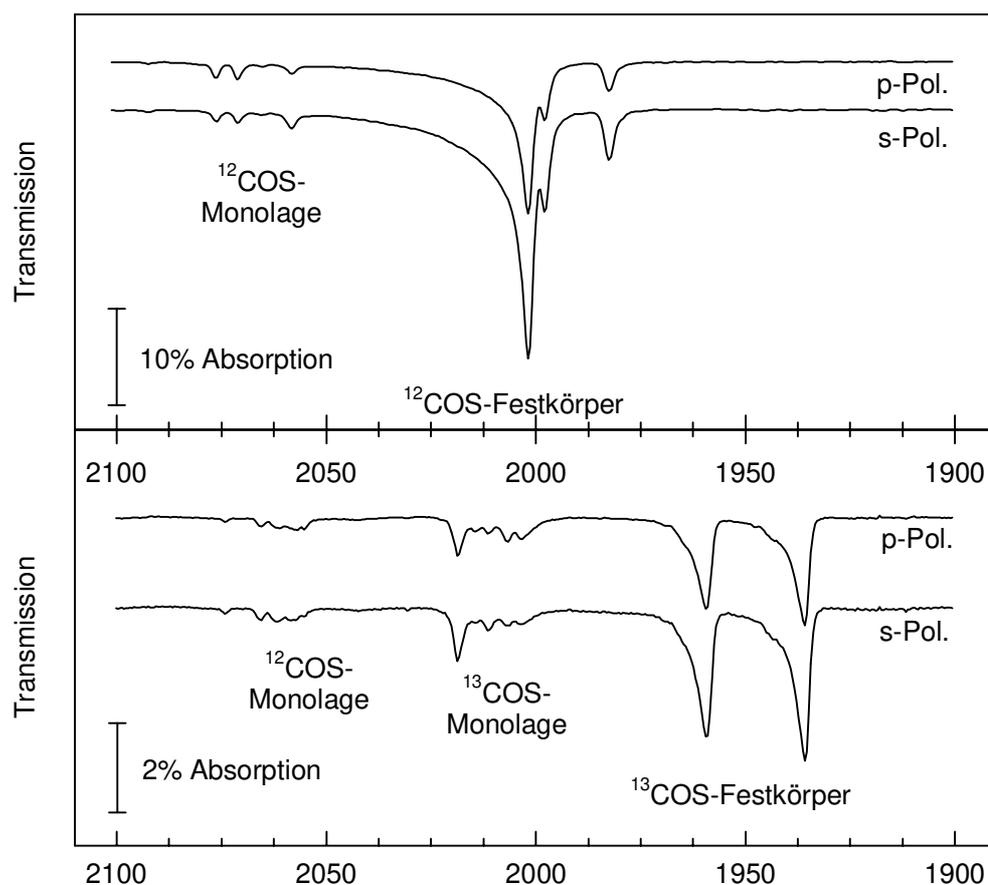


Abb. 4.7. FTIR-Spektren von COS-Festkörpern unterschiedlicher Isotopomerenzusammensetzung. Oben: natürliche Isotopomerenzusammensetzung; Unten: eine aus $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ und $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ bestehende Isotopomerenmischung mit einem Mischungs-Verhältnis von ca. 9:1.

	Frequenz des Absorptionsmaximums [cm ⁻¹]	relative Intensität der Absorption [%]	mögliche Bandenzuordnung, Differenz zur Gasphasenschwingung [cm ⁻¹]	Isotopomerenzusammensetzung, Anteil in der jeweiligen Isotopomerenmischung, Gasphasenfrequenz [%]
^{12}COS	2002.5	85 - 90	$^{12}\text{C}^{16}\text{OS}$, $\Delta\nu \approx 60$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$: 94% 2062.2
	1997.4	5 - 10	$^{12}\text{C}^{16}\text{OS}$, $\Delta\nu \approx 65$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$: 4% 2061.3
	1982.4	~ 5	$^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$, $\Delta\nu \approx 27$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$: 1% 2009.1
^{13}COS	1959.2	~ 45	$^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$, $\Delta\nu \approx 50$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$: 86% 2009.1
	1935.8	~ 55	$^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$, $\Delta\nu \approx 36$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$: 4% 2008.5 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{32}\text{S}$: 10% 1971.8

Tab. 4.3. Zusammenstellung der relative Intensitäten der einzelnen Absorptionen des Festkörpers, der Frequenzen, der möglichen Zuordnung zu einem Isotopomer und die resultierende Verschiebung gegenüber der Gasphasenschwingung.

4.3. Isotopomeren-Mischexperimente

Zur weiteren Strukturaufklärung wurde die Adsorption der Monolage verschiedener Isotopomerenmischungen von ^{12}COS und ^{13}COS auf NaCl(100) mit der polarisationsabhängigen FTIR-Spektroskopie untersucht.

In Physisorptionssystemen werden aufgrund der schwachen statischen Wechselwirkungen die geometrischen und elektronischen Eigenschaften der Substrate und der Gase vielfach nur geringfügig geändert; so beträgt z. B. die Aufspaltung der asymmetrischen Streckschwingung von COS nach der Adsorption auf NaCl(100) gegenüber der Gasphasenfrequenz $-4\text{ cm}^{-1} \leq \Delta\nu \leq +14\text{ cm}^{-1}$. Bei einem hohen Belegungsgrad oder einem Aufwuchsprozeß, der über die Ausbildung von Inseln verläuft, beeinflussen neben der statischen Wechselwirkung des adsorbierten Gases mit dem Substrat auch laterale Wechselwirkungen die Schwingungsfrequenz der adsorbierten Moleküle. Diese lateralen Kräfte können in einen statischen Anteil, den die Adsorbatmoleküle untereinander ausüben und der über einen elektrostatischen Ansatz beschrieben werden kann, sowie einen dynamischen Anteil⁹, der die durch ein äußeres elektromagnetisches Feld induzierte Kollektivschwingung der Moleküle beschreibt, unterteilt werden.

Die aus den statischen Wechselwirkungen mit dem Substrat resultierende Frequenzverschiebung ist in einigen Systemen experimentell direkt zugänglich. So kann die Singletonfrequenz ν_0 für ein isoliertes Molekül durch spektroskopische Messungen des im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen 2-d-Gittergases wie im Falle von CO_2 adsorbiert auf NaCl(100) {3,6,16,17} oder bei einer statistischen Verteilung auf der Oberfläche, z. B. von CO-Molekülen, die bei Temperaturen unter 22 K auf NaCl(100) adsorbieren {28}, bestimmt werden. Um den dynamischen Anteil der Frequenzverschiebung vom statischen zu trennen, kann man Mischungen zweier Isotopomere des zu untersuchenden Moleküls adsorbieren und IR-spektroskopisch untersuchen. Bei zunehmender Verdünnung der einen Spezies (A) und einer ausreichend differierenden Schwingungsfrequenz der anderen Spezies (B) nimmt die dynamische Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Molekülen der Spezies A ab; aufgrund der Frequenzdifferenz kann die Kopplung A-B vernachlässigt werden. Im Grenzfall der unendlichen Verdünnung der Spezies A in der Schicht B kann so die Singletonfrequenz des schwingungsentkoppelten Isotopomers A, das von den Molekülen des Typs B umgeben ist, bestimmt werden {177-179}. Da in diesem Fall weiterhin statische Wechselwirkungen auftreten, differiert diese Singletonfrequenz von der des isolierten Moleküls.

⁹ Eingehendere Betrachtungen zur dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung in Physisorptionssystemen finden u. a. sich bei KANDEL und HUSTEDT {17,49}.

Für die beiden im folgenden betrachteten Isotopomere besteht eine Differenz der Gasphasenfrequenzen von über 50 cm^{-1} . Diese sollte ausreichend sein, um die mögliche gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Isotopomere vernachlässigen zu können.

4.3.1. FTIR-Spektroskopie an den Isotopomerenmischungen ^{12}COS und $^{13}\text{COS}/\text{NaCl}(100)$

Zur Bestimmung des dynamischen Anteils an der Frequenzverschiebung werden im folgenden die Ergebnisse von insgesamt neun Isotopomeren-Mischexperimenten, in denen der Anteil des ^{12}COS 4 % bis 91 % beträgt, vorgestellt (s. Abb. 4.8. - 4.11.). Hierzu wurden das Gas mit der natürlichen Isotopomerenzusammensetzung und das angereicherte $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ S von einander unabhängig integral in den Rezipienten eingelassen. Das Verhältnis der Isotopomere wurde während der Dosierung mittels eines Quadrupolmassenspektrometers und nach Ausbildung der Monolage über die integrale Intensität der Absorptionsbanden bestimmt. Vergleicht man diese voneinander unabhängig erhaltenen Ergebnisse, so muß man berücksichtigen, daß das Massenspektrometer eine momentane Zusammensetzung ermittelt, während die integrale Absorption die über einen längeren Zeitraum gemittelten Konzentrationsverhältnisse wiedergibt. Die Abweichung zwischen den mit diesen Methoden ermittelten Zusammensetzungen beträgt wenige Prozent [180]. Exemplarisch sind in der Abbildung 4.8. vier Massenspektren verschiedener Mischungen dargestellt.

Im Verlauf abnehmender Konzentration an ^{12}COS nahmen die integralen Intensitäten der Absorptionsbanden a-e kontinuierlich ab (s. Abb. 4.9. - 4.11.). Mit Ausnahme von der Bande a waren alle Absorptionen auch bei geringen Konzentrationen gut zu identifizieren. Die höchstfrequente Bande c verschob sich deutlich weniger als die benachbarte Bande b/e und blieb somit von den anderen isoliert. Sie war bis zu einem Anteil an ^{12}COS von 12 % in der Monolage eindeutig vom Untergrund zu unterscheiden. Eine Auftrennung des Bandenkomplexes b/e gelang über einen großen Mischungsbereich ($\Theta^{12}\text{COS} \geq 0.48$). Die Bande a verbreiterte sich dermaßen, daß über eine mögliche, mit der Konzentrationsänderung korrelierte Verschiebung der Absorptionsfrequenz ohne weiteres keine Aussagen getroffen werden konnten.

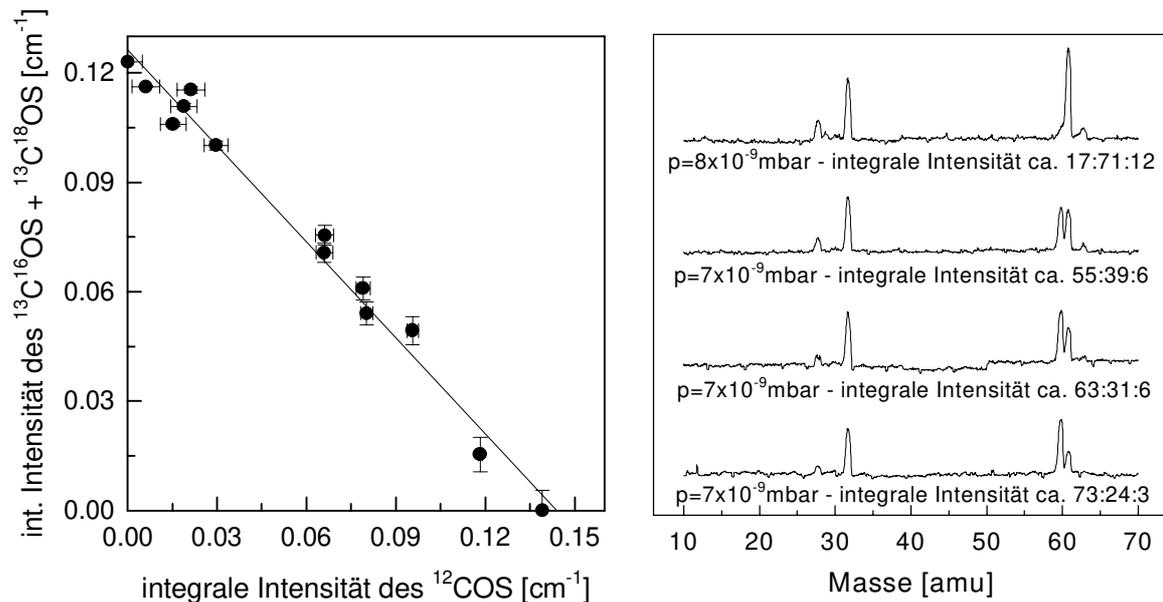


Abb. 4.8. Links: Auftragung der integralen Intensität des $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ (+ $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$) gegen die des ^{12}COS . Rechts: Ausgewählte Massenspektren während der Dosierung der Isotopenmischung. Die in der Graphik angegebenen Verhältnisse geben die Relationen zwischen $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{32}\text{S}$ und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$ (Massen: 60, 61 und 63) wieder. Neben dem COS weist das QMS noch in deutlich meßbaren Anteilen die Fragmente der Masse 29 (^{13}CO) und 32 bzw. in stark abgeschwächter Form 34 (S) nach. Weder Wasser noch die präparationsbedingten Verunreinigungen (CO_2 bzw. SO_2) sind bei den gewählten Parametern im Gasraum zu identifizieren.

Für die Absorptionsbanden des ^{13}COS wurde im Intervall von $0 \leq \Theta(^{12}\text{COS}) \leq 27\%$ eine unterschiedlich starke Frequenzverschiebung beobachtet (s. Abb. 4.10.). Die Absorptionsbanden α – ϵ sind auch bei abnehmender Konzentration eindeutig voneinander zu unterscheiden. Verringert man den Anteil des schwereren Isotopomers auf der Oberfläche unter 50%, so wird die der weiteren Analyse zugrundeliegende Entfaltung infolge der sich immer stärker überlagernden Absorptionen und der Verringerung der integralen Intensität diffiziler. Um diese Problematik zu verdeutlichen sind in Abbildung 4.11. zwei Bandenentfaltungen mit fünf bzw. sechs Voigt-Funktionen pro Isotopomer dargestellt.

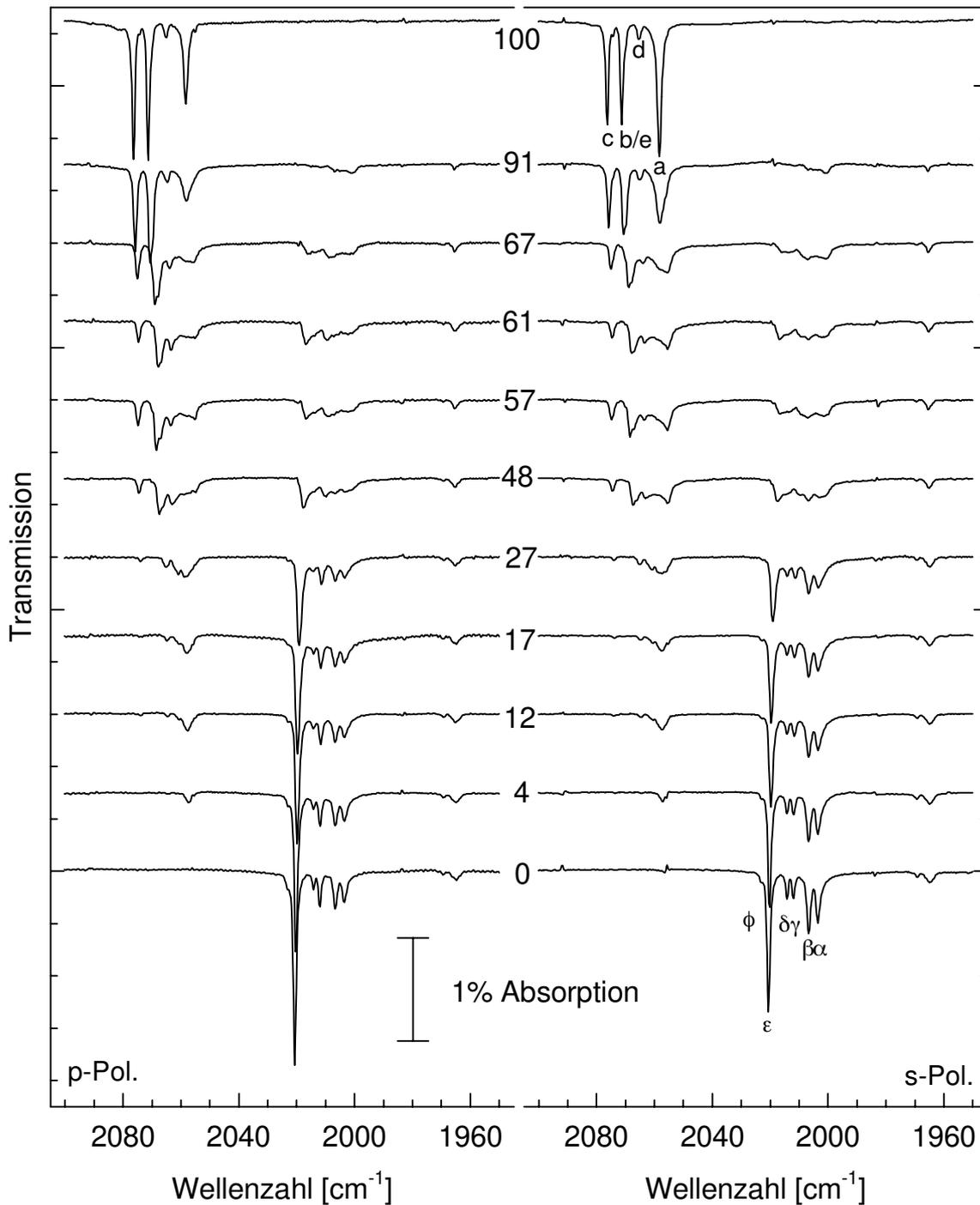


Abb. 4.9. FTIR-Spektren von Isotopomerenmischungen¹⁰ $^{12}\text{C}^{16}\text{OS}$ ($\nu_{\text{Gas}} \approx 2062 \text{ cm}^{-1}$), $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ ($\nu_{\text{Gas}} \approx 2009 \text{ cm}^{-1}$) und $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ ($\nu_{\text{Gas}} \approx 1970 \text{ cm}^{-1}$) verschiedener Zusammensetzung. In der Abbildung ist die integrale Intensität der Absorptionsbanden des ^{12}CO S bezogen auf die reine Monolage angegeben (Detektor: InSb, Auflösung: 0.44 cm^{-1} , 128 Scans, p : $0.6 - 1.5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, T : $80 - 85 \text{ K}$, a : $45^\circ \pm 2^\circ$).

¹⁰ Vergleiche Anhang: Abbildung A2 und A3 - Änderung der Isotopomerenzusammensetzung der Monolage durch Angebot eines Isotopomers.

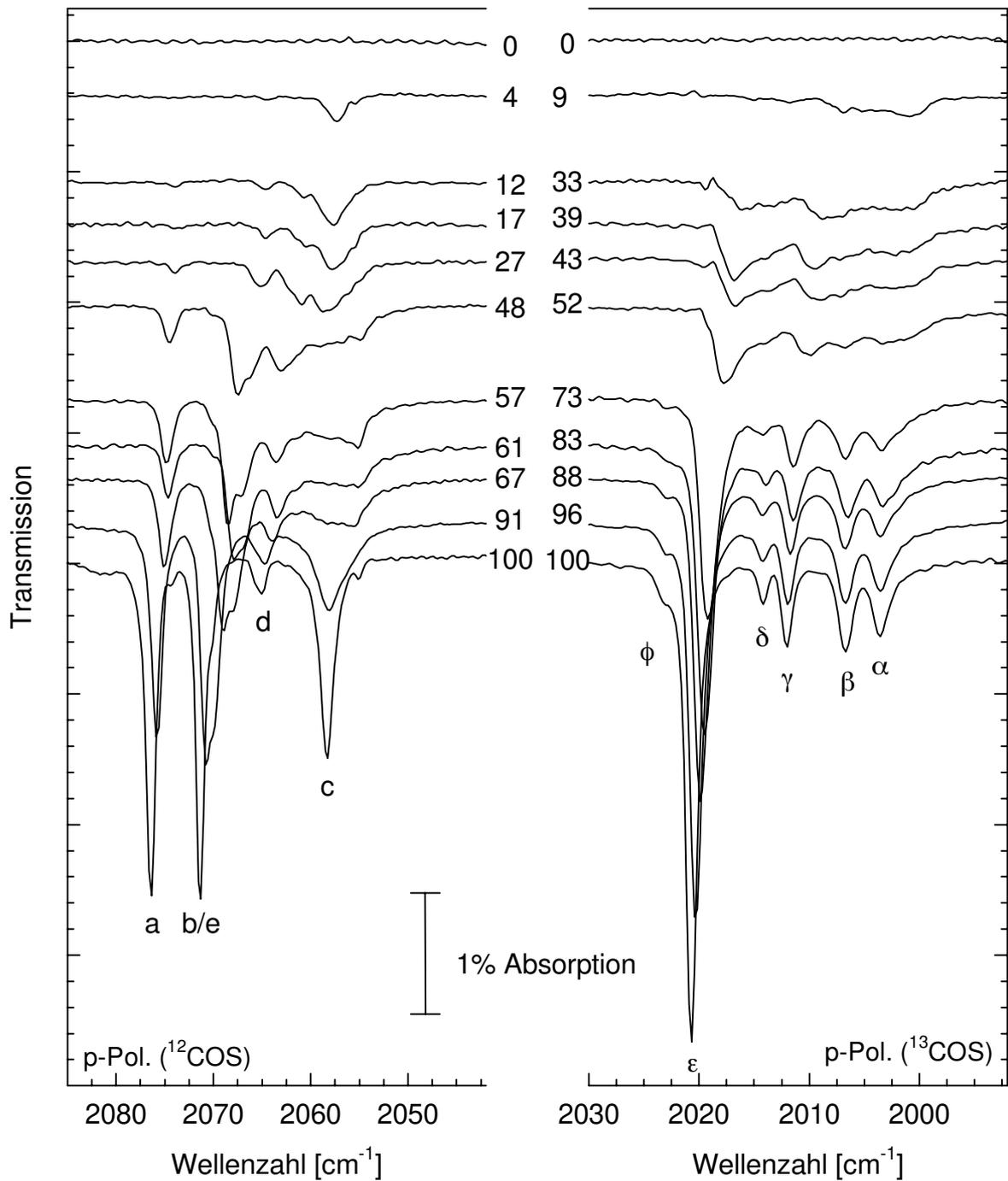


Abb. 4.10. Ausschnitt aus den in der Abbildung 4.9. dargestellten Spektren. Um die Verschiebung der einzelnen Absorptionen besser zu verdeutlichen ist für p-polarisiertes Licht der Frequenzbereich deutlich verringert worden. (Detektor: InSb, Auflösung: 0.44 cm^{-1} , 128 Scans, $p: 0.6 - 1.5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, $T: 80 - 85 \text{ K}$, $\alpha: 45^\circ \pm 2^\circ$).

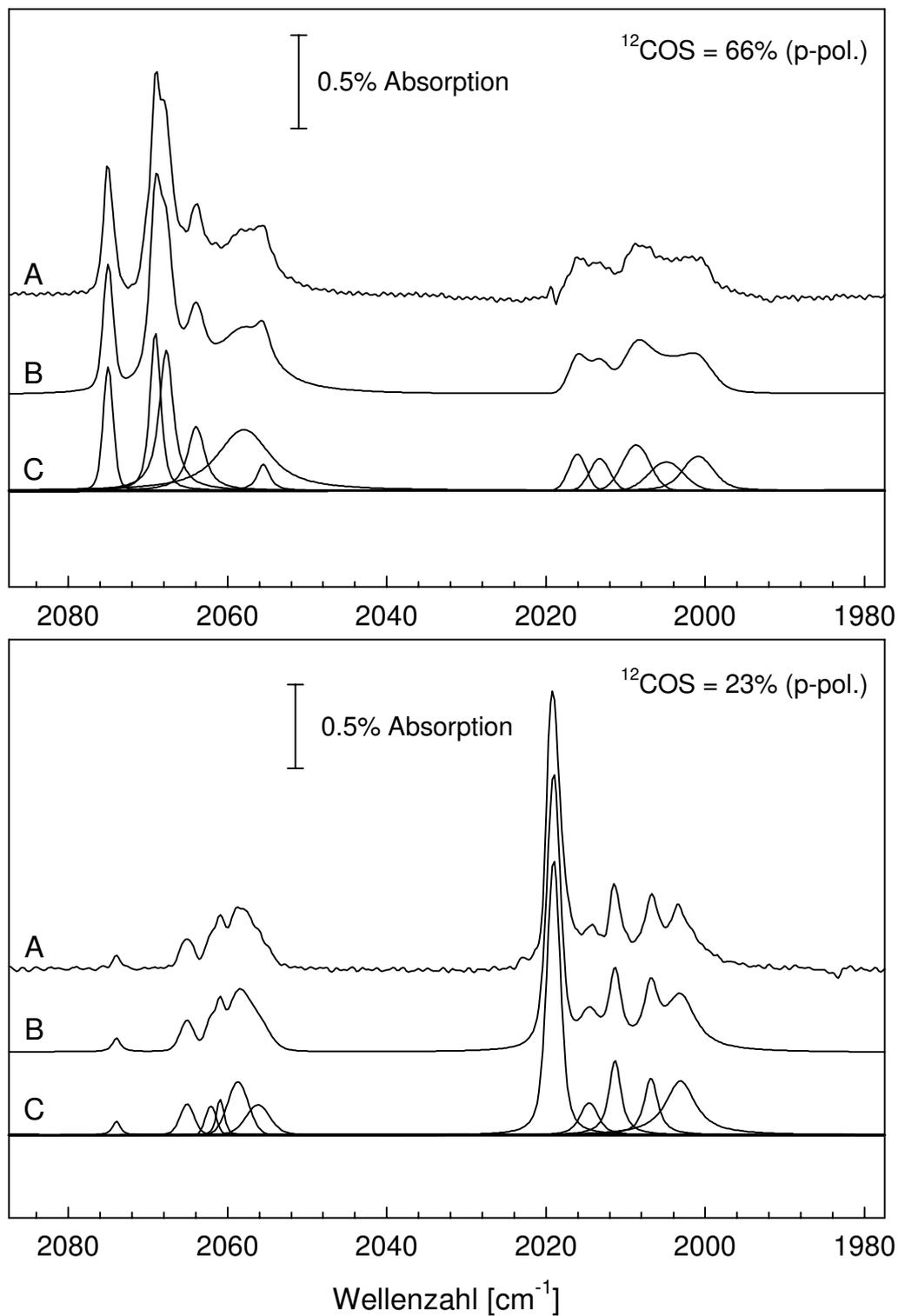


Abb. 4.11. Bandenentfaltung zweier Isotopomerenmischungen mit fünf bzw. sechs Voigt-Funktionen. A: gemessenes Spektrum, B: Ergebnis der Bandenanpassung - Summe der Voigt-Funktionen, C: Auftrennung der einzelne Voigt-Funktionen.

Für die Auswertung der Mischungs-Experimente werden die Frequenzbereiche der beiden Isotopomeren zunächst unabhängig voneinander ausgewertet. Bei den sich teilweise überlagernden Banden b/e, der höchstfrequenten Bande c und der weniger intensiven Bande d gelingt die Identifizierung bzw. Anpassung - Entfaltung mit jeweils einer Voigt-Funktion¹¹ - bis zu einer Konzentration von ca. 12 % (s. Abb. 4.12.). Allgemein kann festgestellt werden, daß alle Absorptionsfrequenzen des ¹²COS mit zunehmender Verdünnung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden. Die aus der linearen Regression ermittelte Verschiebung der Absorptionsfrequenzen variiert von 2.5 cm⁻¹ für die Bande c bis zu mehr als 7 cm⁻¹ für die Absorptionen b/e. Das nahezu identische Verhalten der beiden letztgenannten IR-Signale ist ein weiteres Indiz für die Vermutung, daß die Bandenaufspaltung in diesem Fall auf coadsorbiertes CO₂, dessen Anteil im Adsorbat unter 2 % liegt, zurückzuführen ist. Eine gemeinsame Schwingungsfrequenz zweier Absorptionsbanden für den Grenzfall der unendlichen Verdünnung wird nicht ermittelt. An dieser Stelle ist zu bemerken, daß die Coadsorption des Fremdgases CO₂ im Fall hoher Dosierungsdrücke und den damit verbundenen kurzen Dosierungszeiten nicht festgestellt werden konnte ($\rightarrow \Theta_{\text{Fremdgas}} \leq 0.01$).

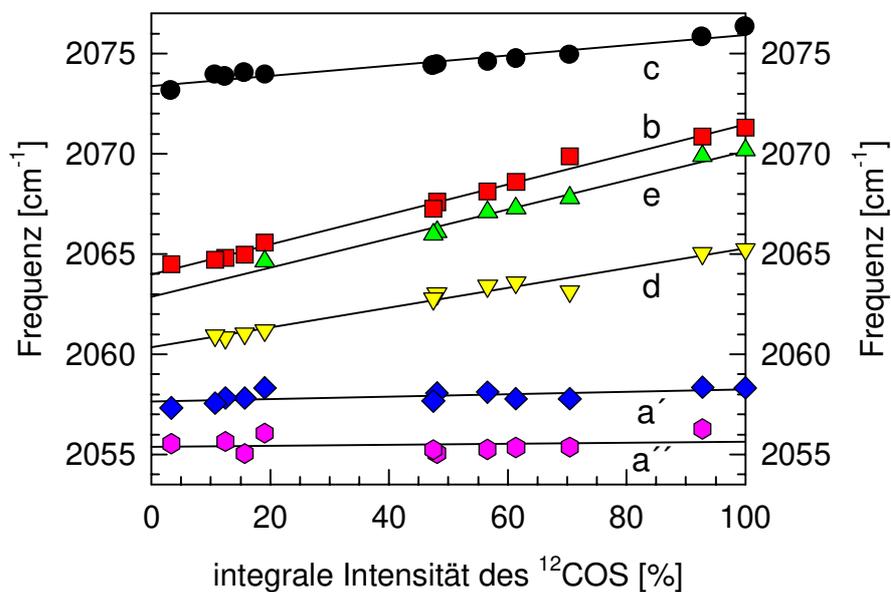


Abb. 4.12. Darstellung der Frequenzverschiebung, ermittelt aus der Bandenentfaltung der Absorptionsspektren im Bereich von 2076-2055 cm⁻¹ (\rightarrow ¹²C¹⁶OS) mit einer Voigt-Funktion pro Absorptionsbande¹². Nahezu alle Banden zeigen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Rotverschiebung.

¹¹ Zur Entfaltung der IR-Spektren wurde das Programm JANDEL SCIENTIFIC PEAKFIT 4.02 verwendet.

¹² Die Anpassung der Absorptionsbande a erfolgte mittels zweier Voigt-Funktionen.

Die analoge Betrachtung der IR-Spektren im Bereich der Absorptionen des ^{13}COS führt zu einem völlig anderen Ergebnis (s. Abb. 4.13.). Im Verlauf abnehmender Konzentration auf der Oberfläche reduziert sich die Anzahl der Absorptionenfrequenzen dieses Isotopomers von sechs auf vier. Die Banden β/γ einerseits und δ/ϵ andererseits lassen sich im Grenzfall der unendlichen Verdünnung scheinbar auf jeweils eine Singletonfrequenz ($\nu_0^{\beta/\gamma} = 2006 \text{ cm}^{-1}$ u. $\nu_0^{\delta/\epsilon} = 2013 \text{ cm}^{-1}$) zurückführen. Hierbei verschiebt sich die jeweils höherfrequente Absorption deutlich ($\Delta\nu = 6 - 7.5 \text{ cm}^{-1}$), während die jeweils andere eine deutlich geringere Verschiebung bei zunehmender Verdünnung aufweist ($\Delta\nu \approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$). Für die asymmetrische Bande α und die intensitätsschwache Bande ϕ ergeben sich aus der linearen Regression Frequenzänderungen von ca. 3.5 cm^{-1} bzw. 5.5 cm^{-1} . Eine genaue Auflistung der Frequenzen und der gemessenen bzw. berechneten Frequenzänderungen findet sich in Tabelle 4.4.

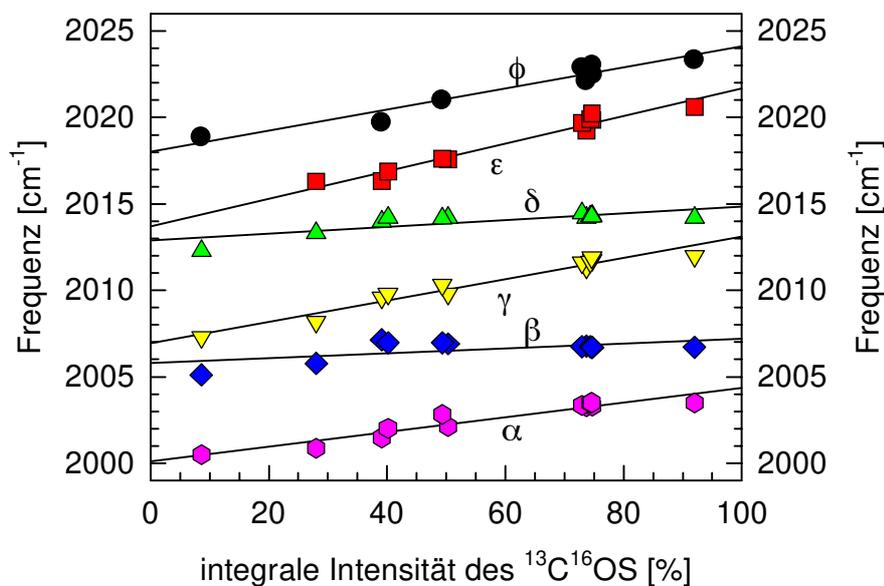


Abb. 4.13. Darstellung der Frequenzverschiebung mit zunehmender Verdünnung des ^{13}COS in der Monolage, ermittelt aus der Bandenentfaltung der Absorptionsspektren im Bereich von $2023 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ($\rightarrow ^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$). Die Anpassung erfolgt mit jeweils einer Voigt-Funktion pro Bande.

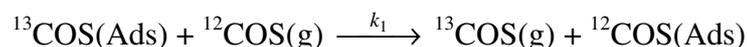
Für die dem $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ zugeordneten Banden $\nu = 1965 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1969 \text{ cm}^{-1}$ kann ebenfalls eine Abhängigkeit der Frequenz von der Oberflächenkonzentration nachgewiesen werden. Die niederfrequente Bande zeigt in dem abgedeckten Belegungsintervall von $0 \leq \Theta \leq 0.09$ mit $\Delta\nu = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ eine deutlich größere Verschiebung als die höherfrequente, für die ein Shift von $\Delta\nu = 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt wird. Rechnet man die Frequenzänderung auf eine Mono-

lage hoch, so ergibt sich ein Shift, der mit bis zu 7 cm^{-1} der maximalen Verschiebung der beiden anderen Isotopomere vergleichbar ist. Extrapoliert man die für das ^{13}COS erhaltenen Daten auf eine Schicht aus isotonenreinem ^{13}COS (von 91 % auf 100 %), dann erhöhen sich die Absorptionsfrequenzen gegenüber den in Tabelle 4.2. angegebenen um bis zu 1.0 cm^{-1} .

$^{12}\text{C}^{16}\text{OS}$				$^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$				
Bande	ν_{Monolage} [cm^{-1}]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	ν_0 [cm^{-1}]	Bande	$\nu_{\text{„Monolage“}}$ [cm^{-1}]	ν_{Messung} [cm^{-1}]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	ν_0 [cm^{-1}]
a	2058.3	-0.6* -0.2*	2057.6 2055.4	α	2004.4	2003.5	-4.3	2000.1
d	2065.2	-5.0	2060.3	β	2007.2	2006.7	-1.4	2005.8
				γ	2013.1	2012.0	-6.2	2006.9
b	2071.3	-7.5	2064.0	δ	2014.9	2014.2	-2.0	2012.9
e	2070.2	-7.3	2062.8	ϵ	2021.7	2020.7	-8.0	2013.7
c	2076.3	-2.5	2073.4	ϕ	2024.1	2023.3	-6.1	2018.0

Tab. 4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Isotopomerenmischungs-Experimente (Frequenzveränderung aus der linearen Regression $\Delta\nu$ und extrapolierte Singletonfrequenzen ν_0). Die rechnerisch bestimmten Absorptionsfrequenzen des $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ sind in der Spalte $\nu_{\text{„Monolage“}}$ angegeben (* Die Absorptionsbande a wurde mit zwei Voigt-Funktionen angepaßt).

Außer durch gleichzeitige Dosierung können auch durch Zugabe eines Isotopomers in den Rezipienten auf eine zuvor präparierte Monolage unterschiedliche Mischungsverhältnisse durch eine im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindende Desorption bzw. Adsorption erreicht werden:



Die IR-Spektren der so erhaltenen Mischungen weisen ein zu den vorgestellten Isotopomerenmischungen analoges Verhalten auf (vgl. Anhang A2. und A3.). Eine Anpassung der integralen Intensitäten gegen die angebotene Gasmenge ergibt für die Austauschreaktion eine Kinetik erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante wird für beide möglichen Fälle bei leicht differierenden Proben temperaturen von 82 K bzw. 83 K (Meßfehler: $\Delta T = \pm 2 \text{ K}$) über:

$$A_{\text{int}}^{12\text{COS}}(t) = A_{\text{int}}^{12\text{COS}} \times e^{-kt} \quad (4.3.a)$$

bzw.

$$A_{\text{int}}^{13\text{COS}}(t) = A_{\text{int}}^{13\text{COS}} \times (1 - e^{-kt}) \quad (4.3.b)$$

mit $A_{\text{int}}^x\text{COS}(t)$ integraler Intensität aller Absorptionsbanden einer Spezies (^{12}COS bzw. $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ inklusive $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$) zum Zeitpunkt t

zu $k_I^{82\text{K}} = 0.043 \text{ L}^{-1}$ und $k_I^{83\text{K}} = 0.045 \text{ L}^{-1}$ ($p_{\text{COS}} = 1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$) für die Abnahme der vorgelegten Spezies und zu $k_I^{82\text{K}} = 0.033 \text{ L}^{-1}$ und $k_I^{83\text{K}} = 0.04 \text{ L}^{-1}$ aus der Zunahme der anderen Spezies bestimmt, d. h. ein Gasangebot von ca. 16 - 18 L führt zu einem 50 %igen Austausch der Monolage. Die Verdrängung des einen Isotopomers durch das andere findet gleichfalls an den Wänden des eingekühlten Kryostaten statt und beeinflusst das Verhältnis der beiden Isotopomere im Rezipienten. Durch die dadurch vorliegende Mischung beider Isotopomere kommt es zu einer Verlangsamung in der Abnahme der vorgelegten Spezies bei höheren Dosierungszeiten (s. Abb. 4.12.).

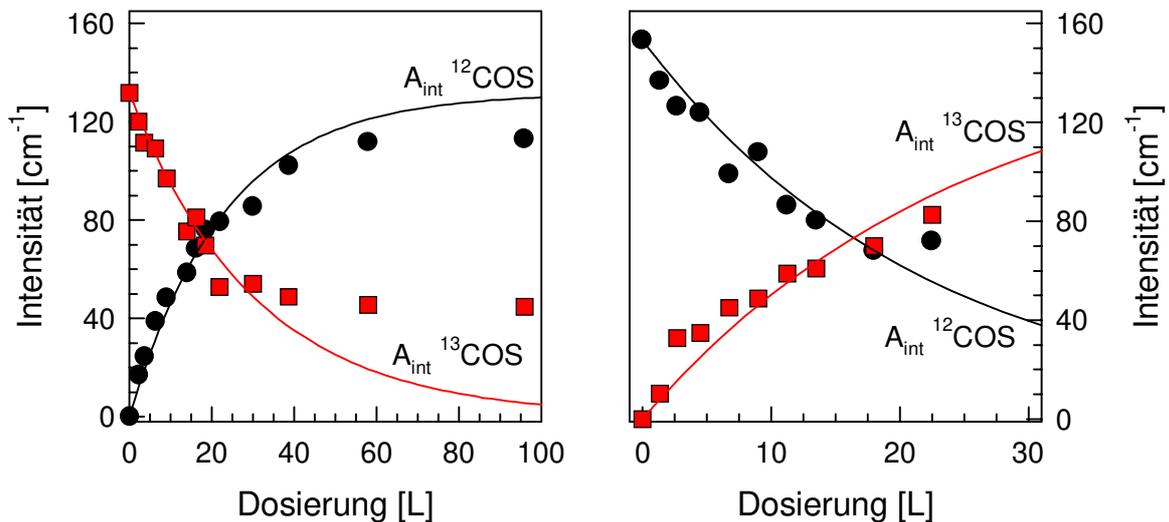


Abb. 4.14. Darstellung der Entwicklung der integralen Intensitäten der verschiedenen COS-Isotopomere nach Präparation einer Monolage eines Isotopomers und deren anschließendem Austausch durch Desorption bzw. Adsorption. Links: Verdrängung des ¹³COS durch ¹²COS ($T = 82 \text{ K}$). Rechts: Verdrängung des ¹²COS durch ¹³COS ($T = 83 \text{ K}$).

4.4. Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse

Nach den hier vorgestellten Untersuchungen am ^{13}COS und den Isotopomeren-Mischungen sowie der eingangs aufgeführten Zusammenfassung der Forschungsarbeiten am System COS/NaCl(100) kann folgendes festgestellt werden:

Mit der Beugung langsamer Elektronen konnte übereinstimmend für beide Isotopomere in der Monolage eine (2x1)-Überstruktur ermittelt werden. Im Vergleich zu den hochgeordneten Monolagen CO und CO₂ adsorbiert auf NaCl(100) und MgO(100) weist das Physisorptionssystem COS/NaCl(100) jedoch einige Besonderheiten auf. Übereinstimmend wurde in den Schwingungsspektren der Monolagen dieselbe Anzahl an IR-aktiven Absorptionen, eine vergleichbare Aufspaltung bezüglich der Gasphasenschwingung der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 , Halbwertsbreiten, integralen Intensitäten und Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente zur Oberfläche gefunden; eine Zusammenfassung der Absorptionsfrequenzen ν , der integralen Intensitäten A_{int} und der Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente zur Oberfläche ϑ ist in der Tabelle 4.4. aufgeführt.

Bande	Isotopomer	ν [cm ⁻¹]	A_s/A_p [$10^{-3}\cdot\text{cm}^{-1}$]	ϑ [°]
α	^{13}COS	2003.5	33.3 / 19.9	0 ± 10
β	^{13}COS	2006.7	13.2 / 21.9	0 ± 10
γ	^{13}COS	2012.0	11.8 / 8.5	34 ± 10
δ	^{13}COS	2014.2	57.5 / 72.3	0 ± 10
ϵ	^{13}COS	2020.7	69.5 / 50.5	34 ± 10
ϕ	^{13}COS	2023.7	1.0 / 2.9	50 ± 20
a	^{12}COS	2076.3	66.3 / 41.4	0 ± 10
b	^{12}COS	2071.1	26.9 / 39.9	34 ± 5
e	^{12}COS	2070.2	6.4 / 8.4	34 ± 5
c	^{12}COS	2065.2	32.9 / 48.0	33 ± 5
d	^{12}COS	2058.3	6.4 / 7.5	23 ± 5

Tab. 4.4. Übersicht über die Schwingungsfrequenzen ν , die integralen Intensitäten A_s und A_p und hieraus bestimmten Neigungswinkel ϑ der Übergangsdipolmomente der in der Monolage COS/NaCl(100) beobachteten Absorptionen.

Teilweise zeigen die Monolagen jedoch ein stark voneinander abweichendes Verhalten. Während im Falle der natürlichen Isotopomerenzusammensetzung mehr als 90 % der integralen Intensität der Monolagenabsorptionen auf die drei intensiven Banden a, b/e und c entfallen, war bei der aus ca. 90 % $^{13}\text{C}^{16}\text{OS}$ und ca. 10 % $^{13}\text{C}^{18}\text{OS}$ bestehenden Monolage nur eine dominierende Bande (ϵ) festzustellen. Zugleich weisen die Isotopomere im Verlauf einer Isotopomeren-Mischungsreihe ein unterschiedliches Frequenzverhalten auf. Die Banden β und δ zeigen mit abnehmender Konzentration eine nur unwesentliche Verschiebung, während bei den anderen vier Absorptionsbanden eine Rot-Verschiebung bis zu $\Delta\nu \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt werden kann (vgl. Abb. 4.10.). Aus der Mischungsreihe scheint im Falle der unendlichen Verdünnung des ^{13}COS eine Reduzierung auf vier Singletonfrequenzen abgeleitet werden zu können. Dieses Verhalten könnte unter der Annahme einer Korrelationsfeldaufspaltung erklärt werden. Die beiden Schwingungsfrequenzen würden, wenn dieser Fall zutreffend wäre, durch eine dynamische Dipol-Dipol-Kopplung bei entsprechender Konzentration der Moleküle in eine In-Phase- (mit einem zur Oberfläche geneigtem Übergangsdipolmoment) und eine Außer-Phase-Schwingung (mit einem zur Oberfläche parallel ausgerichteten Übergangsdipolmoment) aufspalten. Dieser Hypothese widerspricht jedoch das simultan ermittelte spektrale Verhalten bei natürlichen Isotopomerenzusammensetzung, bei der mit zunehmender Verdünnung nur allgemein eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenz ermittelt wurde (vgl. Abb. 4.11.), wenn man eine dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung für nur eines der beiden Isotopomere ausschließt.

Als mögliche Erklärung kann eine von der Isotopomerenzusammensetzung abhängige Struktur für das COS nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden; abgesehen von einem publizierten System, der Adsorption von H_2O bzw. D_2O auf Ru(001) {181}, sind jedoch aus der Literatur keine Auswirkungen der Isotopomerenzusammensetzung auf Adsorbatstrukturen anderer Systeme bekannt.

Neben den Unterschieden in den IR-Spektren der Monolage, sind auch in den Festkörperspektren der COS-Isotopomere deutliche Differenzen festzustellen; diese können jedoch möglicherweise durch die in Abschnitt 4.2.3. getroffenen Annahmen eines starken Intensitätstransfers zur niederfrequenten Minoritätskomponente erklärt werden. Die Tatsache, daß nach der Adsorption der natürlichen Isotopomerenzusammensetzung im IR-Spektrum keine dem ^{13}COS -Isotopomer zuzuordnenden Monolagen-Absorptionbanden zu beobachten sind, scheint jedoch dieser Überlegung zu widersprechen.

Die gut untersuchten, hochgeordneten Physisorptionssysteme CO bzw. CO_2 adsorbiert auf NaCl(100) bzw. MgO(100) {8,41,46,47,182-184} und HN_3 adsorbiert auf NaCl(100) {37,38}, in denen Korrelationsfelder beobachtet werden, zeigen ein konsistentes Bild. Die Absorptionsfrequenzen der jeweiligen Isotopomere weisen ein gleichsinniges Verhalten auf.

Eine dynamische Dipol-Dipol-Kopplung nur einer Isotopomeren-Spezies wurde bislang nicht beobachtet. Eine gleichsinnige, jedoch unterschiedlich stark ausgeprägte Frequenzverschiebung im Verlauf abnehmender Konzentration wurde bei den Absorptionsfrequenzen der Knickschwingung ν_2 von CO_2 adsorbiert auf NaCl(100) festgestellt {15,17}.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann eine unterschiedliche Struktur für die beiden Isotopomere in der Monolage als eher unwahrscheinlich angenommen werden. Die aufgetretenen Differenzen im spektralen Verhalten können zur Zeit nicht erklärt werden. Ob Kopplungseffekte der verschiedenartigen Isotopomerenzusammensetzungen hierbei einen Einfluß ausüben kann weder bestätigt noch zum jetzigen Stand der Forschung ganz ausgeschlossen werden. Zur Überprüfung des potentiellen Isotopomeren-Einflusses erscheint es sinnvoll, das Adsorptionsverhalten eines möglichst isotopomerenreinen $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ zu untersuchen.

5. Zur Adsorption von COS auf KCl(100)

Nachdem im vorhergehenden Kapitel die Adsorption von COS auf NaCl(100)-Oberflächen vorgestellt worden ist, soll im folgenden erstmalig das mit Hilfe der IR-Spektroskopie und mit LEED untersuchte Adsorptionsverhalten von COS im UHV auf KCl(100)-Oberflächen diskutiert werden. KCl kristallisiert wie NaCl in der Kochsalzstruktur. Der wesentliche geometrische Unterschied der beiden Substrate ist die differierende Größe der Oberflächen-Elementarzelle. Die Einheitsmasche von KCl(100) besitzt eine ca. 25 % größere Fläche. Durch Vergleich der beiden Adsorptionssysteme soll versucht werden, Beiträge zum weitergehenden Verständnis der bei der Adsorption an Ionenkristallen vorherrschenden Kräfte zu leisten.

5.1. Charakterisierung der Substratoberfläche mittels Elektronenbeugung

Erste LEED-Messungen an luftgespaltenen KCl-Kristallen sind ab Mitte der 60er Jahre von MARKLUND und ANDERSSON {185} sowie TOKUTAKA *et al.* {172,187,188} durchgeführt worden. Die von ihnen beschriebene Intensitäts-Spannungs-Analyse weist für die KCl(100)-Oberfläche vier Intensitätsmaxima bei Elektronenenergien von 46 eV, 80 eV, 122 eV und 167 eV auf. Der Bereich, in dem Beugungsmuster erhalten werden, wird zu 40 eV - 200 eV angegeben.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten KCl(100)-Oberflächen handelt es sich apparaturbedingt (Apparatur I) ausschließlich um Stickstoffspaltflächen. Das im Vergleich mit NaCl weichere KCl wurde nach dem Spaltprozeß in den Pumpstand eingebaut und für drei Tage

bei Temperaturen von 130 °C ausgeheizt. Die mit HUSTEDT {17} gemeinsam durchgeführten SPA-LEED-Messungen am reinen Substrat wurden bei einem Filamentstrom von $I = 2.25$ A und Elektronenenergien von 38 eV - 144 eV durchgeführt. Messungen, die unterhalb von 38 eV durchgeführt worden sind, führten beim KCl zu einer negativen Aufladung und damit zu einer Defokussierung des Meßsignals. Wird der Kristall jedoch für kurze Zeit einer höheren Elektronenenergie ausgesetzt ($E \geq 100$ eV), so wird durch die einhergehende Änderung der Sekundärelektronenrate die Kristalloberfläche positiv geladen und es sind wieder stabile Beugungsbilder zu erhalten {60}.

Eine Auswahl der erhaltenen Beugungsbilder wird in den folgenden Abbildungen (5.1.a-e) wiedergegeben. Der Vergleich zwischen den Messungen bei Raumtemperatur und im eingekühlten Zustand ergab eine signifikante Erhöhung der Zählrate aller Substratreflexe. Im Verlauf der Substratcharakterisierung, die durch „Ruhephasen“, in denen der Kristall für einige Stunden bei 400 K getempert wurde, unterbrochen worden ist, wurde bei einer Gesamtmeßzeit von ca. 100 h keine eindeutige Einbuße der Oberflächenqualität beobachtet.

Die für die KCl(100)-Oberfläche ermittelten Intensitätsmaxima bzw. -minima liegen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Probertemperaturen von 80 K für den (0,0)-Reflex bei 53 eV, 86 eV und 126 eV bzw. 63 eV und 102 eV und für die (1,1)-Reflexe bei 62 eV, 89 eV und 132 eV bzw. 75 eV und 107 eV. Die in den Abbildungen 5.2. dargestellten Intensitäts-Spannungs-Kurven geben für die Beugungspots der ersten beiden Brillouin-Zonen (BZ) die maximale und im Falle des (0,0)-Reflexes auch die integrale Intensität wieder. Wie aus der Sequenz der LEED-Bilder ersichtlich, weisen der (0,0)- und die (1,1)-Reflexe des KCl eine vergleichbare Energieabhängigkeit auf. Eine eindeutige Abhängigkeit der Intensität der (1,0)-Reflexe von der Beschleunigungsspannung der Elektronen ist nicht festzustellen. Die maximale Zählrate der (1,0)-Reflexe korrespondiert mit den minimalen Werten für die (1,1)-Reflexe und den (0,0)-Reflex {186}.

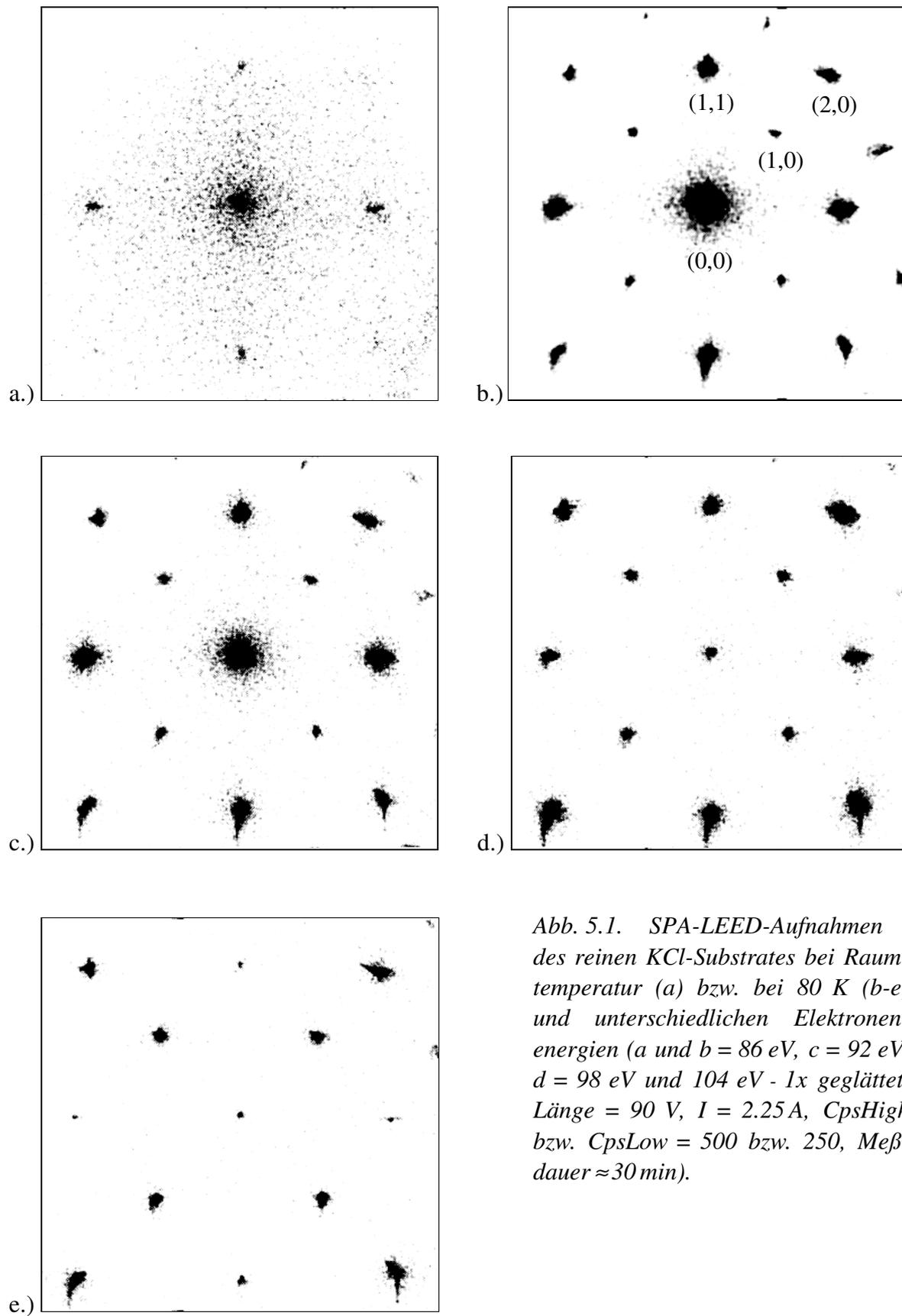


Abb. 5.1. SPA-LEED-Aufnahmen des reinen KCl-Substrates bei Raumtemperatur (a) bzw. bei 80 K (b-e) und unterschiedlichen Elektronenenergien (a und b = 86 eV, c = 92 eV, d = 98 eV und 104 eV - 1x geglättet, Länge = 90 V, I = 2.25 A, CpsHigh bzw. CpsLow = 500 bzw. 250, Meßdauer \approx 30 min).

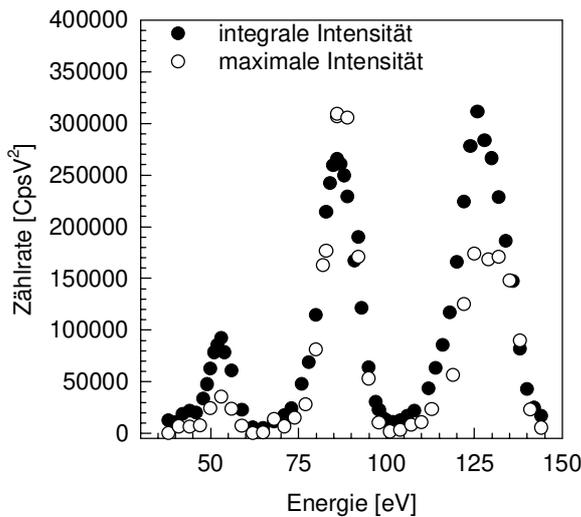
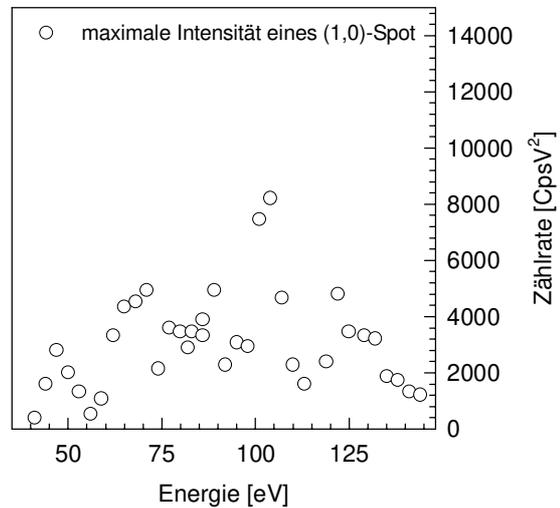
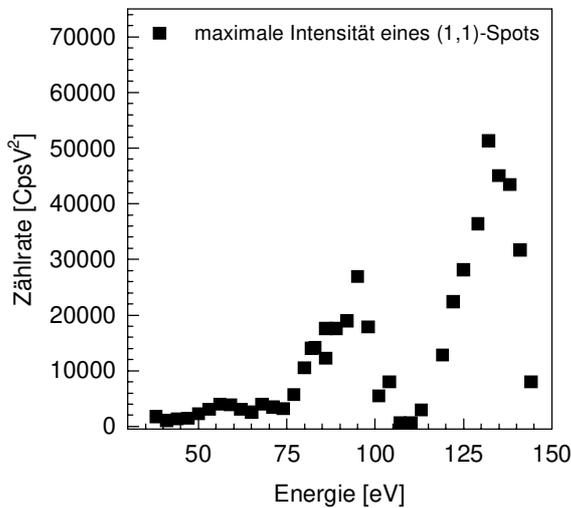


Abb. 5.2.a-c Darstellung der integralen Intensität des (0,0)-Reflexes, (Integrationsradius: 20 % BZ) sowie der maximalen Intensitäten des (0,0)- und der (1,1)- und (1,0)-Reflexe in Abhängigkeit der verwendeten Elektronenenergie ($T = 80 \text{ K}$).



Aus der Temperaturabhängigkeit des (0,0)-Reflexes kann die Debye-Temperatur Θ_D der Oberfläche bestimmt werden. Hierzu wird die Energie, für die die maximale Zählrate des Spots bestimmt worden ist ($E = 86 \text{ eV} \rightarrow \lambda = 132.2 \text{ pm}$), gewählt und die gemessenen Werte logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen. Im Rahmen der kinematischen Näherung kann die Intensitätszunahme des (0,0)-Reflexes wie folgt beschrieben werden {60, 123}:

$$I_{00}(T) = I_{00}(T = 0) \cdot \exp \left\{ -\frac{12h^2}{mk_b} \cdot \left(\frac{\cos \Phi}{\lambda} \right)^2 \cdot \frac{T}{\Theta_D^2} \right\} \quad (5.1.)$$

- | | | | |
|--------------|----------------------------|------------|--|
| mit I_{00} | Intensität des (0,0)-Spots | h | Planck's Wirkungsquantum |
| k_b | Boltzmannkonstante | λ | Elektronenwellenlänge |
| T | Temperatur | Θ_D | Debye-Temperatur |
| m | Elektronenmasse | ϕ | Streuvektor relativ zur Oberflächennormalen. |

Die nach der obigen Gleichung bestimmbare Debye-Temperatur der Oberfläche liegt i. a. unter dem Volumenwert. Der sich ergebene Wert von $\Theta_D = 130 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$ soll infolge der eher geringen Anzahl an Meßpunkten trotz deren geringen Abweichung von der Regressionsgeraden als eine Abschätzung des gewünschten Werts betrachtet werden. Im Vergleich mit den Volumen-Debye-Temperaturen für NaCl und KCl (321 K bzw. 235 K) und dem von WEISS {60} ermittelten Wert für die Natriumchlorid-Oberfläche von $\Theta_D = 148 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ erscheint das Ergebnis jedoch realistisch.

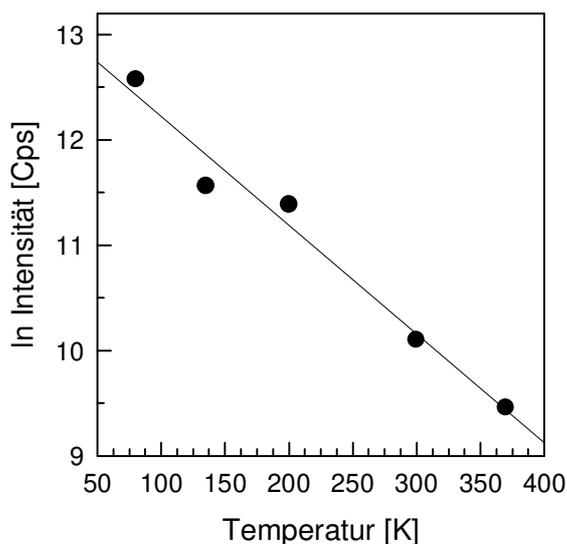


Abb. 5.3. Darstellung der logarithmischen Spotintensität gegen die Kristalltemperatur zur Abschätzung der Debye-Temperatur Θ_D der KCl(100)-Oberfläche.

5.2. Zur Adsorption von COS auf KCl(100)

5.2.1. FTIR-spektroskopische Untersuchungen am Adsorptionssystem COS auf KCl(100)

Zur Durchführung erster IR-spektroskopischer Untersuchungen am System COS adsorbiert auf KCl(100) wurde bei einer Kristalltemperatur von 82 K COS integral in den Rezipienten eingelassen und bei gegebenem Dosierungsdruck auf Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtes gewartet.

Bis zu einem Dosierungsdruck von $p < 2.8 \times 10^{-9}$ mbar konnten drei Absorptionen mit einer maximalen integralen Intensität von $A_{\text{int}} \leq 0.03 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden; die maximale Absorption im Subpromille-Bereich (s. Abb. 5.4.). Bei den Banden handelt es sich um eine

breite ($\nu \approx 2045 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma \approx 25 \text{ cm}^{-1}$), eine schmalere Absorption ($\nu \approx 2057 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma \approx 3 \text{ cm}^{-1}$) und um eine, die im Spektrum nur als Schulter zu erkennen ist ($\nu \approx 2064 \text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma \approx 4 \text{ cm}^{-1}$). Eine mögliche Frequenzabhängigkeit dieser Banden von der Belegung konnte aufgrund der geringen Intensität und der hohen Halbwertsbreite der Absorptionen in diesem Druckintervall weder ausgeschlossen noch postuliert werden. Aufgrund der Halbwertsbreite und dem im folgenden vorgestellten Verhalten der integralen Intensität bei Erhöhung des Partialdruckes wurde dieser Bereich der Adsorption an Defektplätzen und einem 2-d-Gittergas zugeordnet (s. Abb. 5.6. und 5.8.). Sowohl für die breite Absorptionsbande der an Defekten adsorbierten Moleküle als auch für die schmalere Absorptionen, die dem 2-d-Gittergas zugewiesen werden, wurde ein Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente des linearen COS-Moleküls von $\vartheta \approx 0^\circ$ bestimmt.

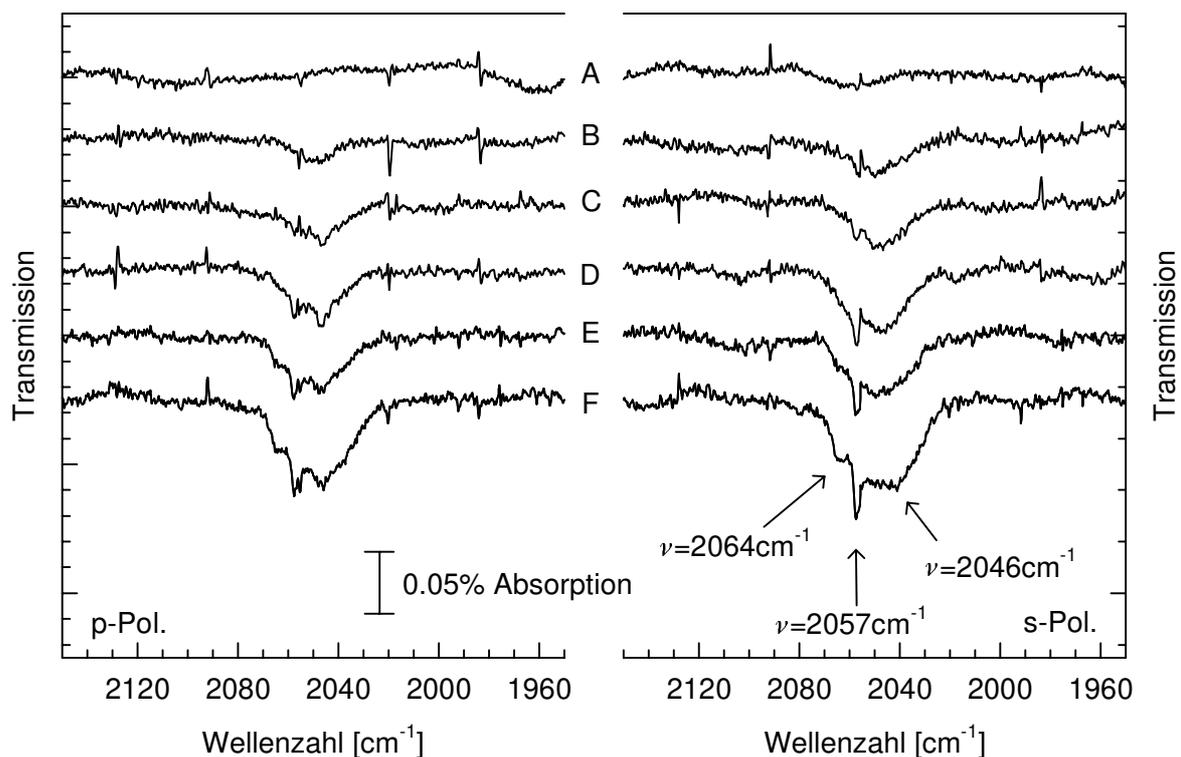


Abb. 5.4. Darstellung der Adsorption an Defektplätzen und des 2-d-Gittergases von COS adsorbiert auf KCl(100). Spektrum A: Basislinie $p_{\text{Basis}} \approx 1 \times 10^{-10}$ mbar, Spektrum B: $p_{\text{COS}} \approx 1 \times 10^{-10}$ mbar, Spektrum C: $p_{\text{COS}} \approx 3 \times 10^{-10}$ mbar, Spektrum D: $p_{\text{COS}} \approx 6 \times 10^{-10}$ mbar, Spektrum E: $p_{\text{COS}} \approx 1 \times 10^{-9}$ mbar, Spektrum F: $p_{\text{COS}} \approx 1.6 \times 10^{-9}$ mbar (max. integrale Absorption $A_{\text{int}} \leq 0.03 \text{ cm}^{-1}$, $T: 82 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$, Auflösung: 0.44 cm^{-1} , Detektor: InSb).

Wurde der Grenzwert von $p_{\text{COS}} = 2.8 \times 10^{-9}$ mbar überschritten, so nahm die integrale Intensität bei rascher Einstellung des Gleichgewichtes schlagartig zu (s. Abb. 5.5. und 5.6.). Nach wenigen Minuten war mit p- und s-polarisiertem Licht eine breite, asymmetrische Absorptionsbande bei $\nu_1 = 2035 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Halbwertsbreite von $\Gamma \approx 25 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die auf der hochfrequenten Seite langsamer abfällt. Die Frequenz dieser Bande ist gegenüber den Monolagenfrequenzen des auf NaCl(100) adsorbierten Kohlenoxidsulfides, die im Bereich von 2058 cm^{-1} bis 2076 cm^{-1} liegen, deutlich rotverschoben. Die integrale Intensität betrug nach einer Dosierung von 10 L bei $p \approx 3 - 4 \times 10^{-9}$ mbar in s-Polarisation $A_s = 0.17 \text{ cm}^{-1}$ bzw. in p-Polarisation $A_p = 0.13 \text{ cm}^{-1}$ und blieb in der weiteren Beobachtungszeit von 60 min, entsprechend weiteren 6L, unverändert. Aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten ergibt sich ein Neigungswinkel der zugehörigen Übergangsdipolmomente zur Substratoberfläche von $\vartheta = 15 - 20^\circ$. Nach einer Druckerhöhung auf 1.3×10^{-8} mbar wuchs eine weitere, mit p-polarisiertem Licht gut detektierbare Bande, auf die bei s-Polarisation im Rauschen nahezu verschwindet¹³. Ihre Absorptionsfrequenz verschiebt sich mit zunehmenden Druck zu höheren Wellenzahlen; erstmalig wurde diese Bande bei einem Dosierungsdruck von 1.3×10^{-8} mbar bei $\nu \approx 2094 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Bei einer Halbwertsbreite von $\Gamma = 3.0 \text{ cm}^{-1}$ lag das Maximum dieser Bande ab einem Partialdruck von über 2.1×10^{-8} mbar unverändert bei $\nu_{\text{II}} = 2100.2 \text{ cm}^{-1}$ und das A_s/A_p -Verhältnis bei 0.01, d. h. daß das Übergangsdipolmoment des linearen Moleküls nahezu senkrecht zur Oberfläche $\vartheta \geq 85^\circ$ orientiert ist. Der Übergang vom „Niederdruck“- zum „Hochdruck“-Existenzbereich verlief unter einem leichtem Intensitätsrückgang; es wurde mit zunehmendem Druck ein Rückgang der integralen Gesamtintensität auf $A_s = 0.08 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $A_p = 0.10 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt. Unter der Annahme, daß bei dem erhöhten Gasangebot die Anzahl der adsorbierten Moleküle nicht ab-, sondern eher zunimmt, müssen sich somit die Absorptionseigenschaften der adsorbierten Schicht oder die Absorption je adsorbiertem Molekül verkleinern.

Nach der Erhöhung des COS-Partialdrucks auf über 1×10^{-7} mbar erscheinen neben den vorgestellten Banden die typischen Absorptionsbanden des COS-Festkörper ($\nu = 2003 \text{ cm}^{-1}$, 1998 cm^{-1} und 1983 cm^{-1} - vgl. Abb. 4.7.).

¹³ Infolge der unvollständigen Polarisation des Lichtes (Polarisationsgrad $> 98 \%$ {51}) wurde auch bei „s“-polarisiertem Licht die höherfrequente Bande (ν_{II}) beobachtet.

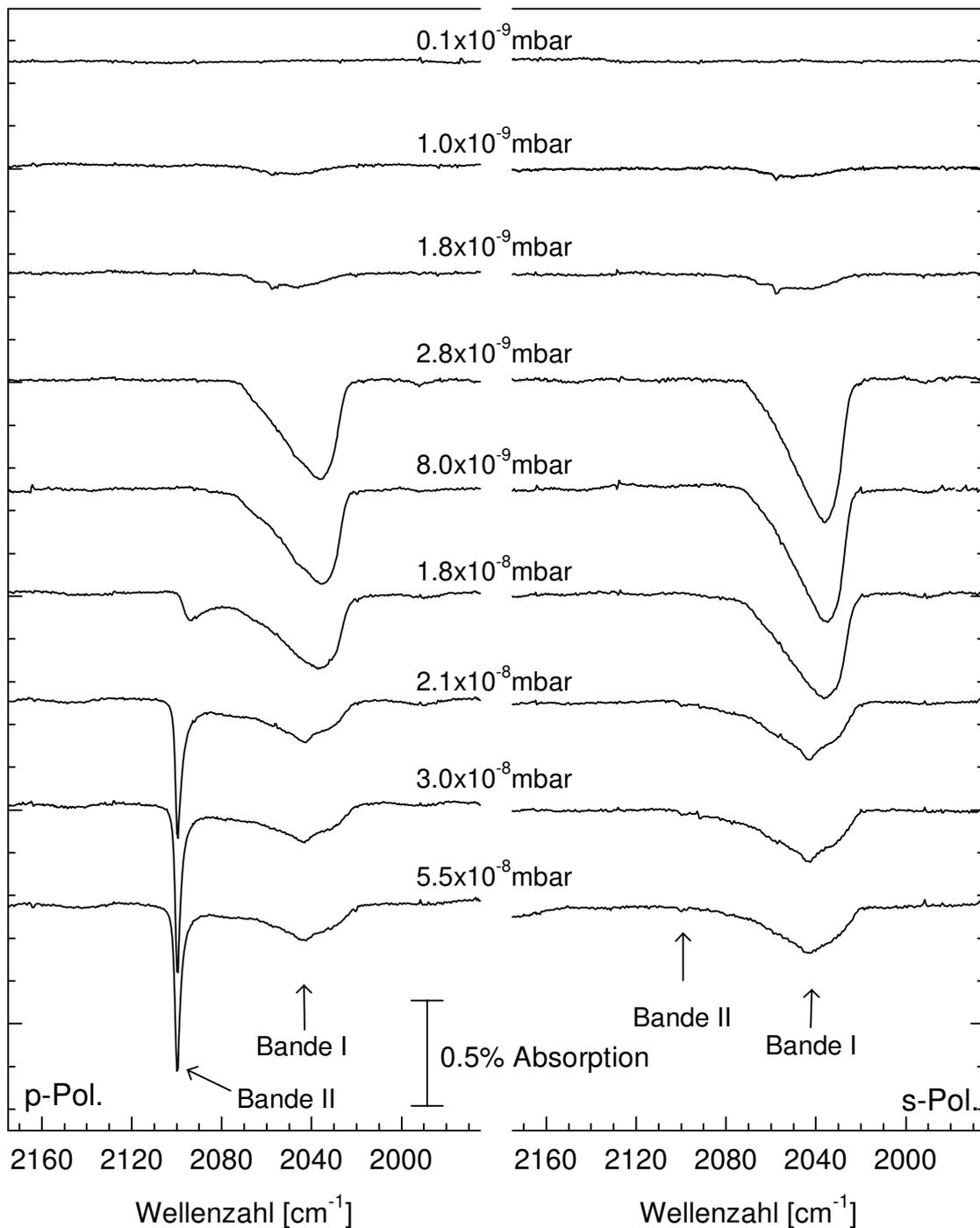


Abb. 5.5. Polarisationsabhängige FTIR-Spektren des Adsorptionssystem COS auf KCl(100) bei einer Temperatur von $T: 81 \text{ K}$, $p: 1 \times 10^{-10} - 5.5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, Auflösung: 0.44 cm^{-1} , Detektor: InSb, maximaler CO_2 -Anteil auf der Oberfläche $A_{\text{int}} \leq 0.01 \text{ cm}^{-1}$ ($\Theta \leq 0.05$). Unterschieden werden können die Adsorption an Defekten bei Dosierungsdrücken von $2 \times 10^{-10} - 1.8 \times 10^{-9} \text{ mbar}$, ein Absorptionsbereich bei niedrigeren Dosierungsdrücken von $2.8 \times 10^{-9} \leq p \leq 8.0 \times 10^{-9} \text{ mbar}$, ein Absorptionsbereich bei höheren Dosierungsdrücken $2.1 \times 10^{-8} \leq p \leq 1.0 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ und Festkörperwachstum ab Dosierungsdrücken von $p \geq 1.0 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ (vgl. Text).

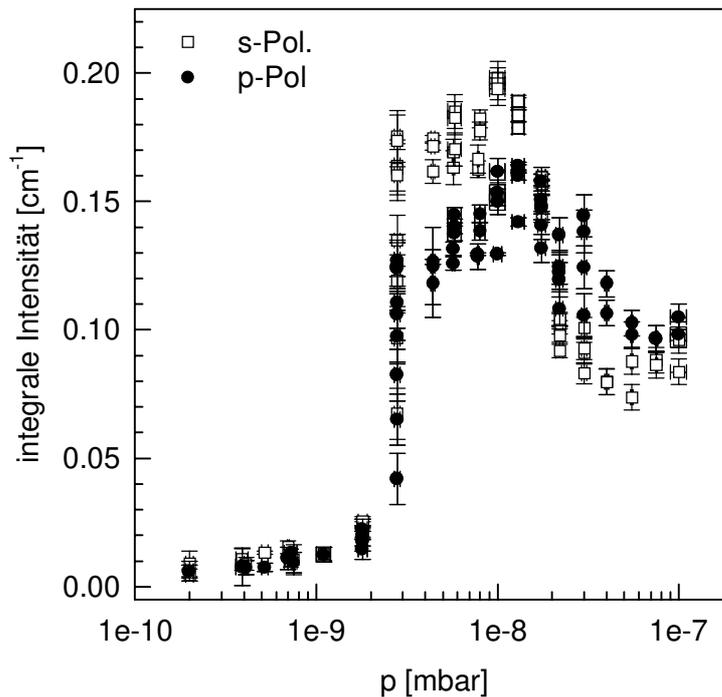


Abb. 5.6. Verlauf der integralen Intensitäten der IR-Banden des Kohlenoxidsulfides im Bereich von $2025 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ ($T = 82 \text{ K}$) mit dem spontanen Wachstum in den verschiedenen Existenzbereichen: i.) 2-d-Gas $p \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ mbar}$; ii.) Gebiet geringer Dosierungsdrücke - $2.8 \times 10^{-9} \text{ mbar} \leq p \leq 1.5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$; iii.) Gebiet hoher Dosierungsdrücke $1.5 \times 10^{-8} \text{ mbar} \leq p \leq 1.0 \times 10^{-7} \text{ mbar}$. Ein Dosierungsdruck von über $1.0 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ führt zu 3-d-Wachstum auf der Oberfläche.

Um die Reversibilität des beschriebenen Absorptionsverhaltens zu überprüfen, wurde auch die Messung einer Isotherme bei leicht erhöhter Temperatur ($T = 84 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$) mit abnehmendem Dosierungsdruck ($1 \times 10^{-7} \text{ mbar} \geq p_{\text{COS}} \geq 4 \times 10^{-10} \text{ mbar}$) durchgeführt. Erwartet wurde - beim Unterschreiten des Schwellendruckes vom Hochdruck- zum Niederdruckbereich - eine Zunahme der integralen Intensität. Die Ergebnisse dieser Meßserie, in deren Verlauf die integrale Intensität mit s-polarisiertem Licht signifikant anstieg, sind in den Abbildungen 5.7. und 5.8. wiedergegeben.

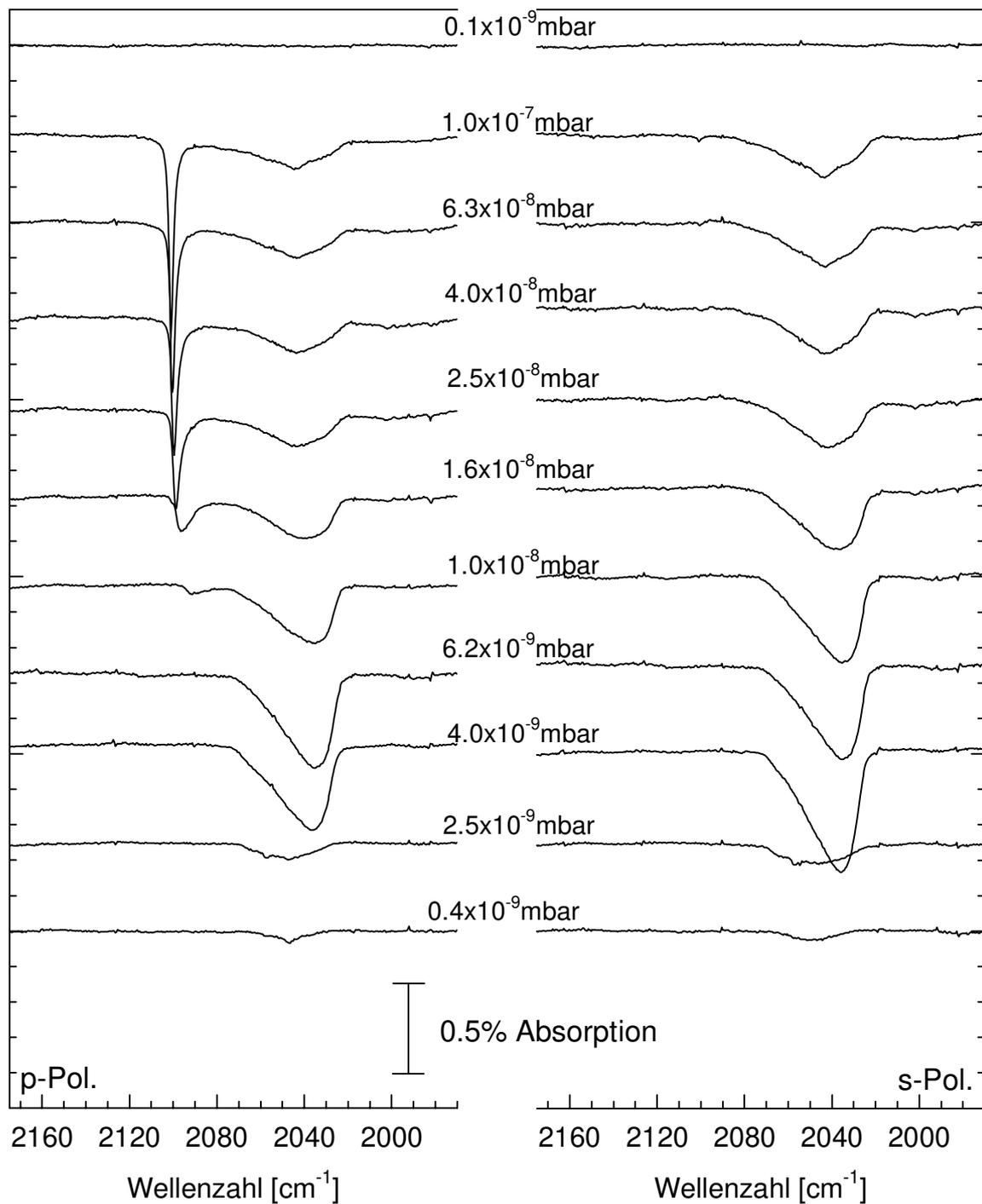


Abb. 5.7. IR-spektroskopische Verfolgung der Desorption von COS durch Reduzierung des Partialdruckes unter isothermen Bedingungen nach einer Dosierung bei $p_{\text{COS}} = 1 \times 10^{-7}$ mbar ($T: 84 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$; Auflösung: 0.44 cm^{-1} ; Detektor: InSb). Mit abnehmendem Druck verbreitert sich die hochfrequente Bande und ist ab einem Dosierungsdruck von 6.2×10^{-9} mbar nicht mehr zu detektieren. Bei Druckreduzierung auf $p \leq 2.5 \times 10^{-9}$ mbar desorbiert der größte Teil des COS. Der maximale Anteil an coadsorbiertem CO_2 auf dem Substrat beträgt $A_{\text{int}} \leq 0.02 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 5.5.).

Wie in Abbildung 5.8. dargestellt, entwickeln sich die integralen Absorptionen von p- und s-polarisiertem Licht im Druckbereich von 1×10^{-7} - 1×10^{-8} mbar gegenläufig, d. h. während der Druckerniedrigung nimmt die Gesamtabsorption in der Hochdruck-Modifikation bei s-polarisiertem Licht zu und bei p-Polarisation ab. Dabei nimmt die Halbwertsbreite der Bande II zu, ihre integrale Intensität ab und das Bandenmaximum verschiebt sich zu niedrigeren Wellenzahlen. Unterhalb eines COS-Partialdrucks von 2.5×10^{-9} mbar desorbiert der Großteil des Kohlenoxidsulfides von der Kristalloberfläche und es bleiben das 2-d-Gittergas bzw. die auf Defektplätzen adsorbierten Moleküle zurück. Eine vollständige Desorption dieser Moleküle ist im Verlauf von mehreren Stunden auch unterhalb von 4×10^{-10} mbar nicht detektierbar. In diesem Adsorptionssystem sind nach den durchgeführten Desorptions- und Adsorptionsexperimenten einige Differenzen (Druckabhängigkeit der Absorptionsfrequenz der Bande II und die Entwicklung der integralen Intensität bei Dosierungsdrücken von 1×10^{-8} - 1×10^{-7} mbar) zu beobachten.

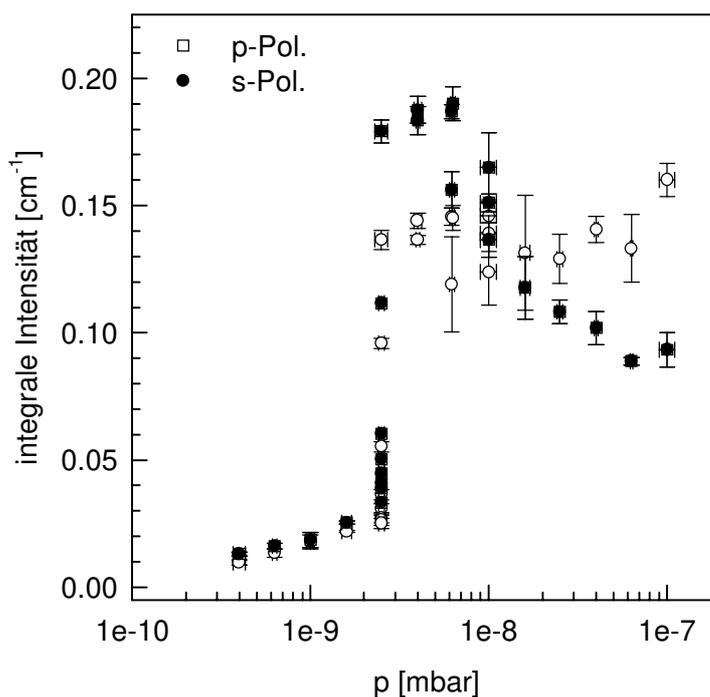


Abb. 5.8. Auftragung der integralen Absorptionen für p- und s-polarisiertes Licht bei Reduzierung des Dosierungsdruckes von 1.0×10^{-7} mbar auf 4×10^{-10} mbar (Basisdruck $\leq 1.0 \times 10^{-10}$ mbar, integrierter Bereich 2025 cm^{-1} - 1950 cm^{-1}). Die Desorption der Niederdruck-Phase setzt bei $p = 2.5 \times 10^{-9}$ mbar ein. Bei geringen Drücken ist das 2-d-Gittergas beobachtbar ($T: 83 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$, Detektor: InSb, Auflösung: 0.44 cm^{-1} - vgl. Abb. 5.6.).

Eine Überprüfung der Abhängigkeit der integralen Absorption vom Polarisationswinkel δ bei senkrechtem Einfall $\alpha = 0^\circ$ wurde für beide Phasen durchgeführt (s. Abb. 5.9.). Zu diesem Zweck wurde nach der Messung der entsprechenden Referenzspektren des unbelegten Kristalls ($\delta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 105^\circ, 135^\circ$ und 180°) der Dosierungsdruck in mehreren, spektroskopisch kontrollierten Schritten sukzessive erhöht, bis die Niederdruck-Phase nachgewiesen werden konnte ($p = 1.6 \times 10^{-8}$ mbar, $T = 84$ K). Die folgenden IR-Spektren ergaben wie die der anschließend präparierten Hochdruck-Phase keine Korrelation der integralen Intensität vom Polarisationswinkel (s. Abb. 5.10.). Eine Vorzugsrichtung bzw. eine azimuthale Domänen-Ungleichverteilung des Adsorbates konnte daher ausgeschlossen werden.

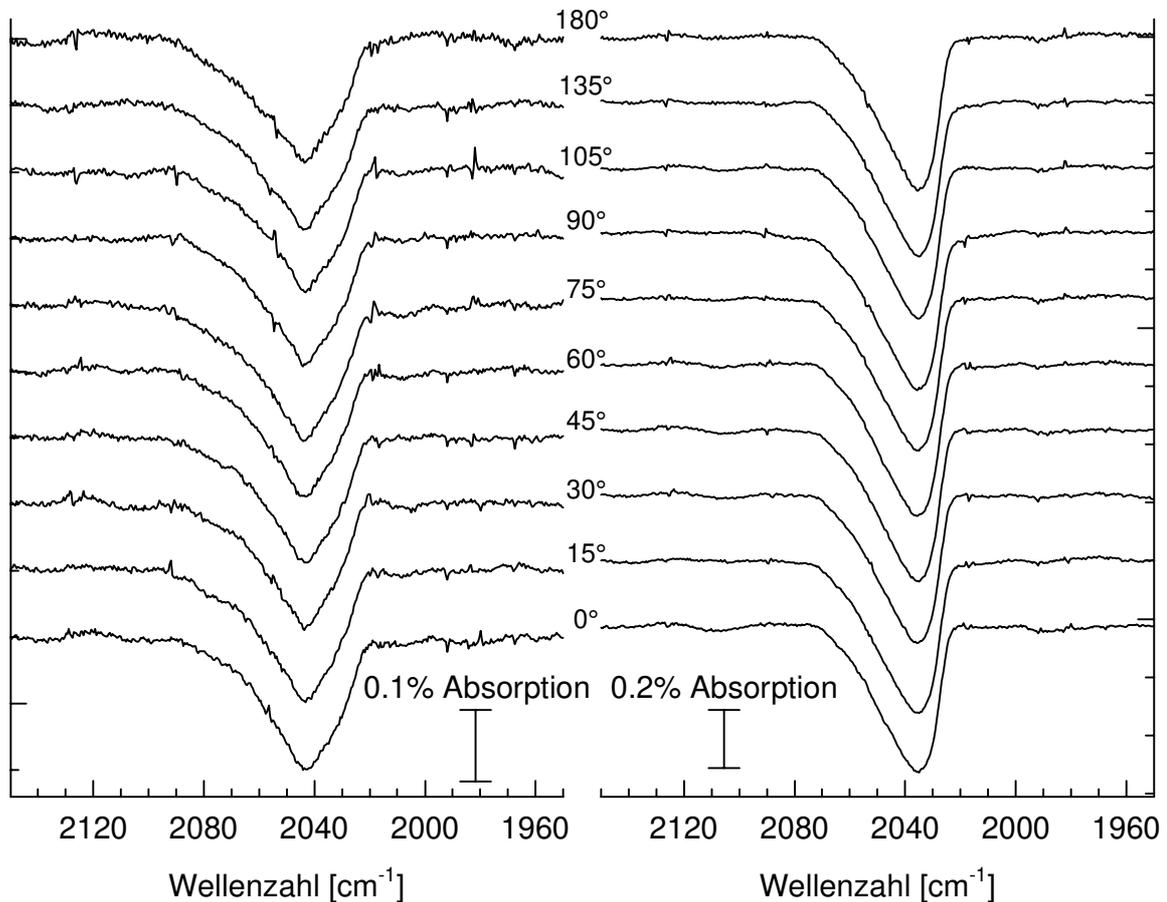


Abb. 5.9. IR-Spektren bei wechselndem Polarisationswinkeln des Lichtes (Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$) und zwei verschiedenen Dosierungsdrücken. Links: $p_{\text{COS}}: 1.0 \times 10^{-7}$ mbar. Rechts: $p_{\text{COS}}: 1.6 \times 10^{-8}$ mbar. $T: 85$ K, Detektor: InSb, Auflösung: 0.44 cm^{-1} .

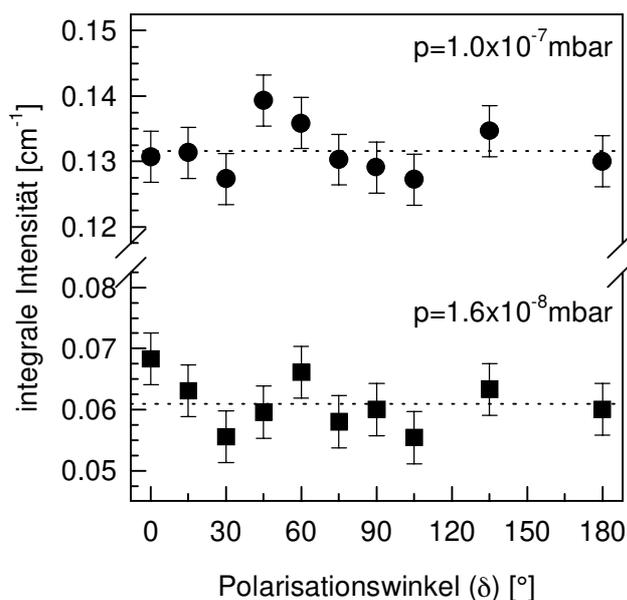


Abb. 5.10. Darstellung der (Un-)Abhängigkeit der integralen Absorption ($2025 - 1950 \text{ cm}^{-1}$) vom Polarisationswinkel δ bei senkrechtem Lichteinfall für beide Druckbereiche ($p_1: 1.6 \times 10^{-8}$ mbar bzw. $p_2: 1.0 \times 10^{-7}$ mbar, $T: 85 \text{ K}$).

5.2.2. LEED-Messungen am Adsorptionssystem COS auf KCl(100)

Ergänzend zu den vorgestellten IR-spektroskopischen Messungen wurden an beiden stabilen Existenzbereichen des Adsorbates Beugungsexperimente durchgeführt. Die Präparation der Niederdruck-Adsorbatschicht erfolgte bei $T = 80 \text{ K}$ und $p = 8.5 \times 10^{-9}$ mbar bzw. 1.2×10^{-8} mbar; die integrale Zählrate um den (0,0)-Reflex (Integrationsradius = 18 % der ersten Brillouin Zone) nahm bei $E = 86 \text{ eV}$ und einer zeitlichen Auflösung von 16 s unmittelbar nach Einsetzen der Dosierung spontan ab und erreichte nach wenigen Minuten ihren Endwert (s. Abb. 5.11.). Auffällig war die unterschiedlich stark ausgeprägte Intensitätsabnahme um den (0,0)-Reflex. Während im ersten Fall bei hohen Dosierungsdrücken eine Abnahme auf ca. 15 % der Ausgangsintensität gemessen wurde, konnte bei dem geringeren Dosierungsdruck eine geringere Reduzierung der integralen Zählrate auf 20 % ermittelt werden. Möglicherweise ist dieser Effekt auf unterschiedliche Adsorbatstrukturen zurückzuführen.

Die Beugungsbilder weisen bei deutlich verringerten Zählraten neben den bereits bekannten Beugungsreflexen des Substrats sowohl für hohe als auch für niedere Dosierungsdrücke im Bereich von 80 eV - 145 eV keine zusätzlichen Spots auf. In den Abbildungen 5.12. sind für das Adsorbatsystem beispielhaft vier SPA-LEED-Aufnahmen aus dem Existenzbereich des Niederdruckadsorbates dargestellt.

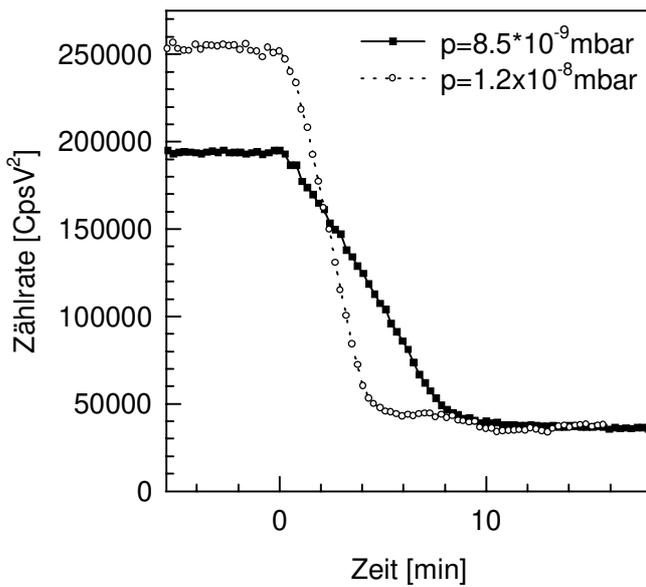


Abb. 5.11. Abnahme der integralen Intensität des (0,0)-Reflex bei Gasdosierung (Integrationsradius: 18% der ersten Brillouin-Zone). Bei einer Kristalltemperatur von 80 K und zwei unterschiedlichen COS-Partialdrücken ($p_1 = 8.5 \times 10^{-9}$ mbar \rightarrow 0.38 L/min, $p_2 = 1.2 \times 10^{-8}$ mbar \rightarrow 0.54 L pro min) führt eine Dosierung von 3 - 4 L zu einer Reduzierung der Zählrate von 250.000 bzw. 200.000 auf unter 50.000 CpsV².

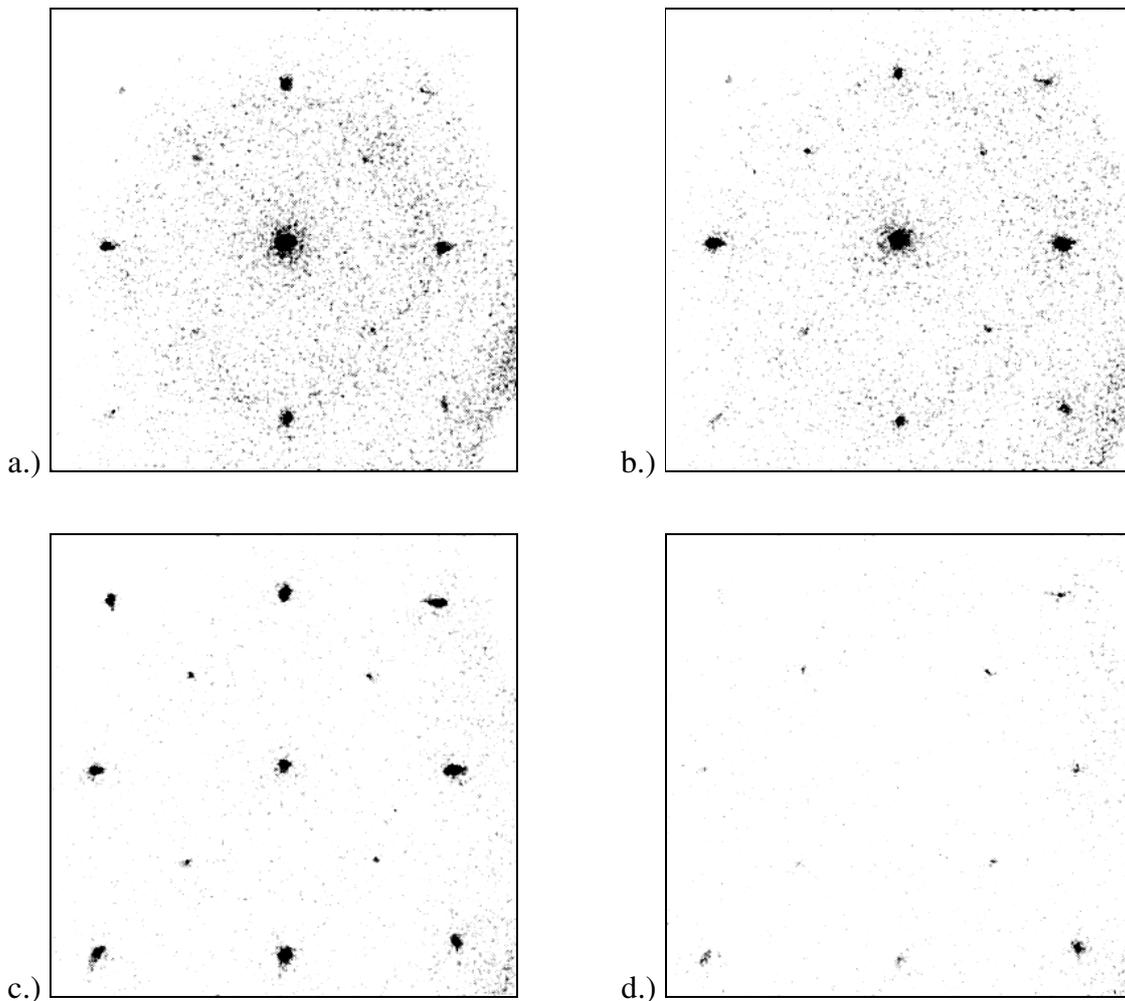


Abb. 5.12. SPA-LEED-Messungen am System COS adsorbiert auf KCl(100) bei einer Temperatur von 81 K und Elektronenenergien von 86 eV (a), 92 eV (b), 98 eV (c) und 104 eV (d) ($I = 2.25$ A, CpsHigh/Low = 250/125, 1x geglättet - vgl. Abb. 5.1.).

Eine Analyse der Abhängigkeit der Zählrate von der Beschleunigungsspannung der Elektronen weist für das Adsorptionssystem COS/KCl(100) zwei unterschiedlich ausgeprägte Maxima bei Elektronenenergien von 88 eV (31.000 Cps) und 130 eV (46.000 Cps) sowie zwei Minima bei 106 eV (1.000 Cps) bzw. 150 eV (1.000 Cps) auf. Vergleicht man diese Werte mit den für den unbelegten KCl-Kristall ermittelten Daten, so stellt man für die Maxima bei deutlich verringerten Zählraten eine leichte Verschiebung von $\Delta E = 2 - 4$ eV zu höheren Energien fest (vgl. Abb. 5.2. - Intensitäts-Spannungs-Verlauf des reinen KCl-Substrates).

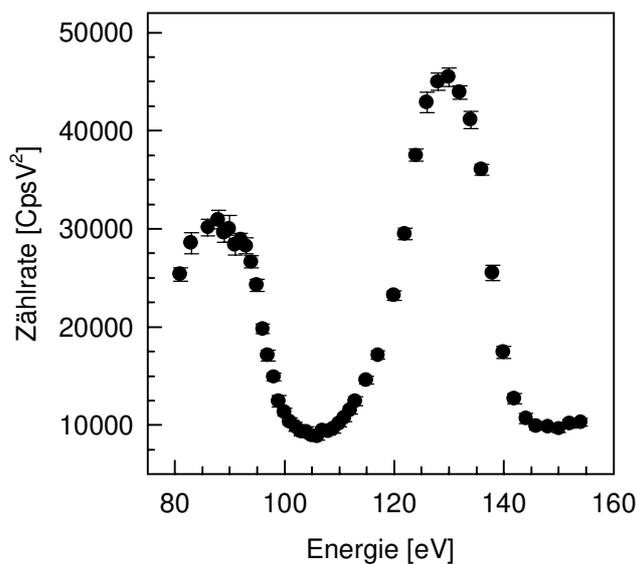


Abb. 5.13. Verlauf der integralen Intensität des (0,0)-Reflexes (Integrationsradius: 20 % der Brillouin Zone) nach der Adsorption von COS auf KCl(100) bei einer Temperatur von 80 K und einem Dosierungsdruck von 1×10^{-8} mbar. Das Intensitätsmaximum liegt im untersuchten Intervall von 80 eV - 154 eV bei einer Elektronenenergie von 130 eV (46.000 CpsV), die beiden Minima bei Elektronenenergien von 106 eV bzw. 150 eV (1.000 CpsV).

5.3. Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse

Die vorgestellten Untersuchungen zur Adsorption von COS auf KCl(100)-Spaltflächen erlauben die Einteilung des Physisorptionsverhaltens in vier Abschnitte:

i.) Druckbereich A: $p_{\text{COS}} \leq 2.8 \times 10^{-9}$ mbar, $T = 82$ K - 2-d-Gittergas + Adsorption an Defektplätzen

In diesem Druckbereich ist eine lineare Zunahme der integralen Intensität mit dem Dosierungsdruck zu beobachten. Zunächst wird im IR-Spektrum das Wachstum einer breiten Absorptionsbande bei $\nu = 2064 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Halbwertsbreite von $\Gamma \approx 25 \text{ cm}^{-1}$ und einem A_s/A_p -Verhältnis von 1.0 - 1.6 gefunden. Mit zunehmendem COS-Partialdruck werden im IR-Spektrum weitere Absorptionen, die von der zunächst detektierten überlagert sind, festgestellt. Hierbei handelt es sich um zwei Banden bei $\nu \approx 2057 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 2064 cm^{-1} , mit einer Halbwertsbreite von $\Gamma = 3 - 4 \text{ cm}^{-1}$, von denen die höherfrequente nur als Schulter der breiten Hauptabsorption zu beobachten ist, aufweisen. Für die intensivere der beiden schmalen Banden bei $\nu \approx 2057 \text{ cm}^{-1}$ wird ein stark schwankendes A_s/A_p -Verhältnis von 1.2 - 2.2 ermittelt. Aus dieser Relation ergibt sich ein Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes zur Probenoberfläche von $0^\circ \leq \vartheta \leq 20^\circ$. Die maximale integrale Gesamtabsorption in diesem Druckbereich beträgt 0.03 cm^{-1} , ein Wert, der 15 % der ermittelten Intensität bei Maximalbelegung entspricht; auf die Bande mit der Absorptionsfrequenz von $\nu = 2057 \text{ cm}^{-1}$ entfallen dabei in Abhängigkeit vom verwendeten Kristall wiederum bis zu 15 % ($A_{\text{int}} \leq 0.005 \text{ cm}^{-1}$). Reduziert man das Gasangebot, so verlieren die schmalen Banden schnell an Intensität und die breitere bleibt zurück.

Infolge des beschriebenen Verhaltens wird auf eine Adsorption an unterschiedlichen Plätzen geschlossen. Bei sehr geringen Partialdrücken adsorbiert das Molekül bevorzugt an Oberflächen-Defekt-Plätzen; dies wird durch die breite Bande angezeigt. Bei höheren Partialdrücken weisen die beiden zusätzlichen, schmalen Banden auf eine statistische Verteilung isolierter, an vergleichsweise gut definierten Plätzen adsorbierter Moleküle - ein 2-d-Gittergas - hin. Eine statistische Molekülverteilung bei einer Belegung weit unterhalb der Monolage ist z. B. von KÜHNEMUTH an dem System $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ beobachtet worden {3,6,16}. Die an diesem intensiv erforschten System erhaltenen Absorptionsbanden werden ebenfalls in einen breiten Untergrund und in eine sehr scharfe Absorptionsbande ($\Gamma \leq 0.3 \text{ cm}^{-1}$, $T = 80 \text{ K}$), die der Adsorption an Defekt-Plätzen bzw. dem 2-d-Gittergas zu ge-

ordnet werden, unterteilt. Aus dem A_s/A_p -Verhältnis ergibt sich für beide 2-d-Gittergase eine zur Substratoberfläche parallele Ausrichtung ($\vartheta \approx 0^\circ$) der Übergangsdipolmomente der adsorbierten Moleküle.

ii.) Druckbereich B: $2.8 \times 10^{-9} \text{ mbar} \leq p_{\text{COS}} \leq 1.0 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, $T = 82 \text{ K}$

Ein Überschreiten des Grenzdruckes von $2.8 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ bei $T = 82 \text{ K}$ hat eine spontane Zunahme der integralen Absorption bis hin auf einen Maximalwert zur Folge; die aufgrund des senkrechten Intensitätsanstieges vermutete Phasenumwandlung erster Ordnung ist, wie in einem Desorptionsexperiment gezeigt werden konnte, reversibel. In dem Druckbereich B bildet sich eine breite, asymmetrische Absorptionsbande aus, die durch folgende Daten charakterisiert wird: $\Gamma \approx 25 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_I = 2035 \text{ cm}^{-1}$, $A_s^{\text{int}} = 0.17 \text{ cm}^{-1}$, $A_p^{\text{int}} = 0.13 \text{ cm}^{-1}$, $A_s/A_p = 1.35$, $\vartheta \approx 15^\circ$. Eine Erhöhung des Dosierungsdrucks bis $1.0 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ bewirkt eine geringfügige Änderung der integralen Intensität bis zu den Maximalwerten $A_s^{\text{int}} = 0.20 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $A_p^{\text{int}} = 0.16 \text{ cm}^{-1}$ und weist auf eine leicht steigende Belegungsichte auf der Oberfläche bei COS-Partialdruckerhöhung hin. Aus dem Verhältnis der integralen Absorptionen ergibt sich für die höheren gegenüber den geringeren Dosierungsdrücken in diesem Bereich ein etwas steilerer Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes von $\vartheta \approx 20^\circ$. Mit LEED wird für diesen Existenzbereich nur die 1x1-Geometrie des Substrates festgestellt.

iii.) Druckbereich C: $1.0 \times 10^{-8} \text{ mbar} \leq p_{\text{COS}} \leq 1.0 \times 10^{-7} \text{ mbar}$, $T = 82 \text{ K}$

Dieser Bereich relativ hoher Dosierungsdrücke erstreckt sich bei ca. 82 K auf die Druckdekade von $1 \times 10^{-8} \text{ mbar} \leq p_{\text{COS}} \leq 1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$. Die integrale Absorption der asymmetrischen Streckschwingung nimmt in diesem Intervall bei Druckerhöhung um ca. 50 % auf $A_s^{\text{int}} \approx 0.08 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $A_p^{\text{int}} \approx 0.10 \text{ cm}^{-1}$ zu. Mit p-polarisiertem Licht kann die Bildung einer zweiten, deutlich schmalen Absorption (Bande II) mit einer Absorptionsfrequenz von $\nu_{\text{II}} = 2100.2 \text{ cm}^{-1}$ und einer Halbwertsbreite von $\Gamma \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Die mit s-polarisiertem Licht bei der Frequenz der hochfrequenten Bande detektierte Absorption, deren Intensität um den Faktor 50 geringer ausfällt, wird auf den nur 98 % betragenden Polarisationsgrad des Lichtes zurückgeführt [51]. Hieraus wird auf nahezu senkrechte Orientierung des Übergangsdipolmomentes dieser Moleküle geschlossen ($\vartheta \approx 90^\circ$), während für die restlichen weiterhin mit $20^\circ \leq \vartheta \leq 30^\circ$ eine Ausrichtung eher parallel zur Oberfläche bestimmt wird. Diese höherfrequente Bande zeigt bei zunehmendem Druck nur im Bereich von $1 - 2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ eine Frequenzabhängigkeit, während bei abnehmendem Druck innerhalb des gesamten Druckbereiches, in dem die Bande detektierbar ist, die Absorptionsfrequenz

mit dem Partialdruck variiert. Mit zunehmendem Druck steigt der Anteil der hochfrequenten Bande bei p-polarisiertem Licht an und erreicht bei einem Dosierungsdruck von $p_{\text{COS}} \approx 7.5 \times 10^{-8}$ mbar bis zu 30 % der Gesamtintensität.

iv.) Druckbereich D: $p_{\text{COS}} \geq 1 \times 10^{-7}$ mbar, $T = 82$ K - Multischichtenwachstum

Eine Druckerhöhung über 1×10^{-7} mbar bewirkt bei 82 K beginnendes Festkörperwachstum. Die Bande II bleibt auch unter dem 3-d-Kondensat bei einem Frequenzshift von ca. 3 cm^{-1} auf $\nu_{\text{II}} \approx 2103 \text{ cm}^{-1}$ eindeutig detektierbar; neben den bekannten Festkörpermoden erscheint bei $\nu = 2092.7 \text{ cm}^{-1}$ eine Bande, die der vierfachen Biegeschwingung ν_2 zugeordnet werden kann {176}.

Über die absolute Belegungsdichte der verschiedenen Druckbereiche kann infolge der variierenden integralen Intensität keine exakte Aussage getroffen werden. Die integrale Absorption der Monolage COS/NaCl(100), bei der ein Molekül pro Substrationspaar angenommen wird, liegt bei $A_{\text{int}} \approx 0.14 \text{ cm}^{-1}$. Überträgt man diesen Wert auf das Adsorptionssystem COS/KCl(100) und nimmt näherungsweise an, daß die integralen Intensitäten der auf KCl(100) unterschiedenen Existenzbereiche direkt proportional zur jeweiligen Belegungsdichte sind, so kann man unter Berücksichtigung der größeren Gitterkonstanten die Belegungsdichten für die verschiedenen Partialdrücke abschätzen. Für den Druckbereich B ergibt sich eine Belegung von 1.4 - 1.8 Molekülen pro Substrationspaar. Obwohl der Partialdruck und damit auch die Belegung an COS im Druckbereich C weiter erhöht wird, kommt es in diesem Druckintervall zu einem Rückgang der integralen Intensität. Um das beobachtete Verhalten zu erklären, kann z. B. eine Adsorption von Molekülen in einer zweiten Schicht angenommen werden; die Absorptionsbande, die auf Moleküle, deren Übergangsdipolmomente senkrecht zur Oberfläche orientiert sind zurückzuführen ist, könnte dann u. U. die Intensität der niederfrequenten Bande, die von Molekülen der unteren Schicht verursacht wird, abschwächen. Aufgrund der Intensität der höherfrequenten Bande kann die Belegung in der hypothetischen zweiten Schicht dann ca. 0.2 - 0.3 weitere Moleküle pro KCl-Ionenpaar betragen, so daß die Gesamtbelegung sich auf ca. 2 COS-Moleküle pro Oberflächen-Elementarzelle des Substrates erhöhen würde. An dieser Stelle soll jedoch noch einmal darauf hingewiesen werden, daß es sich hier nur um eine grobe Abschätzung handeln kann, weil stark vereinfachende Annahmen verwendet wurden. Auch die Hypothese eines Zwei-Schichten-Adsorbates und eine Abschirmung bedarf der weiteren experimentellen Klärung.

Im Vergleich mit der Monolage COS/NaCl(100) ist zu vermuten, daß die hier betrachteten Existenzbereiche eine insgesamt geringere Ordnung aufweisen. Eine mögliche Ursache für die relativ breiten Absorptionsbanden im IR-Spektrum könnte eine inkommensurable Adsorbatstruktur darstellen. In diesem Fall wäre die Anordnung des Adsorbates unabhängig von der Oberflächenelementarzelle des Substrates; mit dem SPA-LEED wäre unter Umständen nur die abgeschwächte (1x1)-Struktur des Substrates sichtbar.

Eine mögliche Bestätigung dieser Überlegung bietet das von HUSTEDT {17} mittels FTIR-Spektroskopie und Beugung langsamer Elektronen untersuchte System CO₂ adsorbiert auf KCl(100), das in der kommensurablen Monolage auf denselben KCl(100)-Spaltflächen eine deutlich größere Abhängigkeit der Halbwertsbreite und damit auch der maximalen Absorption von der Probengüte aufweist als das COS. Auch für dieses System wurde eine Phasenumwandlung erster Ordnung beobachtet. Neben einem 2-d-Gittergas, bei dem das Übergangsdipolmoment näherungsweise parallel zur Oberfläche orientiert ist, kann nach einer Partialdruckerhöhung ein Übergang in einen Bereich geringerer Ordnung und anschließend in eine hoch geordnete Monolage spektroskopiert werden {17,188}.

Wie sich mit der FTIR-Spektroskopie an den jeweiligen Monolagen und mit LEED-Messungen am Substrat nachweisen läßt, haben weder das COS noch das CO₂ einen destruktiven Einfluß auf die Qualität der KCl-Spaltfläche. Wird der Kristall jedoch einem hohen Wasserpartialdruck ausgesetzt, so nimmt die Güte der Oberfläche stärker ab als dies beim NaCl bekannt ist. Diese Oberflächenbeeinflussung durch Wasser wird z. Z. systematisch von WIESNER in der Arbeitsgruppe Heidelberg mittels eines Raster-Kraft-Mikroskops untersucht {90}.

6. Zur Adsorption von Alkalimetallen auf NaCl(100)

Im folgenden Kapitel werden experimentelle Untersuchungen zum Aufwuchsverhalten von Alkalimetallen auf definierten NaCl(100)-Einkristallspaltflächen vorgestellt. Außer von VENSCHOTT, die diese Systeme unter bezüglich der Präparation wenig definierten Bedingungen studierte {158}, wurden zu dieser Thematik bislang ausschließlich theoretische Arbeiten vorgestellt {196-208}. Zur Charakterisierung der Adsorption standen in der vorliegenden Arbeit ein Photoelektronenspektrometer, ein Raster-Kraft-Mikroskop und ein SPA-LEED zur Verfügung. Die Kenntnis des Adsorptionsverhaltens der Alkalimetalle, insbesondere des Natriums, ist in dieser Arbeit Grundlage für die später vorgestellten Coadsorptionsexperimente mit den Gasen CO₂ und COS (s. Kap. 7. und 8.).

6.1. XP-spektroskopische Untersuchungen an Alkalimetall/NaCl(100)-Systemen

Bei den im folgenden behandelten Experimenten war die Alkalimetallquelle (Hersteller: SAES-Getter), eingebaut in den jeweiligen Verdampferaufbauten A oder B (vgl. Kapitel 3.8.), direkt an den jeweiligen Pumpstand angebracht und mit diesem zusammen ausgeheizt worden. Dazu wurde der am Getter anliegende Strom innerhalb mehrerer Stunden auf 3.5 A erhöht ($T = 720$ K); bis ca. 2 A kommt es dabei zu einer starken, länger anhaltenden Gasentwicklung und somit zur Vorreinigung des Getters¹⁴. Zum Abschluß der Reinigung wird die Stromstärke für 30 s auf einen Wert, der über dem zur Alkalimetallfreisetzung benötigten liegt, erhöht. So wird z. B. der am Natriumgetter anliegende Strom zur Reinigung kurzfristig auf $I = 6.5$ A ($I_{\min} = 5.8$ A) gesteigert. Zwischen den einzelnen Messungen wurde der am Getter anliegende Strom nicht völlig abgeschaltet, sondern nur auf einen Wert, der ca. 3 A unter I_{\min} liegt reduziert¹⁵. Um den in einer trockenen Stickstoffatmosphäre gespaltenen Probenkristall vor Verunreinigungen durch den ausgasenden Getter zu schützen, wurde er während der Reinigung der Alkalimetallquelle auf $T = 420$ K erwärmt und in einer maxima-

¹⁴ Bei der Vorreinigung läßt sich vor allem die Abgabe der Massen 18 (H₂O) und 44 (CO₂) massenspektroskopisch nachweisen.

¹⁵ Wird der am Getter anliegende Strom abgeschaltet, so kommt es zu Verunreinigungen am erkaltenden Getter durch die Restgasatmosphäre, die bei nachfolgendem Betrieb wieder in den Rezipienten abgegeben werden.

len Entfernung zu diesem positioniert. Nach dieser Vorbehandlung des Alkalimetallträgers konnte weder eine Kontamination durch Alkalimetall an einem der verwendeten Kristalle noch eine Zunahme des Wasserpartialdrucks bei Erhöhung des anliegenden Stroms nachgewiesen werden.

Das Aufwuchsverhalten der Alkalimetalle Kalium und Cäsium auf NaCl(100) kann mittels der Photoelektronenspektroskopie über die Zunahme der K-2s- bzw. Cs-3d-Banden leicht verfolgt werden. Eine Unterscheidung zwischen den 1s-Bindungselektronen von elementarem Natrium und den Natriumionen des Kochsalzes ist dagegen aufgrund der nur geringfügig verschiedenen Bindungsenergien nicht möglich. Im Fall des Natriums kann im Prinzip die Differenzierung über die Auger-Elektronen, deren kinetische Energie sich für das metallische und das kationische Natrium um ca. 4 eV unterscheidet, erfolgen {140,157,189}. Bei Verwendung der MgK α -Anode ($E_{Lit} = 1253.6$ eV) überlagern sich in diesem Bereich jedoch die Banden der Cl-2s-, der C-1s- und Na-KLL-Photoelektronen derart, daß geringfügige Änderungen der Auger-Hauptbande kaum meßbar sind¹⁶. Wählt man die zweite zur Verfügung stehende Anregungsquelle ($E_{AlK\alpha} = 1486.6$ eV), dann erhöht sich wiederum die kinetische Energie der O-1s-Photoelektronen, die für die in Kapitel 7 und 8 behandelten Coadsorptionsexperimente zur Auswertung benötigt werden, in den Bereich der Natrium-Auger-Elektronen und erschwert quantitative Aussagen. Bindungs- und kinetische Energien der untersuchten Elemente sind in Tabelle 6.1. zusammengefaßt.

Vor jedem Experiment wurde der Kristall auf Verunreinigungen aufgrund z. B. der eventuell nicht quantitativ erfolgten Desorption des zuvor aufgebrachtten Alkalimetalls oder, nach dem Einkühlen der Probe auf 80 K, der Adsorption aus dem Restgas (H₂O, CO₂) untersucht. In Abbildung 6.1. sind einige Teilbereiche eines wie in Kapitel 3.4. beschrieben, korrigierten Photoelektronenspektrums des Substrats nach dem Ausheizen des Pumpstandes dargestellt. Neben der Natrium-1s- und den Chlor-2p-Banden erkennt man eine geringe Verunreinigung der Probe durch eine sauerstoffhaltige Verbindung ($E_{BE}^{O(1s)} = 536.3$ eV).

¹⁶ Ein Photoelektronenspektrum eines unbelegten NaCl-Kristalls, das die Problematik in diesem Bereich verdeutlicht, ist in Abbildung 3.8. dargestellt. Ein weiteres Problem stellt die beobachtete kontinuierliche Verschiebung der kinetischen Energie im Verlauf der Messung dar (s. Kap. 6.1.2. und vgl. Kap. 8.6.).

Element	Orbital	Bindungs- energie [eV]	Kinetische Energie (MgK $_{\alpha}$) [eV]	Relative Intensität	Kinetische Energie (AlK $_{\alpha}$) [eV]	Relative Intensität
Na	1s	1071.8	181.8	799	414.8	852
	KL $_{23}$ L $_{23}$			100		100
	$^1\Sigma$		989.0		989.0	
	$^1\Delta$		994.3		994.3	
	KL $_1$ L $_{23}$		954.5	33	954.5	33
	KL $_1$ L $_1$		920.0	11	920.0	11
	2s	63.3	1190.3	39	1423.3	42
Cl	L $_3$ M $_{23}$ M $_{23}$		181.0	100	181.0	100
	L $_2$ M $_{23}$ M $_{23}$		183.0	50	183.0	50
	2p $_{3/2}$	200.0	1053.6	156	1286.6	151
	2p $_{1/2}$	201.6	1052.0	80	1285.0	78
	2s	270.2	983.4	148	1216.4	169
K	2s	377.1	876.5	195	1109.5	227
	2p $_{3/2}$	293.6	960.0	267	1193.0	262
	2p $_{1/2}$	296.3	957.3	137	1190.3	135
Cs	3d $_{5/2}$	725.5	528.1	2293	761.1	2376
	3d $_{3/2}$	739.5	514.1	1580	747.1	1646
C	1s	283.8	969.8	100	1202.8	100
O	1s	532.0	721.6	285	954.6	293
S	2s	229.2	1024.4	125	1257.4	143
	2p 17	164.8	1088.8	174	1321.8	168

Tab. 6.1. Zusammenfassung der Bindungs- und der kinetischen Energien sowie der relativen Intensitäten der untersuchten Elemente für beide Anregungsquellen {137, 138, 140, 157, 190}.

¹⁷ Die Aufspaltung der Bindungsenergie zwischen dem 2p $_{3/2}$ - und dem 2p $_{1/2}$ -Photoelektron beträgt $\Delta E_{BE} \approx 1.4$ eV {165, 276, 281, 282}.

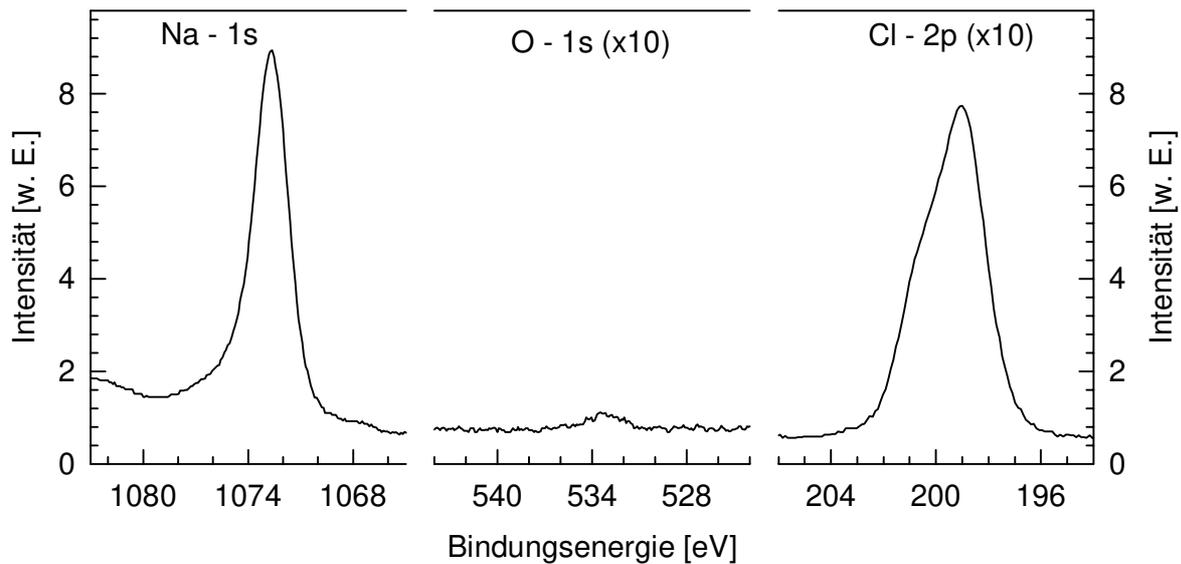


Abb. 6.1. Ausschnitte eines korrigierten NaCl-Photoelektronenspektrums nach dem Ausheizen des Pumpstandes (inklusive Getter) mit geringer Verunreinigung durch eine sauerstoffhaltige Verbindung (Quelle: MgK_{α} , p_{Basis} : 4×10^{-10} mbar, T : 120 K, UHV-Apparatur II).

6.1.1. XP-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Kalium auf NaCl(100)

In einem Temperaturintervall von 88 - 185 K¹⁸ wurde Kalium durch eine schlagartige Erhöhung der Stromstärke von 3.0 A auf 5.8 A bzw. 6.0 A auf eine 50 ± 5 mm entfernte NaCl(100)-Fläche dosiert und der Aufwuchsprozeß durch die Detektion von Photoelektronen aus dem Kalium-2s-Orbital (Anregungsquelle: MgK_{α}) verfolgt. Der Verdampfer Typ A wurde dabei sowohl mehrere Stunden kontinuierlich als auch in Intervallen von 0.5 - 15 min diskontinuierlich betrieben (vgl. Kap. 3.).

Die Intensität der aus dem 2s-Orbital des Kaliums stammenden Photoelektronen nahm, wie erwartet, mit der Betriebszeit des Getters zu. Das Maximum der asymmetrischen Bande wurde zu $E_{BE}^{K(2s)} = 376.8 \text{ eV} \pm 0.6 \text{ eV}$ bestimmt (s. Abb. 6.2. u. Tab. 6.2. - 2. Meßserie). Die

¹⁸ Für die Aufdampf-Experimente wurde die Probe eingekühlt, weil ein bei Raumtemperatur durchgeführtes Coadsorptionsexperiment mit Natrium auf einen signifikant geringeren Haftkoeffizienten hinweist.

Substratbande des Natriums spaltete sich im ersten Spektrum nach der Erhöhung des am Getter anliegenden Stromes in zwei sich überlagernde Banden bei $E_{\text{BE}}^{\text{Na}(1s)\text{-I}} = 1071.9 \text{ eV} \pm 0.5 \text{ eV}$ bzw. $E_{\text{BE}}^{\text{Na}(1s)\text{-II}} = 1070.0 \text{ eV} \pm 1.0 \text{ eV}$ auf. Mit fortlaufender Getterbetriebszeit verringerte sich der Anteil dieser Bande, die offenbar auf schwächer an den Atomkern gebundene Elektronen zurückzuführen ist. Eine Aufspaltung des asymmetrischen K-2s-Signals wurde nicht beobachtet.

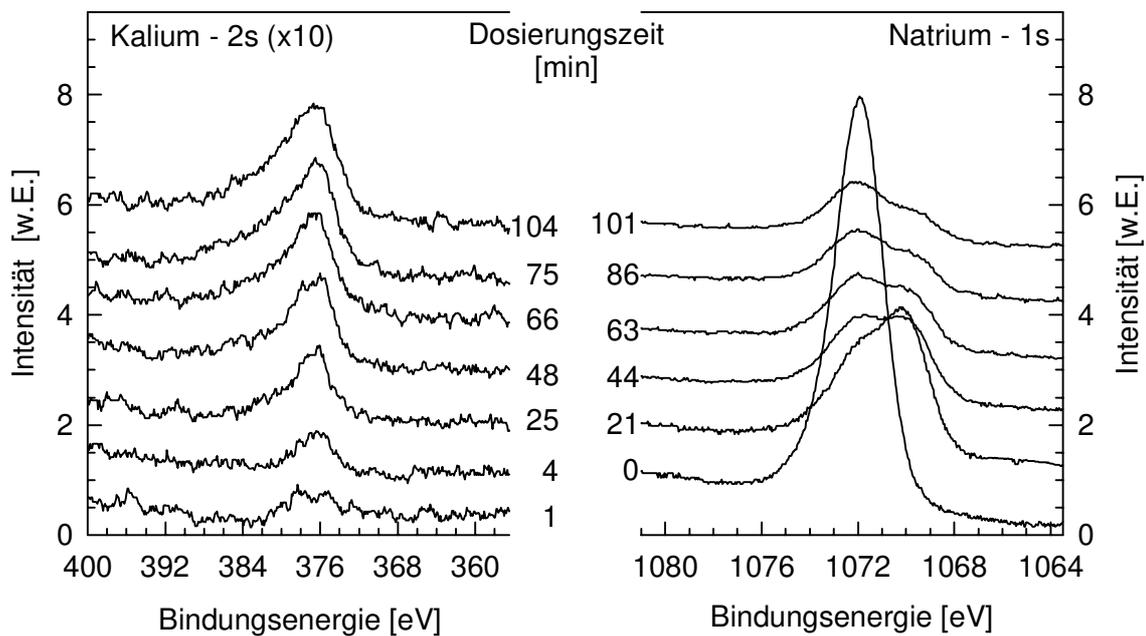


Abb. 6.2. Links: Korrigierte XP-Spektren der K-2s-Elektronen; Rechts: Aufspaltung der Na-1s-Substratbande nach der Adsorption von Kalium (T : 120 K, I : 6.0 A, Verdampfer: Typ A, 2. Meßserie, Quelle: $\text{MgK}\alpha$, p_{Basis} : 2×10^{-9} mbar, UHV-Apparatur II).

Aus der Abnahme der Natriumbande wurde in der zweiten Meßserie auf ein durchschnittliches Wachstum von 0.04 ± 0.02 Monolagen pro Minute Aufdampfzeit¹⁹ geschlossen. Die Adsorptionsrate des Kaliums reduzierte sich im Verlauf des Experimentes von anfänglichen 0.07 ML/min nach einer 100 minütigen Betriebszeit auf unter 0.03 ML/min; die maximale Belegung bei diesen Bedingungen wurde zu ca. 4 „Monolagen“ bestimmt. Die Minderung

¹⁹ Das Wachstum der Alkalimetallschicht auf dem Substrat wird unter der Annahme berechnet, daß das Kalium mit der Geometrie des Festkörpers aufwächst. Der Raumbedarf eines Atoms beträgt nach Gleichung 3.11.d $V^{\text{Atom}} = 0.11 \text{ nm}^3$.

der Absorptionsrate wurde auf die abnehmende Freisetzung an Alkalimetall durch den Getter zurückgeführt (\sqrt{t} -Gesetz - vgl. Kap. 3.8.). Eine Temperaturerhöhung der Probe auf $380 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$ bewirkte eine Reduzierung der Kaliumbande um bis zu 90 %. Eine Beeinflussung der Aufdampfrate durch auf der Oberfläche zurückbleibendes Kalium bzw. durch Kaliumverbindungen konnte nicht festgestellt werden.

Eine Auftrennung der aus dem Substrat stammenden Photoelektronen war bei einem diskontinuierlichen Verdampferbetrieb (3. - 5. Meßserie) nicht zu beobachten (s. Abb. 6.3.). Die Bindungsenergie des Natriums war mit $E_{\text{BE}}^{\text{Na}(1s)} = 1071.4 \text{ eV} \pm 0.4 \text{ eV}$ nur leicht gegenüber dem Literaturwert der Natriumionen des Kochsalzkristalls verschoben. Bei relativ kurzen Getter-Betriebszeiten von $t_{\text{Intervall}} \leq 10 \text{ min}$ bleibt die Freisetzung an Alkalimetall nach Herstellerangaben in Näherung konstant [170]. Bei diskontinuierlichem Getterbetrieb wurde eine Adsorptionsrate des Kaliums von $0.07 \pm 0.01 \text{ ML pro min}$ berechnet (vgl. Tab. 6.2. - 4. Meßserie).

Trotz diskontinuierlicher Betriebsweise des Getters nahm die Aufdampfrate bei längeren Dosierungszeiten ebenfalls ab. Dieser Effekt wurde im Falle der letzten Versuchsserie auf eine fast vollständige Leerung des Getters, nach einer Gesamtbetriebszeit bestehend aus kontinuierlichen und diskontinuierlichen Einsatz von $t \approx 10 \text{ h}$, zurückgeführt

Die Intensitätsänderungen des Na-1s- und des K-2s-Signals bei diskontinuierlicher Betriebsweise des Verdampfers sind in der Abbildung 6.3. und 6.4. wiedergegeben.

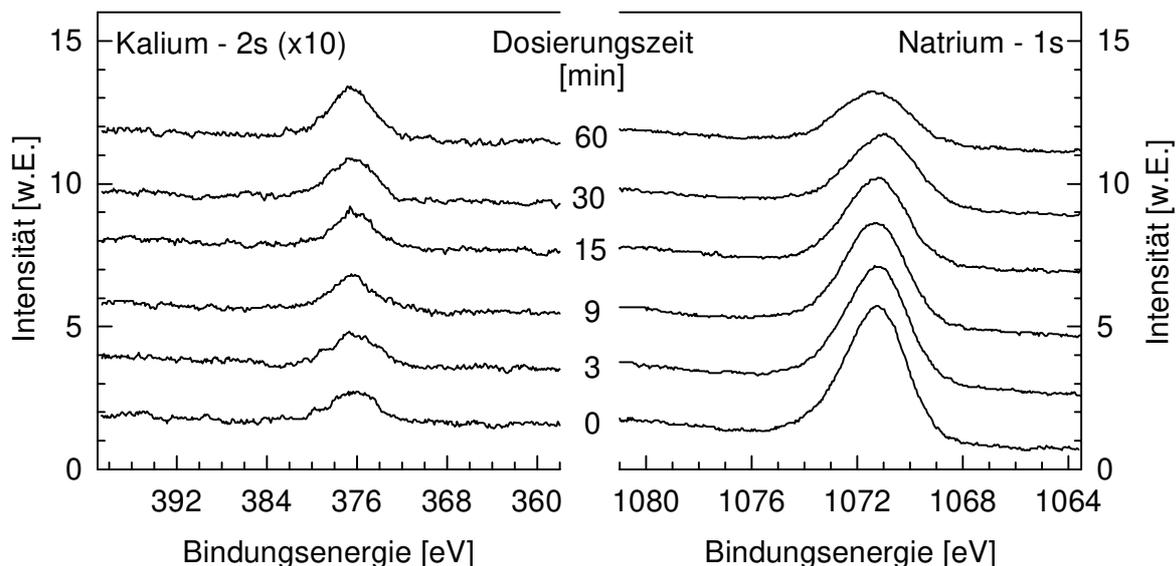


Abb. 6.3. Korrigierte XP-Spektren von Adsorbat und Substrat bei diskontinuierlichem Getterbetrieb mit Kristallvorbelegung durch Kaliumverbindungen bzw. -reste ($T: 120 \text{ K}$, $I: 6.0 \text{ A}$, Verdampfer: Typ A, 4. Serie, Quelle: $\text{MgK}\alpha$, $p_{\text{Basis}} = 2 \times 10^{-9} \text{ mbar}$).

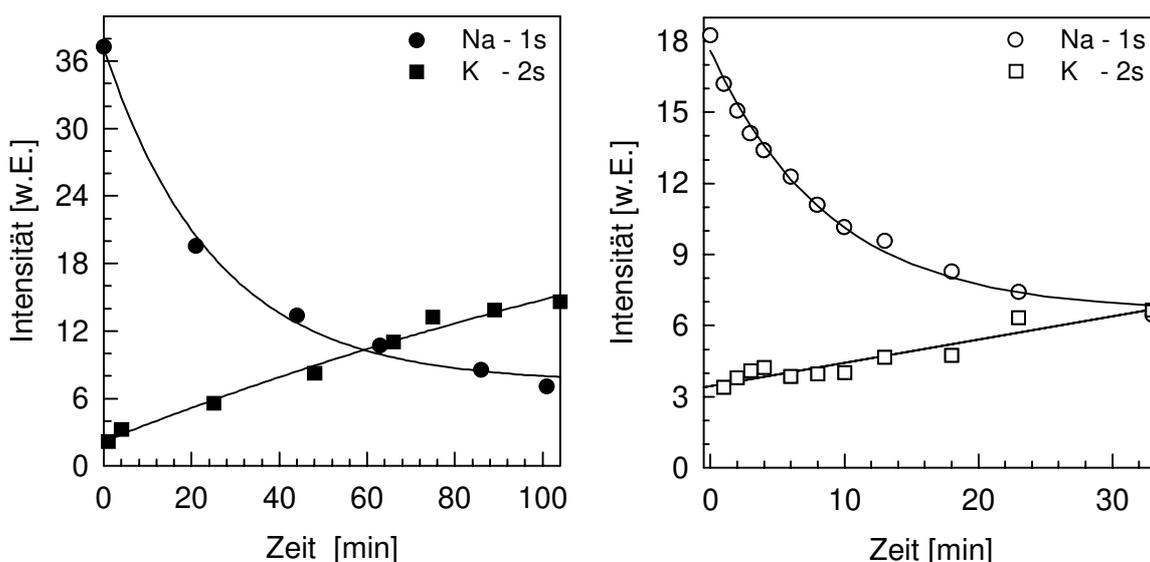


Abb. 6.4. Entwicklung der integralen Intensitäten von Na-1s- und K-2s-Banden bei kontinuierlichem (links, 2. Serie) bzw. diskontinuierlichem (rechts, 4. Meßserie) Einsatz des Alkalimetallverdampfers. Der exponentielle Rückgang der Substrat- und die zunehmende Kaliumintensität sind in Anlehnung an die in Kapitel 3.4. aufgeführten Gleichungen angepaßt worden (T : 120 K, I : 6 A, Verdampfer: Typ A, Quelle: MgK_{α}).

Aus den hier dargestellten Versuchsreihen wurde für die beiden unterschiedlichen Betriebsarten des Alkalimetall-Getters eine deutlich differierende Aufdampfrate bestimmt (s. Tab. 6.2.). Eine im Rahmen der Meßgenauigkeit konstante Aufdampfrate kann offenbar durch den Betrieb des Getters in kurzen Intervallen erreicht werden. Die Bestimmung der Wachstumsrate erfolgt über die in Kapitel 3 diskutierte Abnahme der Natrium-1s-Photoelektronen infolge des Aufwachsens einer Adsorbatschicht. Innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls von 88 K bis 185 K war keine signifikante Änderung des Adsorptionsverhaltens in Abhängigkeit von der Probenoberfläche feststellbar.

Serie	Stromstärke [A]	Betriebsart	t Intervalle [min]	Σt Intervalle [min]	Gesamtdicke [Schichten]	\varnothing Wachstumsrate [Schichten/min]
1.	5.8	kont.	-	203	3.1	0.02
2.	6.0	kont.	-	101	3.8	0.04
3.	6.0	diskont.	0.5-15	36	2.1	0.06
4.	6.0	diskont.	1-10	33	2.4	0.07
5.	6.0	diskont.	3-10	60	2.5	0.04

Tab. 6.2. Zusammenfassung der Aufdampfrate von elementarem Kalium auf NaCl(100) bei beiden Betriebsarten (Verdampfer Typ A, $120 \text{ K} \leq T \leq 170 \text{ K}$, Abstand vom Getter zur Probenoberfläche: $50 \pm 5 \text{ mm}$).

6.1.2. XP-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Cäsium auf NaCl(100)

Die Experimente zur Adsorption von elementarem Cäsium auf NaCl(100) fanden in einem Temperaturintervall von 120 K - 170 K statt; die am Getter anliegende Stromstärke betrug ca. 5.0 A und der Getter wurde in einer Entfernung von $50 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ zur Probe positioniert. Infolge der hohen relativen Intensität konnte das Signal der Cs-3d-Photoelektronen auch bei geringen Alkalimetallkonzentrationen gut verfolgt werden (vgl. Tab. 6.1.). Um eine möglichst konstante Rate an Alkalimetall freizusetzen, wurde der Verdampfer Typ A in Intervallen von jeweils einer halben bis zu zehn Minuten betrieben. Dabei wurde die Stromstärke von einem für die Alkalimetallabgabe nicht ausreichenden Wert (Cs: 3 A) schlagartig über die minimale Stromstärke ($I_{\min} = 4.8 \text{ A} \pm 0.3 \text{ A} \approx 900 \text{ K}$) hinaus erhöht.

Die in Abbildung 6.5. dargestellten XP-Spektren weisen nach einem 30 Sekunden dauernden Dosierungsintervall bei $I = 5.5 \text{ A}$ im Bereich der Cs-3d-Photoelektronen zwei Banden auf, die mit jeder weiteren Dosierung an Intensität gewinnen (s. Abb. 6.6.). Die beiden Intensitätsmaxima wurden zu $E_{\text{BE}}^{\text{Cs}(3d_{5/2})} = 727.4 \text{ eV}$ bzw. $E_{\text{BE}}^{\text{Cs}(3d_{3/2})} = 741.6 \text{ eV}$, die Halbwertsbreite zu $\Gamma = 3.1 \text{ eV}$ und die Aufspaltung der beiden Banden zu $\Delta E_{\text{BE}} = 13.9 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ ($\Delta E_{\text{BE}}^{\text{Lit}} = 14.0 \text{ eV}$) bestimmt. Während der über fünf Stunden anhaltenden Bestrahlung des Kristalls durch die Röntgenquelle verschieben sich alle detektierten XP-Banden bei gleichbleibender Halbwertsbreite um ca. 2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Dieser experimentelle Befund schließt den infolge der geringeren Elektronegativität des Cäsiums erwarteten Elektronenübertrag des Cs-Valenzelektrons auf die benachbarten Natriumionen als verantwortlichen Schritt für die Frequenzverschiebung aus²⁰; im Falle eines partiellen Elektronenübertrags vom Adsorbat auf das Substrat wären die 3-d-Elektronen des Cäsiumkations stärker an den Atomkern gebunden und würden eine höhere Bindungsenergie aufweisen.

Die in Abbildung 6.6. dargestellte Auftragung der Intensitätsveränderungen gegen die Dosierungszeit veranschaulicht den exponentiellen Rückgang der Zählrate der aus dem Substrat stammenden Photoelektronen und die in guter Näherung lineare Zunahme der aus den Cs-3d-Orbitalen emittierten Elektronen. Aus der Abnahme der Natrium-1s-Bande wurde bei einem Getterstrom von $I = 5.5 \text{ A}$ und einer Entfernung von $r = 50 \pm 5 \text{ mm}$ ein Wachstum von $0.21 \pm 0.05 \text{ ML/min}$ Aufdampfzeit berechnet (s. Tab. 6.3.). Führt man die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit über die Intensitätsabnahme der Chlor-2p-Signale durch, so ergibt sich in guter Übereinstimmung ein Wert von $0.15 \pm 0.07 \text{ ML/min}$.

²⁰ Wie in Kapitel 8 gezeigt wird, ist die Verschiebung der Bindungsenergie auch ohne Alkalimetallexposition nach mehrstündiger Bestrahlung mit der $\text{MgK}\alpha$ -Röntgenquelle zu beobachten. Desweiteren wurde von BACKHAUS an einer unbedeckten NaCl(100)-Oberfläche qualitativ der selbe Effekt beobachtet {222}.

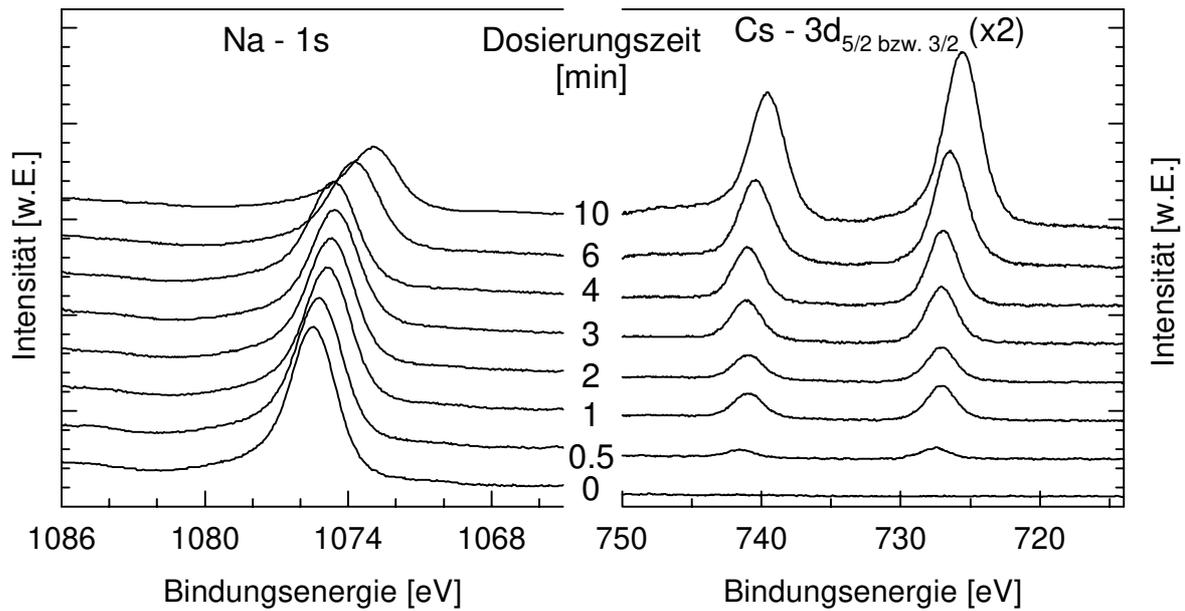


Abb. 6.5. Darstellung der korrigierten XPS-Spektren von Substrat und Adsorbat bei diskontinuierlichem Getterbetrieb. Die maximale Belegung wird zu $\Theta_{max} = 2-3$ Cäsium-„Schichten“ berechnet ($T: 140\text{ K}$, $I: 5.5\text{ A}$, Abstand zur Probe: $50 \pm 5\text{ mm}$, Verdampfer Typ A, MgK α -Quelle, $p_{Basis}: 3 \times 10^{-10}\text{ mbar}$, 1. Meßserie, UHV-Apparatur II).

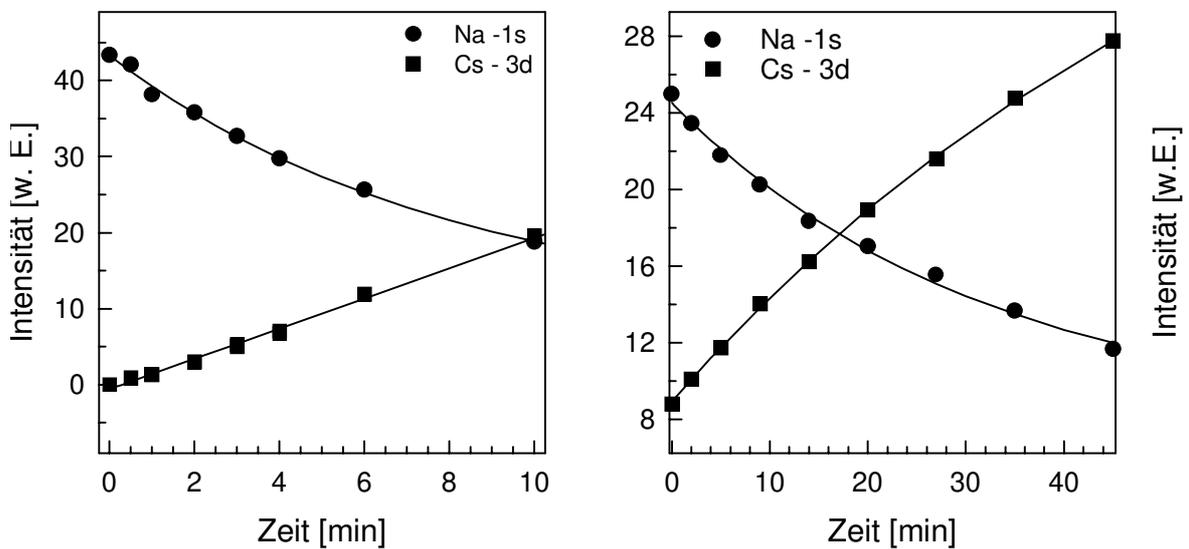


Abb. 6.6. Links (1. Serie): Auftragung der Intensitätsverläufe von Substrat- und Adsorbatbanden (Natrium bzw. Cäsium) gegen die Betriebszeit des Getters ($0.5\text{ min} \leq t_{Intervall} \leq 4\text{ min}$, $T: 150\text{ K}$, $I: 5.5\text{ A}$) und der entsprechenden Anpassungen ($I_{Na} = a + b \cdot e^{-(c \cdot t)}$ und $I_{Cs} = d \cdot t$ bzw. $d + e \cdot (1 - e^{-ft})$ vgl. Gleichung 3.11.); Rechts (5. Serie): Auftragung der Intensitätsverläufe eines Kristalls mit Restbelegung durch Cäsium-Verbindungen für längere Getterbetriebszeiten ($2\text{ min} \leq t_{Intervall} \leq 10\text{ min}$, $I: 5\text{ A}$, $T: 150\text{ K}$).

Allgemein kann für den diskontinuierlichen Getterbetrieb näherungsweise eine lineare Zunahme der integralen Intensitäten des Alkalimetalls und ein exponentieller Rückgang der Substratintensitäten mit der Betriebszeit festgestellt werden. Die in der fünften Meßserie (vgl. Abb. 6.6., rechts) beobachtete leichte Abweichung von der linearen Zunahme der integralen Intensität der Cs-3d-Adsorbatbanden bei längerer Getterbetriebszeit kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden:

- i.) Die \sqrt{t} -Abhängigkeit der Alkalimetall-Freisetzung wirkt sich bei „längeren“ Intervallen von $t_{\text{Intervall}} \leq 4 \text{ min}$ stärker aus.
- ii.) Die Quelle ist nach ca. 30 Intervallen ($0.5 \text{ min} \leq t_{\text{Intervall}} \leq 4 \text{ min}$) bei Stromstärken von $5.0 \text{ A} \leq I \leq 5.5 \text{ A}$ erschöpft. Nach Herstellerangaben besitzt der verwendete Getter einen Vorrat an Alkalimetall, der z. B. für sieben Aufdampfzyklen²¹ bis zu einer maximalen Stromstärke von $I = 6.5 \text{ A}$ ausreichend ist (vgl. Kap. 3.).
- iii.) Sind mehrere Schichten des Alkalimetalls übereinander angeordnet, so kommt es zu Abschwächungseffekten. Beispielsweise werden die Photoelektronen der ersten durch eine zweite Cäsiumschicht um ca. 20 % abgeschwächt. Ein Effekt, der bei der ersten Meßserie mit einem vergleichbaren Bedeckungsgrad jedoch nicht beobachtet worden ist.

Aus den hier vorgestellten Versuchsreihen konnte bei identischen Adsorptionsbedingungen eine im Rahmen der Meßgenauigkeit konstante Wachstumsgeschwindigkeit ermittelt werden (s. Tab. 6.3.). Die Abnahme der Aufdampftrate in den letzten beiden Versuchsserien wird auf die Erschöpfung des Getters zurückgeführt. Innerhalb des betrachteten Intervalls der Proben temperatur von $120 \text{ K} \leq T \leq 170 \text{ K}$ wurde keine signifikante Änderung im Adsorptionsverhalten festgestellt.

²¹ Die vom Hersteller spezifizierte Menge an Alkalimetall bezieht sich auf eine kontinuierliche Erhöhung der am Getter anliegenden Stromstärke um 0.1 A pro Minute bis zur angegebenen Stromstärke.

Serie	Stromstärke [A]	t _{Intervalle} [min]	Σ t [min]	Gesamtdicke [Schichten]	Ø Wachstumsrate ^a [Schichten/min]	Ø Wachstumsrate ^b [Schichten/min]
1.	5.5	0.5-4	10	2.1	0.21	0.17
2.	5.0	0.5-3	8	1.7	0.21	0.16
3.	5.5	0.5-2	12	2.5	0.21	n. b.
4.	5.5	3	12	1.9	0.16	n. b.
5.	5.5	2-10	45	1.9	0.04	n. b.

Tab. 6.3. Zusammenfassung der Aufdampfrate von elementarem Cäsium auf NaCl(100) bei diskontinuierlichem Betrieb (^{a/b} Ermittlung der durchschnittlichen Wachstumsge-
schwindigkeit aus der Abnahme der Na-1s- bzw. Cl-2p-Photoelektronen, Verdampfer Typ
A, T: 120 - 170 K, Abstand vom Getter zur Probenoberfläche: 50 ± 5 mm).

Der Probenkristall konnte durch Erwärmung auf 380 - 450 K nicht vollständig von dem Alkalimetall bzw. seinen Reaktionsprodukten mit dem Restgas ($p_{\text{Basis}} = 3 \times 10^{-10}$ mbar) gereinigt werden. Nach der Temperaturerhöhung wurde eine Intensitätsminderung der Cs-Banden im Röntgenspektrum um bis zu 95 % gemessen.

Aus der Tatsache, daß der überwiegende Teil beider untersuchter Alkalimetalle (Kalium und Cäsium) bei geringer Temperaturerhöhung vom Substrat entfernt werden konnte und nur ein geringer Teil auf der Oberfläche zurück blieb, wird auf unterschiedlich starke Bindungen einzelner Metallatome oder Metallatom-Agglomerate an das Substrat geschlossen. Ein merklicher Einfluß auf die Adsorptionsgeschwindigkeit ist weder durch eine Vorbelegung des Kristalls mit Alkalimetall noch im Falle des Cäsiums durch eine Herabsetzung des Stroms von 5.5 A auf 5.0 A beim diskontinuierlichen Betrieb des Getters festzustellen. Das die hier aufgeführte Reduzierung des Betriebsstromes scheinbar keinen Einfluß auf die Adsorptionsrate hat ist möglicherweise mit differierenden kinetischen Energien²² der auftretenden Alkalimetallatome und hieraus resultierenden, unterschiedlichen Haftkoeffizienten zu erklären.

²² Die Temperatur des Getters beträgt bei I = 5.0 A ca. 900 K und bei I = 5.5 A ca. 960 K.

Aus den vorgestellten Intensitätsverläufen kann eine Abschätzung des vorliegenden Wachstumsmechanismus getroffen werden (s. Abb. 6.7.). Die grundlegenden Modelle unterscheiden a.) das Wachstum 3-dimensionaler-Kristallite auf der Oberfläche (Volmer-Weber), b.) die Bildung einer geschlossenen Monoschicht und anschließendes Wachstum 3-dimensionaler-Kristalle (Stranski-Krastanov) und c.) die Bildung jeweils geschlossener Schichten (Frank-van der Merve) {221}. Eine Unterscheidung dieser drei Modelle kann, bei entsprechend variierenden Wachstumsgeschwindigkeiten, über die Änderung der Intensitätsab- bzw. zunahmen im Photoelektronenspektrum erfolgen. Allgemein wird nach der Ausbildung einer geschlossenen Schicht eine Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit erwartet. Da dies in den vorliegenden Fällen nicht beobachtet worden ist, scheint ein Volmer-Weber-Wachstum zumindest möglich.

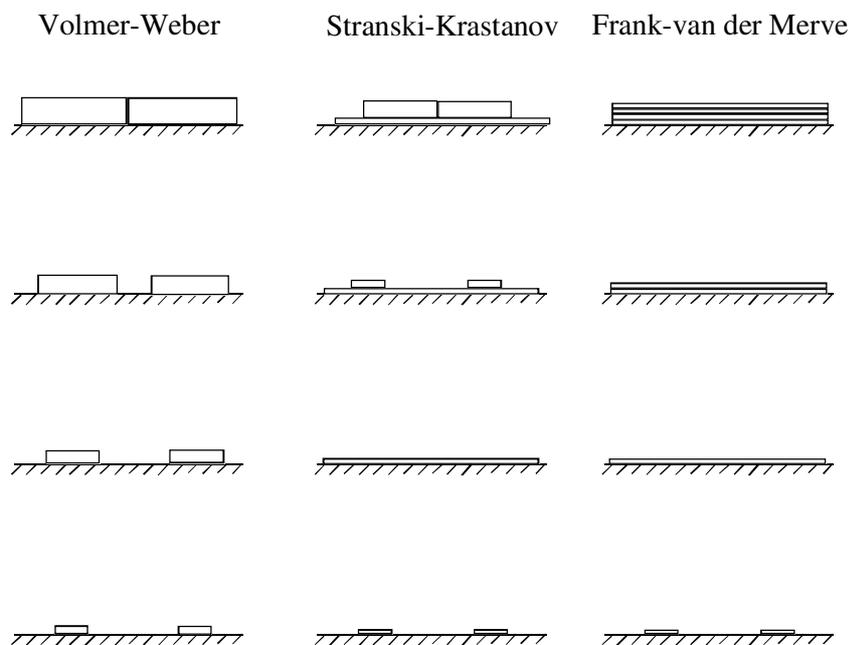


Abb. 6.7. Schematische Darstellung verschiedener Wachstumsmechanismen: a.) Volmer-Weber (VW), b.) Stranski-Krastanov (SK) und c.) Frank-van der Merve (FM). Weitere Erklärung siehe Text.

6.2. Zur Adsorption von Natrium auf NaCl(100)

Die in diesem Kapitel dargestellten AFM-Aufnahmen wurden mit einem Raster-Kraft-Mikroskop (OMICRON AFM-LF1, Apparatur III) im UHV bei Raumtemperatur aufgenommen. Sie geben Aufschluß über die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats, über das Adsorptionsverhalten von Natrium auf NaCl(100) und über den Einfluß, den eine Kristallerwärmung auf die alkalimetallbedampfte Probenoberfläche ausübt.

6.2.1. AFM-Untersuchungen am System Na/NaCl(100)

In der verwendeten UHV-Apparatur konnten die in einer trockenen Stickstoffatmosphäre präparierten, ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großen Spaltflächen innerhalb des Rezipienten durch den Wobble-Stick (vgl. Abb. 3.15.) von der Manipulations-Teilkammer in das Mikroskop transferiert werden. In der Teilkammer wurden neben den Aufdampf-Experimenten auch die notwendigen Temperaturmanipulationen ($90 \text{ K} \leq T \leq 520 \text{ K}$) durchgeführt. Konstruktionsbedingt läßt sich die Adsorption und Desorption des Alkalimetalls nicht in situ im AFM messen; hierzu ist es notwendig, den Probenkristall aus dem Mikroskop zu entfernen und an dem Manipulator zu arretieren. Nach einem Transport der Probe aus dem Mikroskop heraus ist es nicht möglich, mit dem Meßkopf exakt dieselbe Oberflächenposition anzufahren.

Der Druck im Rezipienten nahm während eines Aufdampfzyklus mit dem Verdampfer Typ A von 4×10^{-10} mbar auf ca. 4×10^{-9} mbar zu; eine Temperaturerhöhung an der auf ca. 100 K abgekühlten Probe durch Wärmeabstrahlung des in einer Entfernung von $r = 102 \pm 5$ mm positionierten Verdampfers wurde nicht registriert. Nachdem der Kristall innerhalb von 2 h nach der Alkalimetalldeposition mittels einer Wolfram-Widerstands-Heizung auf Raumtemperatur erwärmt worden war, konnte er mit Hilfe des Wobble-Sticks ins Mikroskop transferiert und dort untersucht werden.

Soweit nicht anders angegeben, sind die in dieser Arbeit vorgestellten Raster-Kraft-Aufnahmen im Kraftmodus aufgenommen worden (Kraftmodus - F_N , Darstellung in Nano-Newton). In der Regel wurden die Oberflächen von rechts nach links von der Meßspitze abgerastert, positive Steigungen werden durch helle Punkte und negative Steigungen durch dunkle dargestellt²³. In Abbildung 6.8. ist eine typische NaCl(100)-Spaltfläche dargestellt. Neben Stufen mit einer Höhe von einer halben bzw. einer ganzen Substratgitterkonstanten

²³ Zum Einfluß der Scanrichtung auf das Erscheinungsbild einer Raster-Kraft-Aufnahme s. Abb. A6.

sind, durch den Spaltungsprozeß erzeugte keilförmige Strukturen auf der Oberfläche zu erkennen. Die Morphologie der Substratoberfläche wurde durch mehrmaliges Scannen bei einer Auflagekraft der Meßspitze von $F_N \approx 1$ nN nicht verändert.

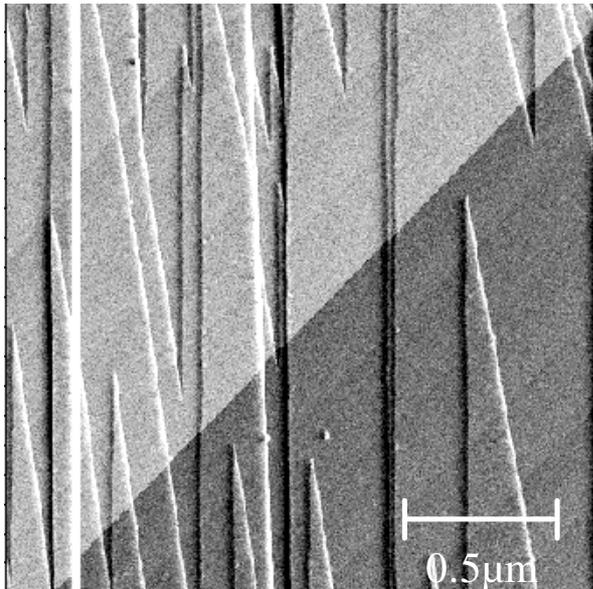


Abb. 6.8. In einer trockenen Stickstoffatmosphäre erzeugte NaCl(100)-Spaltfläche nach siebentägigem Ausheizen bei $T = 130$ °C mit Stufenhöhen von einer halben bzw. einer Gitterkonstanten und Terrassenbreiten von einigen hundert Nanometern Ausdehnung (400×400 Punkte, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, laterale Auflösung 5 nm pro Punkt, Kraftmodus).

Nach dem ersten Bedampfungszyklus mit dem Verdampfer Typ A (I_{max} : 5.7 A) und der anschließenden Erwärmung auf Raumtemperatur waren auf der Oberfläche sowohl „kleine“ Cluster mit einer Grundfläche von wenigen 100 nm^2 und einer Höhe von wenigen Nanometern als auch „große“ Cluster mit einer Grundfläche von einigen 10.000 nm^2 und einer Höhe von einigen 100 nm zu beobachten (s. Abb. 6.9. bis 6.11.). Die Grundform der Cluster variiert von rund bis ellipsenförmig. Die teilweise aufgetretene Streckung der Agglomerate parallel zur Scanrichtung kann u. U. auf den Einfluß des Meßkopfes zurückführbar sein (vgl. die in Abb. 6.12. dargestellte Wechselwirkung des Cantilevers mit einer natriumbedeckten Probenoberfläche). Während die kleinen Cluster durch den Cantilever bewegt wurden, waren bei den großen auch nach mehrmaligen Scannen keine Veränderungen in Form und Position offensichtlich; ein Einfluß durch die Meßspitze auf die Cluster darf jedoch auch hier nicht vernachlässigt werden. Unter der Annahme, daß es sich bei den Clustern um elementares Natrium handelt, wurde die Anzahl der Natriumatome aus den Abmessungen der Cluster zu $n \leq 1 \times 10^{10}$ abgeschätzt. Die großen Natriumakkumulationen verminderten die Höhengauflösung derart, daß Unebenheiten im Substrat, die in der Größenordnung einer Gitterkonstanten lagen, nicht mehr aufgelöst werden konnten.

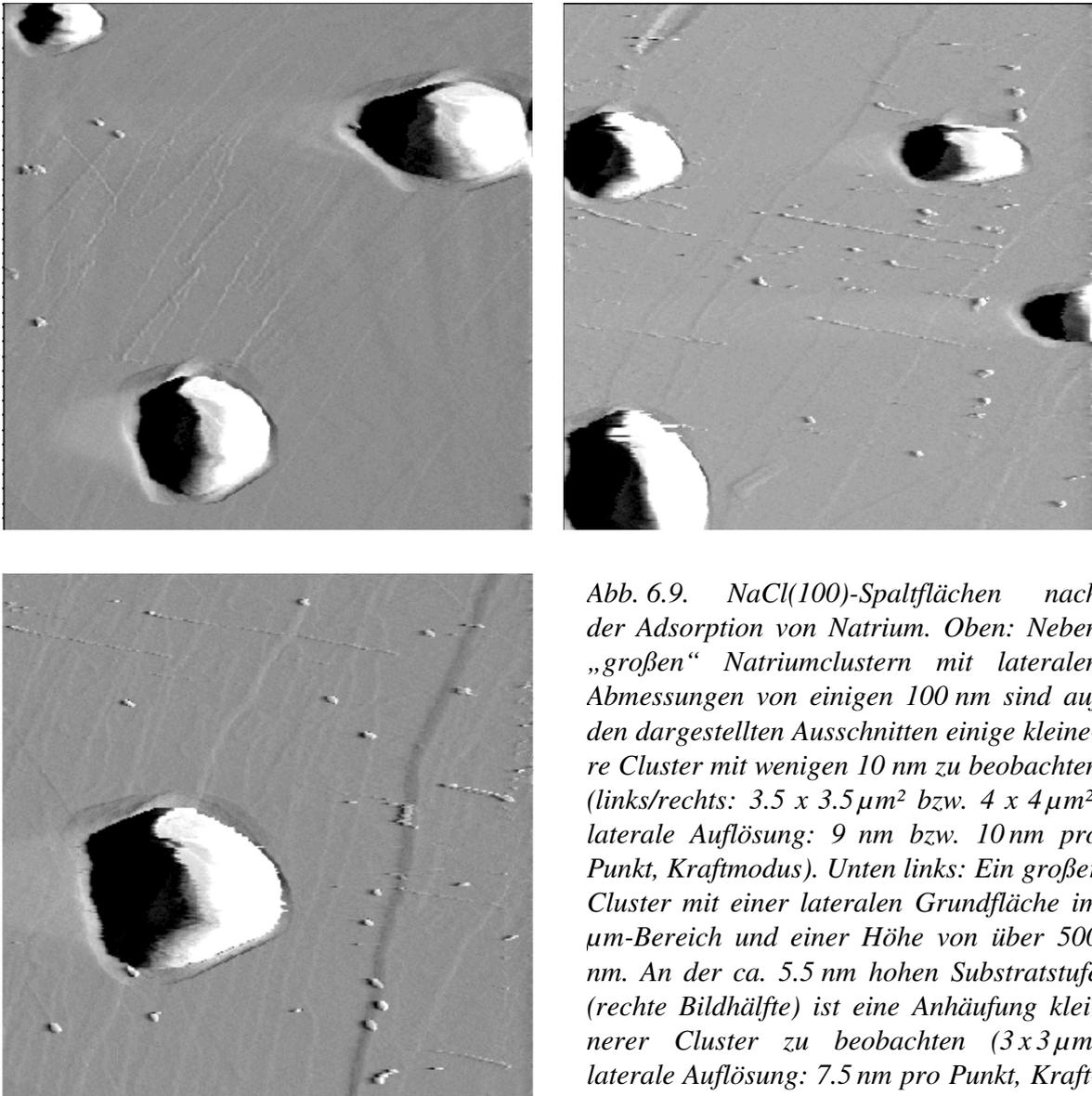


Abb. 6.9. NaCl(100)-Spaltflächen nach der Adsorption von Natrium. Oben: Neben „großen“ Natriumclustern mit lateralen Abmessungen von einigen 100 nm sind auf den dargestellten Ausschnitten einige kleinere Cluster mit wenigen 10 nm zu beobachten (links/rechts: $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$ bzw. $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, laterale Auflösung: 9 nm bzw. 10 nm pro Punkt, Kraftmodus). Unten links: Ein großer Cluster mit einer lateralen Grundfläche im μm -Bereich und einer Höhe von über 500 nm. An der ca. 5.5 nm hohen Substratstufe (rechte Bildhälfte) ist eine Anhäufung kleinerer Cluster zu beobachten ($3 \times 3 \mu\text{m}$, laterale Auflösung: 7.5 nm pro Punkt, Kraftmodus).

Auf den in Abbildung 6.10. dargestellten Oberflächenausschnitten sind neben einer ca. 3 nm hohen Substratstufe ausschließlich kleine Cluster mit einer Höhe von ca. 10 nm (≈ 20 Natrium-Gitterkonstanten) im Kraft- und auch im Höhenmodus zu erkennen. Im Höhenmodus wurde eine konstante Auflagekraft des Cantilevers von 0.2 nN vorgegeben und die Probe durch Piezokristall-Steuerung in die hierzu notwendige Position gefahren; aus der Auslenkung der Piezokristalle ergab sich dann direkt das Höhenprofil der Probenoberfläche.

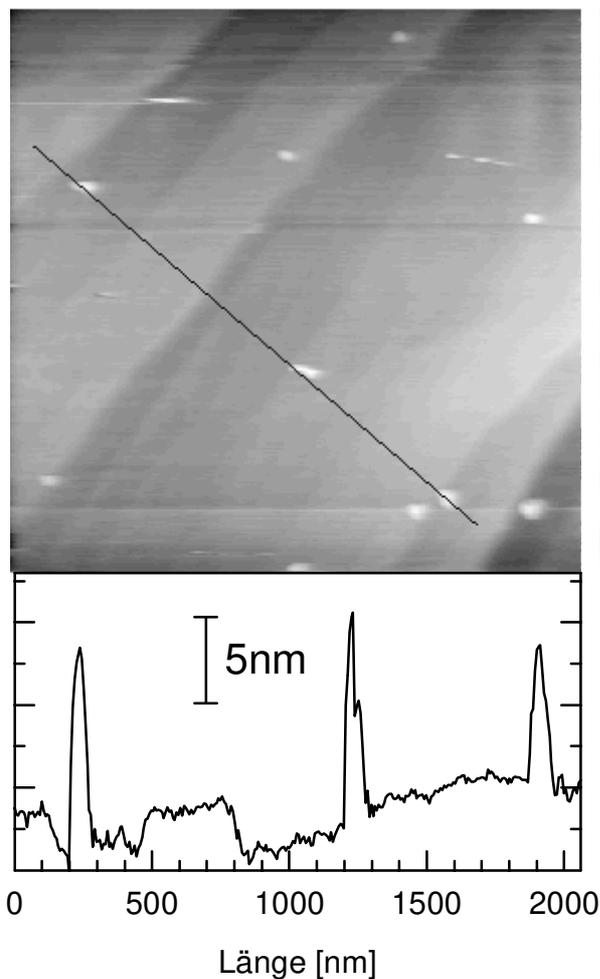


Abb. 6.10. Darstellung kleinerer Alkalimetallcluster auf NaCl(100): Oben links: Oberflächenscan im Höhenmodus, oben rechts: Kraftmodus des selben Ausschnittes, Links: 2-d-Höhenscan entlang der markierten Geraden ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$, laterale Auflösung: 5 nm pro Punkt).

Auf zehn untersuchten Oberflächenausschnitten mit einer Gesamtfläche von ca. $95 \mu\text{m}^2$ wurde nach dem Aufdampfen insgesamt 65 Cluster detektiert und vermessen. Bei einer lateralen Punktdichte von 5 - 10 nm und einem Krümmungsradius der Cantileverspitze von $r \geq 10 \text{ nm}$ {90} wurden Objekte mit lateralen Ausdehnungen im Bereich 15 nm bis 1000 nm (ca. 3 - 100 Punkte) beobachtet; die maximale Clusterhöhe betrug über 500 nm. Die Verteilung der Clustergrößen ist in der Abbildung 6.11. dargestellt und bestätigt die Aussage, daß ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Agglomerate leicht parallele zur Scanrichtung gestreckt vorlag. Während senkrecht zur Scanrichtung (\equiv Breite) die meisten Cluster eine Ausdehnung von unter 100 nm aufweisen, wurde für die zur Scanrichtung parallel Abmessung (\equiv Länge) keine Häufung in diesem Bereich festgestellt. Die absolute Höhe der Cluster variiert über zwei Größenordnungen, wobei die Hälfte eine Höhe von unter 50 nm aufwies.

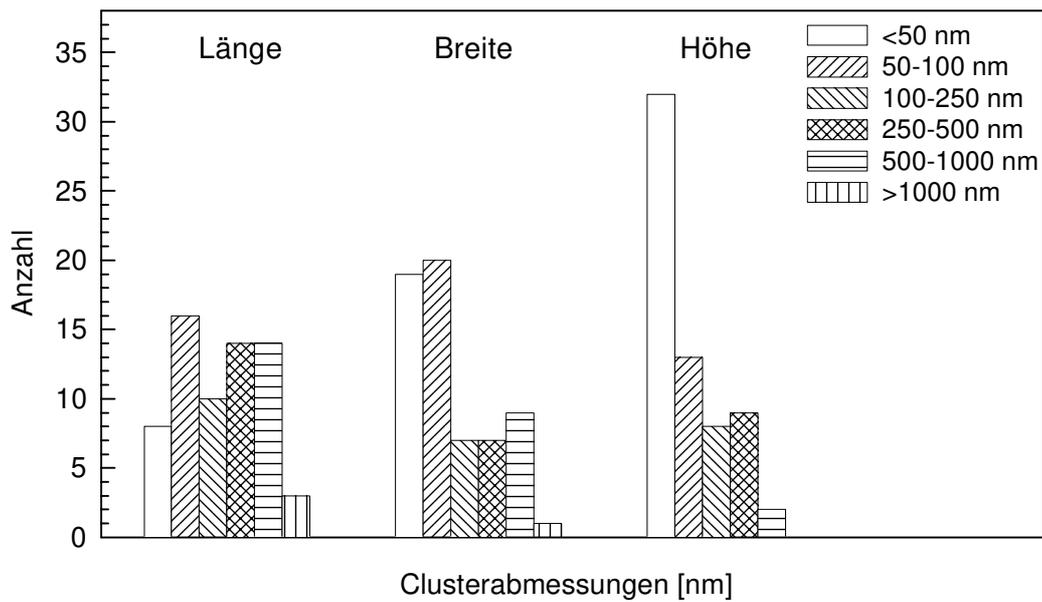


Abb. 6.11. Verteilung der auf der NaCl(100)-Oberfläche vermessenen Natriumcluster; die lateralen Abmessungen Länge und Breite sind parallel bzw. senkrecht zur Scanrichtung definiert.

Die mit Natrium bedeckten Oberflächen besitzen eine deutlich höhere attraktive Wechselwirkung mit dem Meßkopf des Raster-Kraft-Mikroskops als die reinen NaCl(100)-Flächen. Dieses Verhalten läßt sich durch die sogenannte Kraft-Kurve gut verdeutlichen (s. Abb. 6.12.). Hierzu wurde der Kristall durch Piezo-Steuerung an den Cantilever angenähert (A)

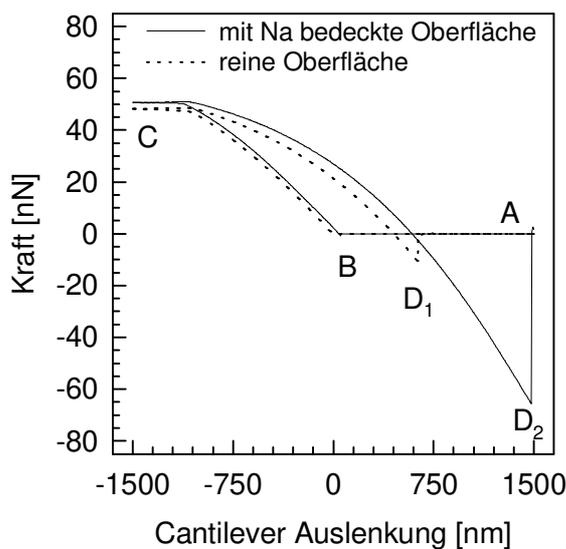


Abb. 6.12. Gemessene Kraftkurve einer unbedeckten und einer mit Natrium bedeckten Oberfläche.

und die Cantileverspitze trat in Kontakt mit der Oberfläche (Auslenkung $\equiv 0$, Punkt B). Nach einer weiteren Auslenkung des Cantilevers (C), dessen Kraftverlauf für diesen charakteristisch ist, wurde er soweit vom Kristall zurückgezogen, bis der Kontakt zur Oberfläche verloren ging (D). Bei dem ausgewählten Beispiel verliert der Meßkopf bei $0.5 \mu\text{m}$ (reine Kristalloberfläche, Index 1) bzw. $1.5 \mu\text{m}$ (Oberfläche nach der Adsorption von Natrium, Index 2) den Kontakt zur Probe {194}. Für die mit Natrium bedeckten NaCl(100)-Oberflächen konnte festgestellt werden, daß eine um fast eine Größenordnung höhere Wechselwirkung zwischen Meßkopf und Probenoberfläche bestand.

Nach einer Erwärmungsphase²⁴ des Substrates auf $T_{\max} = 500$ K wurde die auf ca. 100 K abgekühlte Probe aus einer um ca. 10 % erhöhten Entfernung ($r = 114 \pm 5$ nm) erneut mit Natrium bedampft. Auf den in Abbildung 6.13. dargestellten Oberflächenausschnitten von $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$ wurden danach neben halbkugelförmigen Clustern zunächst „fadenförmige“ Strukturen, die unter dem einmaligen Einfluß des Cantilevers zu kugelförmigen Clustern akkumuliert wurden, beobachtet. Dieses Verhalten war auf allen untersuchten Teilbereichen der Oberfläche festzustellen. Ob es sich bei den fadenförmigen Clustern tatsächlich um längliche Metallanordnungen handelt, oder ob nicht Cluster mit mittleren Ausdehnungen durch die Nadel verschoben und dabei mehrfach erfaßt worden sind, kann im Rahmen

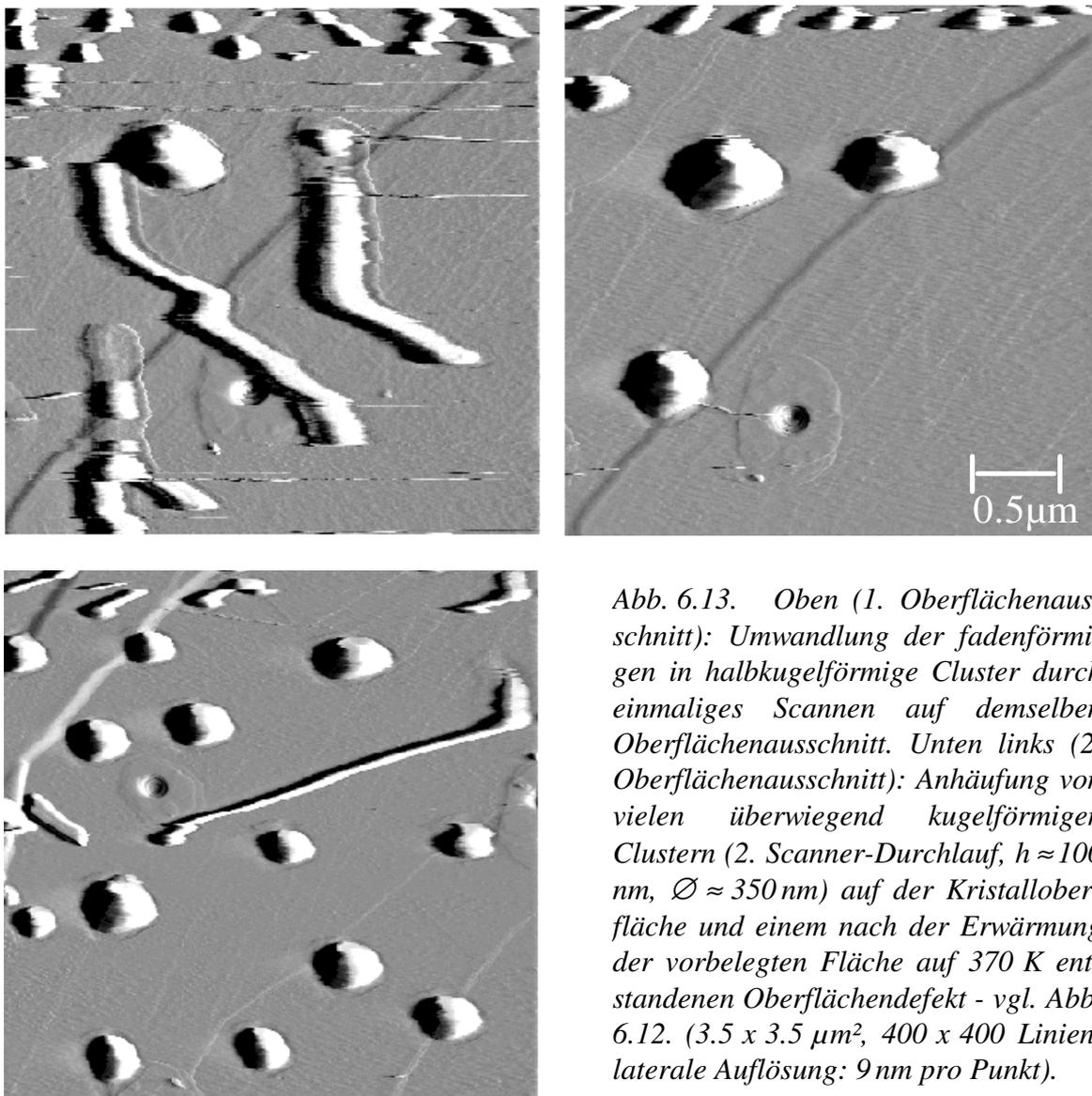


Abb. 6.13. Oben (1. Oberflächenausschnitt): Umwandlung der fadenförmigen in halbkugelförmige Cluster durch einmaliges Scannen auf demselben Oberflächenausschnitt. Unten links (2. Oberflächenausschnitt): Anhäufung von vielen überwiegend kugelförmigen Clustern (2. Scanner-Durchlauf, $h \approx 100$ nm, $\varnothing \approx 350$ nm) auf der Kristalloberfläche und einem nach der Erwärmung der vorbelegten Fläche auf 370 K entstandenen Oberflächendefekt - vgl. Abb. 6.12. ($3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$, 400×400 Linien, laterale Auflösung: 9 nm pro Punkt).

²⁴ Die Auswirkungen, die die Temperaturerhöhung auf eine mit Alkalimetall bedeckte NaCl(100)-Oberfläche hat, werden im folgenden Abschnitt behandelt.

der vorliegenden Arbeit nicht eindeutig unterschieden werden. Letzterer Fall wird aber infolge des offensichtlich großen Einflusses des Meßkopfes auf die „fadenförmigen“ Cluster als wahrscheinlich angenommen. Ein zweiter Durchlauf des Scanners ergab jeweils nur halbkugelförmige Cluster auf der Oberfläche. Infolge einer groben Abschätzung der Materialbilanz kann die Beobachtung, daß die halbkugelförmigen Cluster aus den „fadenförmigen“ gebildet wurden, bestätigt werden. Die solchermaßen gebildeten Cluster besitzen eine Grundfläche von einigen 10.000 nm^2 und eine Höhe von mehr als 100 nm ; ein Materialtransport zwischen den z. T. nur 100 nm voneinander entfernten Clustern oder eine laterale Bewegung des Metalls war mit dem Raster-Kraft-Mikroskop nicht aufzulösen. Auf den mikroskopierten Substrateilflächen blieb zwar der überwiegende Teil der Oberflächenplätze unbelegt, die Belegung mit Alkalimetall ist jedoch infolge der Cluster-Abmessungen von $h \approx 100 \text{ nm}$ und $\varnothing \leq 400 \text{ nm}$ deutlich höher als ein Alkalimetallatom je Oberflächen-Elementarzelle.

Um das aufgedampfte Alkalimetall vom Kristall zu entfernen, wurde das Substrat in einem ersten Desorptionsexperiment für 40 h auf $T = 370 \text{ K}$ und weitere 7 h auf $T = 500 \text{ K}$ erwärmt. Dabei erhöht sich der Dampfdruck des Natriums jeweils um ca. 4 Größenordnungen von $p_{\text{Na}}^{298\text{K}} = 1 \times 10^{-11} \text{ mbar}$ über $p_{\text{Na}}^{370\text{K}} = 2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ auf $p_{\text{Na}}^{500\text{K}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ {116,174}. Die Größe der Natrium-Agglomerate wirkt sich auf den Dampfdruck nur unwesentlich aus. Näherungsweise gilt für die Druckerhöhung kleiner Tröpfchen folgende Näherung:

$$p_{\text{Tropfen}} = p_l \cdot e^{(2\sigma\nu/rRT)} \quad (6.1.)$$

- mit p_{Tropfen} = Dampfdruck eines kleine Tropfens
 p_l = Dampfdruck der Flüssigkeit
 σ = Oberflächenspannung - Na: $198 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ {98}
 ν = Molvolumen - Na: $22.94 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
 R = Gaskonstante $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 T = Temperatur [K]
 r = Tropfenradius [m].

Für die vorliegenden Cluster ergibt sich aus der Gleichung 6.1. eine Druckerhöhung von nur wenigen Prozent gegenüber flüssigem Natrium.

Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur waren auf der Oberfläche mit dem Raster-Kraft-Mikroskop deutliche Defektstrukturen, die Kratern mit umgebenden Rändern gleichen, zu erkennen. Diese weit ins Kristallinnere reichenden Defekte waren im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der selben Häufigkeit aufzufinden, wie die großen Cluster vor der Erwärmung des Ionenkristalls. Der in den Abbildungen 6.14. exemplarisch dargestellte Krater nimmt bei einer ermittelten Tiefe von ca. 40 nm eine Fläche von $A \approx 0.05 \mu\text{m}^2$ ein und ist von einem Rand, der die 10fache Flächenausdehnung des Kraters ($A \approx 0.5 \mu\text{m}^2$) und eine mittlere Höhe von $h \approx 4.3 \text{ nm}$ besitzt, umgeben. Daraus folgt, daß die Volumina des Kraters und des umgebenden Randbereiches in guter Näherung übereinstimmen. Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß es sich bei dem den Krater umgebenden Material um NaCl handelt. Darüber hinaus wurde aus dem Höhenprofil im Randbereich eine Stufenhöhe bestimmt, die mit $0.58 \pm 0.08 \text{ nm}$ gut mit der Substratgitterkonstante übereinstimmt. An fünf weiteren Defektstrukturen wurde ebenfalls ein Volumenverhältnis zwischen Krater und umgebendem Rand von ungefähr 1:1 ermittelt (vgl. Abb. 6.14.).

Neben dieser dominierenden Defektstruktur sind im Kraft- und z. T. auch im Höhenmodus noch einige Dutzend kleiner Agglomerate ($h = 1\text{-}3 \text{ nm}$, $\varnothing \approx 20 \text{ nm}$) zu erkennen, die sich an den Stufen und auf den Terrassen des Substrates angeordnet haben. Bei diesen Anordnungen handelt es sich wahrscheinlich entweder um Reaktionsprodukte der Metallcluster mit dem aus $\text{H}_{(2)}$, H_2O , CO und CO_2 bestehenden Restgas oder um Substratmaterial. Die erste Hypothese würde den nicht vollständigen Intensitätsrückgang der Alkalimetallbanden im Photoelektronenspektrum nach Ausheizphasen bis zu 450 K erklären (vgl. Kap. 6.1.). Kleinere Krater, die auf die Desorption von wenigen akkumulierten Alkalimetallatomen zurückführbar sein könnten, wurden nicht beobachtet.

In einem weiteren Desorptionsexperiment wurde der Kristall nach einer erneuten Dotierung mit Natrium für 70 h auf $550 \text{ K} \leq T \leq 575 \text{ K}$ ($p_{\text{Na}}^{550\text{K}} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, {116,174}) aufgeheizt. Eine erhöhte Kraterdichte nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur war nicht zu beobachten. Die im ersten Desorptionsexperiment entstandenen Kristallfehler waren weiterhin meßbar. Weil nach dem zur Temperaturerhöhung notwendigen Transport der Probe aus dem Mikroskop dieselbe Position nicht angefahren werden kann, sind Aussagen über mögliche Änderungen dieser Defekte aufgrund der zugeführten thermischen Energie nicht möglich. Der Schluß liegt nahe, daß bei der zweiten gewählten, wesentlich höheren Desorptionstemperatur die massiven „Volumendefekte“ nicht auftraten. Diese Annahme wird durch die in Kapitel 7 und 8 vorgestellten und diskutierten polarisationsabhängigen IR-Experimente an den geordneten Monolagen von adsorbiertem CO_2 und COS gestützt. Der beobachtete Effekt könnte auf die deutlich differierenden Dampfdrücke des elementaren Natriums zurückzuführen sein: Im ersten Desorptionsexperiment lag aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke das geschmolzene Natrium um bis zu 10.000 mal länger auf der NaCl(100)-Oberfläche vor, als dies im zweiten Experiment der Fall gewesen ist.

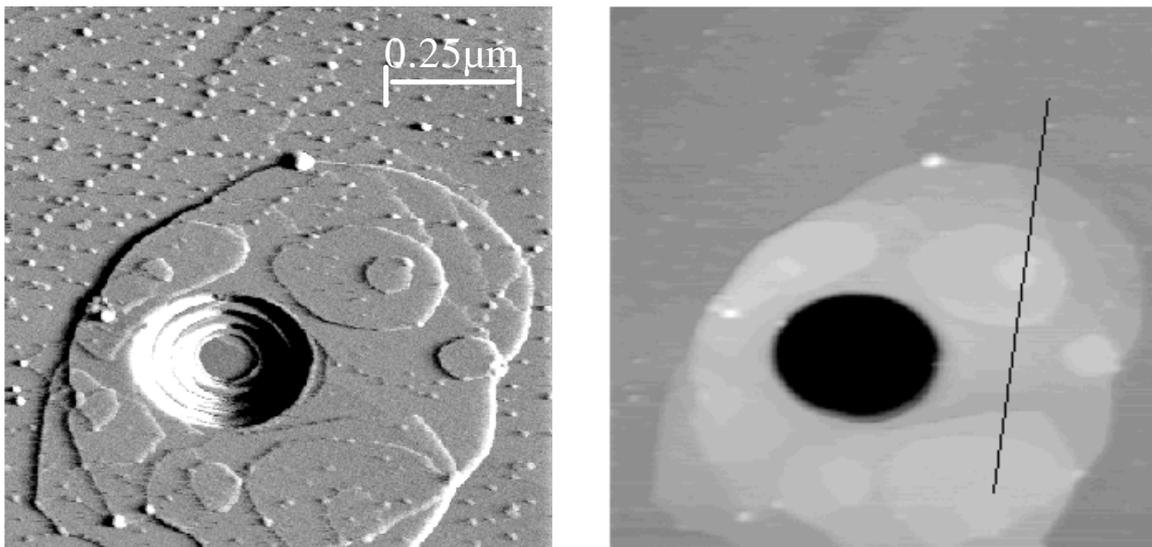


Abb. 6.14.a Links (Kraftmodus), rechts (Höhenmodus): Nach der Erwärmung des Kristalls waren auf der Oberfläche ovale Defektstrukturen mit umgebenden Rand und gut erkennbaren Stufen sowie viele kleine, runde Hügel zu sehen ($h = 1 - 3 \text{ nm}$); ($950 \times 950 \text{ nm}^2$, laterale Auflösung: 2.5 nm pro Punkt).

Abb. 6.14.b 2-d Linienscan entlang der eingezeichneten Geraden (siehe 6.11.a - rechts) über die Terrassen des Kraterandes mit den Stufenhöhen von $0.58 \pm 0.08 \text{ nm}$ ($950 \times 950 \mu\text{m}^2$, 400×400 Punkte, laterale Auflösung: 2.5 nm pro Punkt).

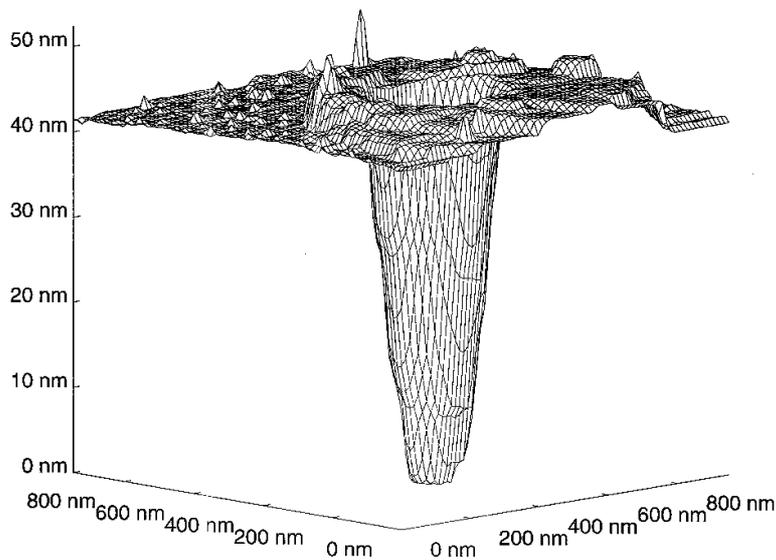
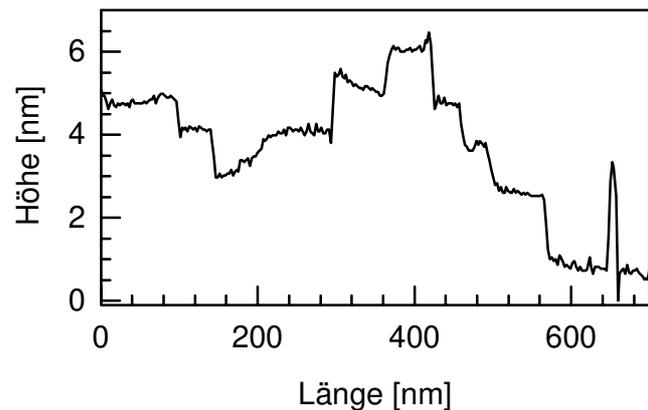


Abb. 6.14.c 3-d Darstellung der Defektstruktur auf der Kristalloberfläche nach der Desorption von Natrium bei einer Proben temperatur von $370 \pm 5 \text{ K}$ (Schmelzpunkt Natrium bei $p = 1 \text{ bar}$: 371 K) mit einigen kleineren kugelförmigen Oberflächenanordnungen.

6.3. SPA-LEED-Messungen am System Na adsorbiert auf NaCl(100)

In Übereinstimmung mit den Raster-Kraft-Aufnahmen konnte nach der Adsorption von Natrium auf NaCl bei 80 K mit dem SPA-LEED keine Überstruktur erkannt werden. Neben den substrattypischen Spots einer (1x1)-Geometrie sind im Beugungsbild keine zusätzlichen Reflexe zu beobachten (s. Abb. 6.15.). Die aufgrund destruktiver Interferenz im Beugungsmuster des Substrats fehlenden Spots ((1,0)- bei $E = 69$ eV bzw. (0,0)-Reflex bei $E = 78$ eV) waren nach der Natriumdeposition in der SPA-LEED-Aufnahme zu erkennen. Nach einer zwanzigstündigen Temperung der Probe auf Raumtemperatur gleicht sich das Beugungsbild der eingekühlten Oberfläche wieder an das der reinen Kristalloberfläche an. Diese Tatsache deutet entweder auf eine signifikant abnehmende Konzentration des Alkalimetalls auf der Oberfläche - eine Hypothese, die durch die bereits vorgestellten Ergebnisse der Raster-Kraft-Mikroskopie widerlegt werden konnte - oder auf die Ausbildung größerer Natriumagglomerate und die damit verbundene geringere Belegung von Oberflächenplätzen hin.

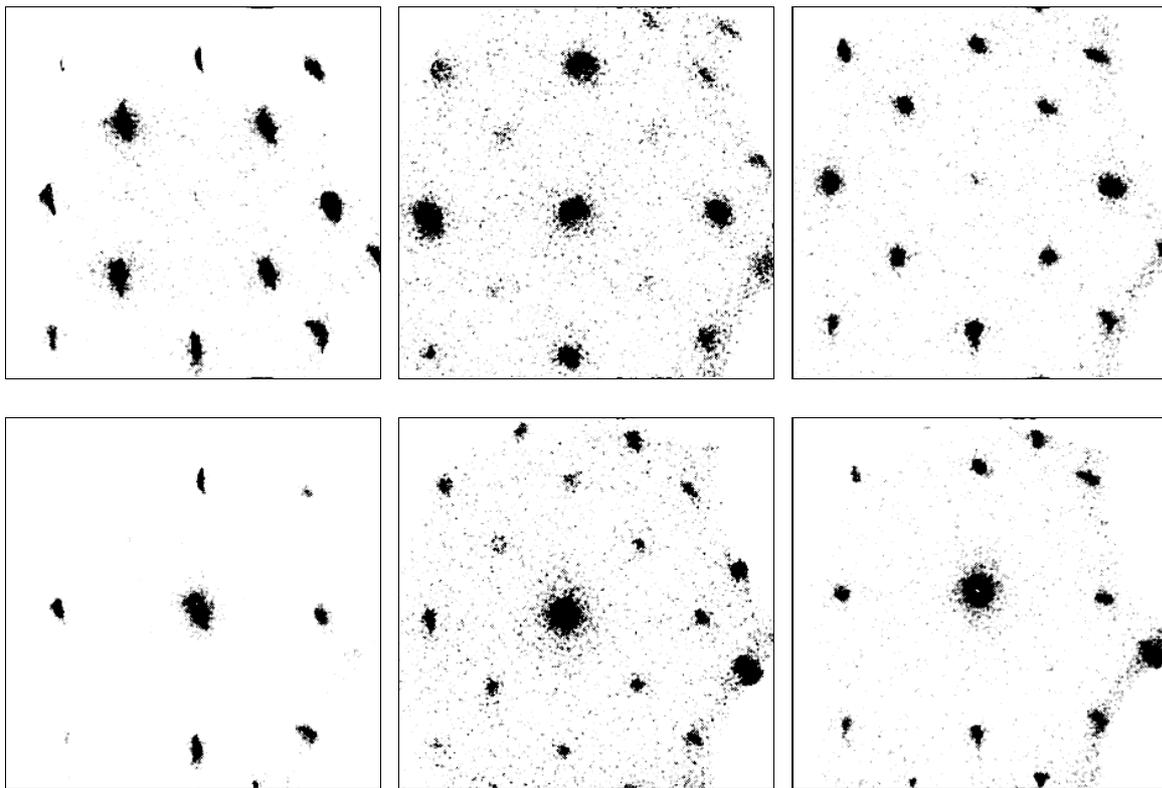


Abb. 6.15. Beugungsbilder vor (erste Spalte) bzw. nach der Adsorption von Natrium (zweite Spalte) und nach 20-stündigem Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur (dritte Spalte) bei 78 eV (obere Reihe) und 69 eV (untere Reihe); $I = 2.25$ A, $L = 90$ V, I x geglättet, $CpsHigh/Low = 400/200$.

6.4. Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse

Über die hier vorgestellten Untersuchungen zur Oberflächenbelegung und -beschaffenheit an den Adsorbatsystemen Alkalimetall/NaCl(100) (mit Alkalimetall = Na, K und Cs) kann folgendes zusammenfassend festgehalten werden:

i.) In einem Temperaturintervall von 90 - 170 K wurde die Adsorption der Alkalimetalle Kalium und Cäsium photoelektronenspektroskopisch eindeutig nachgewiesen²⁵. Bei Basisdrücken von $p \leq 5 \times 10^{-10}$ mbar wurde nur eine geringfügige Zunahme der Sauerstoffkonzentration während des Aufwachsprozesses des Alkalimetalls gemessen. Diese Tatsache wurde als Indiz für die Annahme, daß die Alkalimetalle primär in elementarer Form aufgedampft werden, gewertet. In guter Näherung wurde eine lineare Beziehung zwischen der Menge des aufgedampften Alkalimetalls und der Aufdampfzeit bestimmt. Abweichungen von dieser Beziehung wurden vor allem auf die vom Hersteller angegebene Reduzierung der Alkalimetallproduktion bei längeren Betriebszeiten des Getters (\sqrt{t} -Abhängigkeit) zurückgeführt. Aufdampf-Experimente bei Raumtemperatur wurden aufgrund eines wesentlich geringeren Haftkoeffizienten nicht weiter verfolgt. Mehrtägiges Erwärmen der Probe auf $T = 450$ K reichte nicht aus, um den Kristall vollständig vom aufgebrachtene Alkalimetall zu reinigen; es wurde jedoch eine Abnahme der Alkalimetallkonzentration von bis zu 95 % festgestellt (vgl. Punkt iii.). Von dem auf der Oberfläche zurückbleibenden Alkalimetall wird angenommen, daß es sich mit der Restgasatmosphäre im Rezipienten vollständig umgesetzt hat. Nach einem Erwärmen der Probe auf $T \geq 550$ K ließ sich (indirekt über die Charakterisierung einer auf NaCl(100) adsorbierten CO₂-Monolage) jedoch die quantitative Entfernung der Alkalimetalle nachweisen (vgl. Kap. 7. und 8.).

Die Bindungsenergien der Substrat- und Adsorbatelektronen weisen im Photoelektronenspektrum eine mehr oder weniger ausgeprägte Frequenzverschiebung aus. In Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer²⁶ durch die Röntgenquelle nehmen die Bindungsenergien um bis zu 3 eV ab, d.h. die kinetische Energie der Photoelektronen nimmt zu. Aufgrund der starken Verschiebung werden konkrete Aussagen über die mögliche Änderung der chemischen Identität einzelner Elemente bzw. über die mögliche Änderung des Oxidationszustandes erschwert. Der Alkalimetall-Bedeckungsgrad hat keinen Einfluß auf diese Verschiebung. Ein infolge der unterschiedlichen Elektronegativitäten eventuell zu erwartender Elek-

²⁵ Auf die photoelektronenspektroskopische Verfolgung der Natriumadsorption wurde wegen der zwischen den Elektronen der Natriumionen des Substrates und des elementaren Natriums nur geringfügig differierenden Bindungsenergie verzichtet.

²⁶ Dieses Verhalten wurde durch Messung von BACKHAUS an einem NaCl(100)-Kristall ohne Dotierung mit Alkalimetall bestätigt {222}.

tronenübertrag vom Adsorbat auf die Substratkationen spielt bei der Veränderung der Bindungsenergie keine meßbare Rolle. Ein an Elektronen verarmtes System sollte höhere Bindungsenergien aufweisen als das entsprechende ungeladene. Im Fall der Cäsium-3d-Photoelektronen unterscheiden sich die Bindungsenergie zwischen dem neutralen Atom und dem Kation um 2 - 3 eV. Eine Aufspaltung des Substratsignals in zwei Banden, die Atomen mit unterschiedlichen Bindungsenergie entsprechen, wurde nur bei längeren Kalium-Expositionen und nicht bei kurzem diskontinuierlichem Getterbetrieb beobachtet, obwohl in beiden Fällen eine ähnliche Belegung des Kristalls erfolgt. Allgemein kommt es infolge der Emission von Photo- und Auger-Elektronen zu einer positiven Aufladung des Kristalls {29,141}. Unter der Einwirkung der Röntgenstrahlung leuchtet der Probenkristall bläulich auf. Nach dem Entfernen der Probe aus dem Rezipienten bleibt der Kristall gelblich-braun verfärbt zurück; diese Verfärbung ist auf die Bildung von F-Zentren, einer Anionenlücke, in der sich ein Elektron befindet, zurückzuführen {89}. Die mehrstündigen Einwirkung der Röntgenstrahlung auf die Kristalloberfläche wirkt sich negativ auf die Adsorbatstruktur aus. Die in Abbildung 6.16. dargestellten IR-Spektren der Monolage CO₂/NaCl(100) dokumentieren jedoch, daß diese Oberflächenbeeinflussung reversibel ist, d. h. daß sie nach einer entsprechenden Temperphase ($T \geq 585$ K) rückgängig gemacht werden konnte (s. Abb. 6.9.). Die Beobachtung von EWING *et al.* {195}, daß ein NaCl-Kristall, der mehrere Tage lang Röntgenstrahlung ausgesetzt worden ist, irreversible Schädigungen aufweist, konnte an den hier verwendeten Kristallen bei einer mehrfach durch Ausheizphasen unterbrochenen Bestrahlung von insgesamt ca. 85 h nicht bestätigt werden.

ii.) Nach der Adsorption von Natrium bei $T = 100$ K und der anschließenden Erwärmung auf Raumtemperatur waren mit Hilfe des Raster-Kraft-Mikroskops auf allen untersuchten Substrat-Teilflächen Cluster mit unterschiedlichen Abmessungen zu erkennen. Bei einem Krümmungsradius des Meßkopfes von $r \geq 10$ nm und einer lateralen Punktdichte von 3 - 10 nm wurden runde bzw. ellipsoide Clustergrundflächen von wenigen 100 nm² bis in den µm²-Bereich mikroskopiert. Während kleinere Cluster durch den Einfluß der Nadel bewegt werden konnten, war an den großen Agglomeraten weder ein Massentransport noch eine laterale Verschiebung festzustellen. Eine Ausrichtung der akkumulierten Natriumatome, deren Teilchenzahl auf bis zu einigen 10⁹ abgeschätzt wurde, bezüglich der Unterlage wurde nicht beobachtet. Der Aufwuchsprozeß des Natriums verläuft nach den vorgestellten Messungen über die Ausbildung 3-dimensionaler-Agglomerate und deutet somit auf einen Volmer-Weber-Prozeß hin. Nach einer Temperaturerhöhung und einer vermutlich mit dem Restgas stattfindenden Reaktion wurde eine größere Anzahl von kleineren Agglomeraten, die sich sowohl an Substratstufen als auch auf Substratterrassen befanden, detektiert. Un-

mittelbar nach einem Aufdampfprozeß bei $T = 80 \text{ K}$ waren mit dem SPA-LEED keine Beugungsmuster, die auf eine geordnete Überstruktur zurückzuführen wären, zu erkennen.

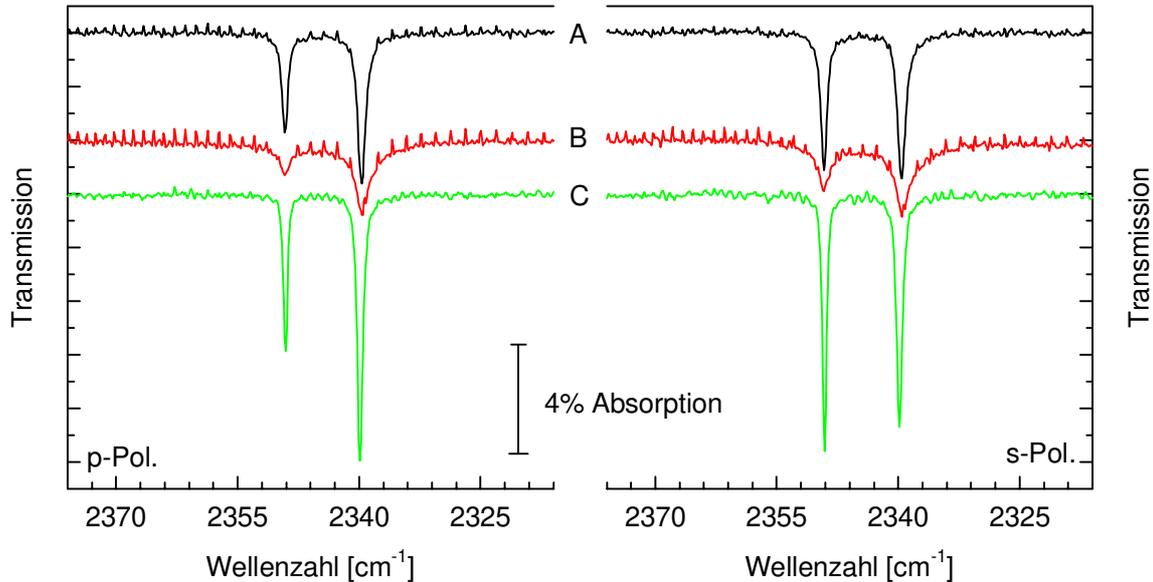


Abb. 6.16. FTIR-Spektren einer Monolage $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ vor (Spektrum A) und nach der ca. siebenstündigen Einwirkung der Röntgenquelle (Spektrum B) sowie nach einer Temperphase ($t = 24 \text{ h}$, $T \geq 585 \text{ K}$, Spektrum C) ($T: 85 \text{ K}$, $p: 4 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, $A_{\text{int}} \approx 0.18 \text{ cm}^{-1}$, Detektor: MCT, Auflösung: 0.11 cm^{-1} , Anzahl der Scans: 64).

iii.) Eine Temperaturerhöhung auf $T = 370 \text{ K}$ führte zu Defektstrukturen im Mikrometerbereich, die sich bis zu 100 Gitterkonstanten tief in den Festkörper des Substrats hinein erstrecken. Diese „Volumendefekte“ waren nach einer schnellen Erwärmung des Probenkristalls von Raumtemperatur auf $T \geq 550 \text{ K}$ nicht zu beobachten. Möglicherweise wirkt sich hier die um fünf Größenordnungen unterschiedliche Desorptionsrate ($p_{\text{Na}}^{370\text{K}} = 1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ bzw. $p_{\text{Na}}^{550\text{K}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ {116,174}) und die entsprechend variierende Verweilzeit des flüssigen Natriums stark unterschiedlich auf das Substrat aus. Wie ein Volumenvergleich zwischen Krater und umgebendem Rand vermuten läßt, ist ein massiver Verlust an Substratmaterial im Verlauf der Alkalimetalldesorption auszuschließen. Desweiteren kann die Desorption einer aus Natrium und Kochsalz bestehenden binären Mischung als Ursache für die Defektbildung infolge einer nur geringen Mischbarkeit von Natrium mit Natriumchlorid ausgeschlossen werden {193}. Substrat-Temperaturen von über 550 K führten zu einer quantitativen Desorption des Alkalimetalls von der Probenoberfläche (vgl.

Kap. 7 - Überprüfung der Oberflächenqualität mittels IR-Spektroskopie an der Monolage CO₂/NaCl(100)).

Neben den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen am System Natrium adsorbiert auf NaCl(100), sind verschiedene theoretische Arbeiten über dieses Thema veröffentlicht worden. Es ergeben sich nur geringe Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat und eine Akkumulation der Alkalimetallatome; einzelne Atome werden nicht erwartet {196-208}. Die Anordnung der Alkalimetallatome auf der als perfekt angenommenen Oberfläche wurde für Cluster einer maximalen Größe von $n = 24$ berechnet. Infolge der schwachen Bindung an das Substrat werden für die geometrische Form der Agglomerate nur geringfügige Abweichungen von der Anordnung der freien Cluster festgestellt {209-214}. 3-d-Cluster werden ab einer Teilchenzahl $n \geq 6$ berechnet. Nach den Rechnungen von HÄKKINEN und MANNINEN {196} adsorbieren einzelne Natriumatome über den Substratanionen und sind bei Raumtemperatur mobil. Die von ihnen bestimmte Diffusionsgeschwindigkeit liegt in der Größenordnung von $0.2 \mu\text{m/s}$. Die Bindungslängen der akkumulierten Alkalimetallatome sind etwas geringer als der Abstand zweier Oberflächen-Chloridionen.

Eine drastische Erhöhung der Adsorptionsenergie von $\Delta E_{\text{ads}} = 0.61 \text{ eV}$ (= 59 kJ/mol) auf $\Delta E_{\text{ads}} = 1.61 \text{ eV}$ (= 155 kJ/mol), entsprechend einem Übergang von Physisorption zur Chemisorption, wird an F-Zentren berechnet. F-Zentren können im NaCl-Kristall u. a. durch energiereiche Strahlung, wie z. B. Röntgenstrahlung, erzeugt werden und bilden für Wasser reaktive Adsorptionsplätze {158,215-220}.

7. Zur Coadsorption von CO_2 und Natrium auf $\text{NaCl}(100)$

Nach den Experimenten zur Adsorption von CO_2 an der wohldefinierten (100)-Einkristalloberfläche des Alkalihalogenides NaCl {2-17,43,223-236} wird im folgenden erstmalig die Coadsorption von CO_2 mit dem Alkalimetall Natrium auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche im UHV untersucht vorgestellt. Wie im Kapitel 6 gezeigt werden konnte, bilden sich im Gegensatz zu vielen Metall- und Metalloxidsubstraten auf dem Ionenkristall unter den gewählten Aufdampfbedingungen keine definierten Alkalimetallstrukturen im Mono- oder Submonolagenbereich, sondern größere Natrium-Agglomerate mit bis zu 10^9 Atomen aus. Mit Hilfe der polarisationsabhängigen FTIR- und der Photoelektronen-Spektroskopie soll die erwartete Reaktion zwischen den auf der Substratoberfläche deponierten Metallclustern und dem physisorbierten Gas verfolgt und das Reaktionsprodukt bzw. die Reaktionsprodukte bestimmt werden.

7.1. Qualitative Überprüfung der Oberflächenbeschaffenheit mittels FTIR-Messungen am Modellsystem $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$

Für das in diesem Kapitel behandelte Coadsorptionssystem $\text{CO}_2 + \text{Na}/\text{NaCl}(100)$ stellt sich gerade nach den Ergebnissen der Raster-Kraft-Mikroskopie die Frage, ob das Metall und dessen Reaktionsprodukte mit dem Restgas quantitativ von der Oberfläche desorbiert werden können und ob sich die Oberflächenqualität nach der Desorption wieder reproduzierbar herstellen läßt. Die Auswirkungen, die die Zufuhr thermischer Energie auf eine Kochsalzoberfläche hat, sind in den Siebziger Jahren von BETGHE *et al.* mit Hilfe der Golddekorationsstechnik erforscht worden {91,237-242}. Bis zu einer Temperatur von 525 K wurden dabei nur geringe Änderungen an der Oberfläche, wie Stufenwanderung und -abrundung, beobachtet. Heizt man den Kristall jedoch weiter auf, kommt es durch bevorzugte Abdampfung von Stufenmaterial zu rasch wachsender Lochbildung. Eine weitere Erwärmung des Kristalls führte ab 675 K zu irreversiblen, μm -großen Schädigungen der Oberfläche.

Die im folgenden gewählte Methode zur Oberflächenqualitätskontrolle ist die polarisationsabhängige FTIR-Spektroskopie an der Monolage $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$. Dieses System wurde in den letzten Jahren sowohl experimentell mittels FTIR, LEED und HAS als auch theoretisch

von verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv erforscht und gehört heute zu den am besten verstandenen Adsorbaten an Isolatoreinkristallen; es kann als Modellsystem der Physisorption betrachtet werden {2-17,43,223-236}. Die Präparation der Monolage erfolgt, indem die Probe auf ca. 80 K abgekühlt und der CO_2 -Partialdruck im Rezipienten auf $1 - 5 \times 10^{-8}$ mbar erhöht wird. Im Infrarot-Spektrum sind im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 infolge einer dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung zweier energetisch äquivalenter, translatorisch verschiedener Moleküle pro Elementarzelle zwei Absorptionen zu beobachten, die der In-Phase- bzw. der Außer-Phase-Schwingung der gekoppelten Oszillatoren zuzuordnen sind ($\nu_{\text{In-Phase}} = 2349.1 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{Außer-Phase}} = 2339.9 \text{ cm}^{-1}$). Die Übergangsdipolmomente der CO_2 -Moleküle nehmen einen Winkel von $\vartheta = 25^\circ \pm 5^\circ$ zur Oberfläche ein, und die Projektionen der Moleküle auf die Substratoberfläche bilden einen intermolekularen Winkel von $\phi = 81^\circ \pm 5^\circ$ {3,6,16,17}.

Bei den im vorhergehenden Kapitel vorgestellten AFM-Experimenten wurden in Abhängigkeit von der gewählten Desorptionstemperatur an der Probe massive Veränderungen festgestellt. Hierbei handelte es sich um Defekte, die bis zu 100 Gitterkonstanten (entsprechen ca. 50 nm) in den Festkörper hineinreichen. Derartige Defekte traten jedoch bei Desorptionstemperaturen von $T \geq 575 \text{ K}$ nicht auf. Zur qualitativen Überprüfung der Oberflächen-Defektdichte mit der polarisationsabhängigen FTIR-Spektroskopie wurde eine Monolage des Sondengases CO_2 vor der Alkalimetalexposition und nach der Desorption des Natriums präpariert und IR-spektroskopisch untersucht. Für eine massive Änderung der Oberflächenmorphologie oder eine signifikante Zunahme der Defektplätze im Verlauf der Temperung und des damit verbundenen Desorptionsprozesses ist ein deutlich verändertes Absorptionsspektrum der CO_2 -Monolage zu erwarten, da die Halbwertsbreiten und damit auch die maximalen Absorptionen bei bezüglich des Dosierungsdruckes und der Proben temperatur analogen Präparationsbedingungen - aufgrund der konstanten integralen Absorption - stark von der Oberflächenqualität der Spaltfläche abhängig sind. Die im folgenden präsentierten Ergebnisse zeigen, daß nach Temperaturerhöhungen der Probe auf $T \geq 575 \text{ K}$, anschließender Abkühlung auf $T \approx 80 \text{ K}$ und Präparation der CO_2 -Monolage keine Veränderung in der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden nachzuweisen war. Diese Tatsache wird auf eine vergleichbare Oberflächenqualität zurückgeführt.

In Abbildung 7.1. sind die Monolagenspektren von CO_2 vor dem Aufdampfen des Alkalimetalls und nach den anschließend durchgeführten Desorptionsversuchen dargestellt. Im Anschluß an eine Testmessung der Monolage (Spektrum A) wurde Natrium auf die Probenoberfläche gedampft und diese dann zur Desorption des Natriums für drei Tage auf 330 K und für zwei weitere Tage auf 450 K erwärmt (Spektrum B). Die Halbwertsbreiten der Ab-

sorptionsbanden erhöhen sich bei gleichen Präparationsbedingungen für die Monolage gegenüber dem Ausgangsspektrum um den Faktor zwei. Anschließende Temperung über zwei Tage auf $T = 525 \text{ K}$ (inklusive einer Stunde auf $T = 575 \text{ K}$, Spektrum C) bewirkt zwar eine Abnahme der Halbwertsbreite und einen Rückgang des Untergrundes, die Güte der Ausgangs-Oberfläche wird jedoch nicht wieder erreicht. Diese Messungen zur Säuberung der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche von dem deponierten Natrium zeigen, daß die bei „moderaten“ Temperaturen durchgeführte thermische Desorption eine deutliche Verschlechterung der Oberflächenqualität bewirkte, die durch eine zweite Temperphase nur teilweise rückgängig gemacht werden kann. Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate der AFM-Experimente, die nach einer Teildesorption des Natriums bei $T = 370 \text{ K}$ massive, weit in das Kristallinnere hineinreichende Defekte zeigen und nach einer zweiten, länger anhaltenden Zufuhr thermischer Energie keine eindeutige Minderung dieser „Volumenschäden“ aufweisen (vgl. Kap. 6).

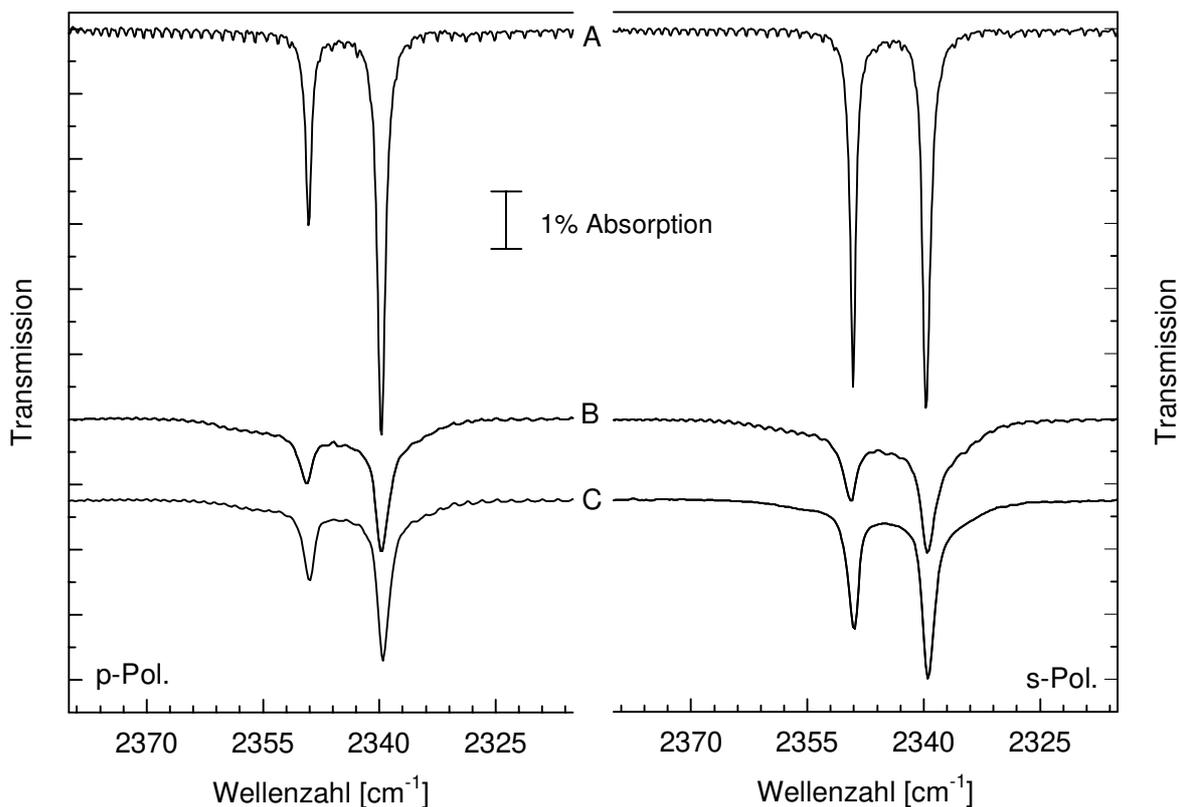


Abb. 7.1. FTIR-Spektren der CO_2 -Monolage auf einer reinen $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche (Spektrum A) und nach Temperungsprozessen der mit Natrium(-verbindungen) kontaminierten Substratoberfläche bei 450 K bzw. bei 525 K , $T_{\text{max}}: 575 \text{ K}$ (Spektren B und C). Nach der Natriumdesorption bei nur 450 K ist eine signifikante Erhöhung der Halbwertsbreite festzustellen ($T: 80 \text{ K}$, $p_{\text{CO}_2}: 1\text{-}2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, Detektor: InSb , 64 Scans, Auflösung: 0.22 cm^{-1}).

Die in der zweiten Serie zur Desorption des Alkalimetalls (Abb. 7.2.) dargestellten IR-Spektren der CO_2 -Monolagen wurden an einer anderen $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche vor der Natriumadsorption²⁷ (Spektrum A) und nach dessen Entfernung von der Oberfläche durch höhere Ausheiztemperaturen (Spektren B und C) gemessen; sie weisen auf eine vergleichbare Probenqualität hin.

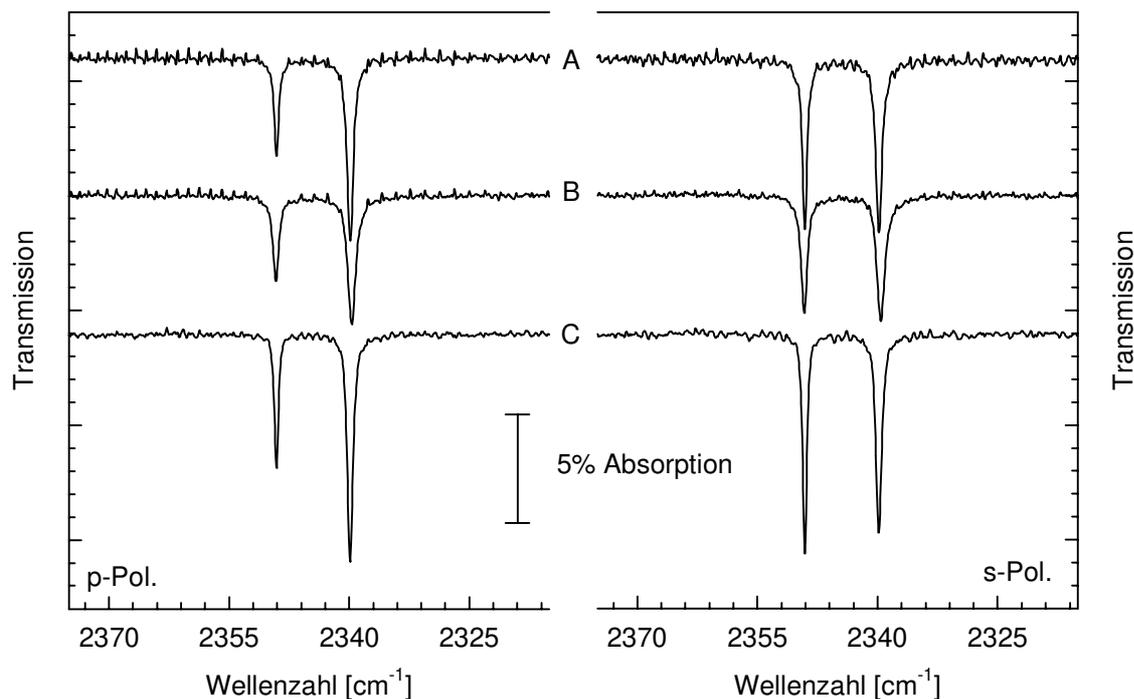


Abb. 7.2. FTIR-Spektren von auf einer reinen $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche adsorbiertem CO_2 (Spektrum A) und nach der Adsorption und Desorption von Natrium(-verbindungen) bei hohen Substrattemperaturen (T_{max} : 600 K, Spektren B und C). Eine Beeinträchtigung der Oberflächenqualität ist nicht festzustellen (p_{CO_2} : $3\text{-}4 \times 10^{-8}$ mbar, Auflösung: 0.11 cm^{-1} , T : 85 K, Detektor: MCT, 64 Scans).

Für die Desorption des Alkalimetalls wurde hier der Kristall 30 h lang bis auf $T_{\text{max}} = 600 \text{ K}$ aufgeheizt, eine Temperatur, die nach den Experimenten von BETHGE *et al.* {91,237-242} ausreichend ist, um eine Sublimation von Oberflächenmaterial zu bewirken, aber offenbar eher zum Ausheilen von Defekten und noch nicht zu signifikanter Abdampfung führt. Dies wird bei Berücksichtigung des bei dieser Temperatur herrschenden Dampfdruckes von $p_{\text{NaCl}} \approx$

²⁷ In den hier vorgestellten Aufdampfzyklen wurde auf die $\text{NaCl}(100)$ -Oberflächen eine vergleichbare Menge an Natrium auf das Substrat aufgebracht.

10^{-10} mbar {89} verständlich, der im Verlauf der Ausheizphase dem Abdampfen von etwa zehn Lagen entspricht. Die Probenqualität erhöht sich im vorliegenden Fall sogar nach Zufuhr thermischer Energie gegenüber der Ausgangsoberfläche leicht. So nimmt z. B. die Halbwertsbreite der Absorptionsbande der asymmetrischen Streckschwingung der mit p-polarisiertem Licht detektierten In-Phase-Schwingung um ca. 10 % von 0.9 cm^{-1} auf 0.8 cm^{-1} ab und die maximale Absorption von 7.6 % auf 9.9 % zu. Diese Ergebnisse korrespondieren mit von HUSTEDT {243} beschriebenen Beobachtungen, nach denen eine Erhöhung der Oberflächengüte einer $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche nach einer einstündigen Temperphase bei $T = 575 \text{ K}$ festzustellen ist.

7.2. FTIR-spektroskopische Untersuchungen am Coadsorptionssystem CO_2 und Na auf $\text{NaCl}(100)$

Bei den im folgenden vorgestellten Coadsorptionsexperimenten betrug die Entfernung zwischen Probenoberfläche und dem Alkalimetall-Verdampfer mit $r = 50 \text{ mm} - 55 \text{ mm}$ für den Typ A in der Apparatur I weniger als für den kühlbaren Typ B, bei dem der Abstand zur Probe in der Apparatur I zu $r = 60 \pm 5 \text{ mm}$ bzw. in der Apparatur II zu $r = 90 \pm 10 \text{ mm}$ ermittelt wurde. Um die aus den differierenden Abständen resultierende geringere Aufdampftrate der neueren Konstruktion (Typ B) zumindest teilweise ausgleichen zu können, wurden unterschiedlich lange Bedampfungs-Zyklen gewählt. Die verwendeten NaCl -Kristalle wurden bei einem Basisdruck von $p \leq 1 \times 10^{-10}$ mbar auf 81 K abgekühlt, mit CO_2 vorbelegt und nach Erreichen der Monolage unter Beibehaltung des CO_2 -Partialdruckes mit Natrium bedampft. Die dabei erhaltenen Spektren sind mit denen identisch, die nach der Adsorption des Gases auf einer mit Natrium vorbelegten Fläche gemessen wurden. Bei Reduktion des Gasangebotes während des Aufdampfzyklus auf $p_{\text{CO}_2} \leq 2 \times 10^{-9}$ mbar nimmt die integrale Intensität der ν_3 -Absorption des intakten CO_2 -Moleküls im Verlauf der Adsorption von Natrium ab. Nach Erhöhung des Partialdruckes steigt die Intensität dieser Bande über den vor der Alkalimetall-exposition ermittelten Wert an (s. Abb. 7.3. und 7.5. - Auftragung der integralen Intensität der ν_3 von adsorbiertem CO_2 mit steigender Alkalimetallbedeckung der Substratoberfläche).

In den Abbildungen 7.3. und 7.4. sind FTIR-Spektren des Coadsorbats auf $\text{NaCl}(100)$ unter Verwendung beider Getteraufbauten dargestellt. Das Gas wurde auf dem Ionenkristall vorgelegt (s. Abb. 7.3., Spektrum A, Verdampfer Typ A) und dann in drei Aufdampfzyklen sukzessive Natrium aufgebracht. Im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 von

CO_2 verbreitern sich bei einem Partialdruck von ca. $2\text{-}3 \times 10^{-8}$ mbar die beiden Absorptionsbanden der Monolage, überlagern sich und gewinnen mit jeder Erhöhung der Natriumdichte auf der Oberfläche an integraler Intensität. Mit einer integralen Absorption von bis zu 0.69 cm^{-1} (s-Pol., s. Abb. 7.4.) steigt die Intensität der IR-Banden verglichen mit derjenigen der Monolage auf den vierfachen Wert an. Bei entsprechend hoher Natriumbelegung ist keine Aufspaltung der Absorptionsbanden der ν_3 im IR-Spektrum mehr aufzulösen; die Halbwertsbreite steigt auf mehr als 20 cm^{-1} .

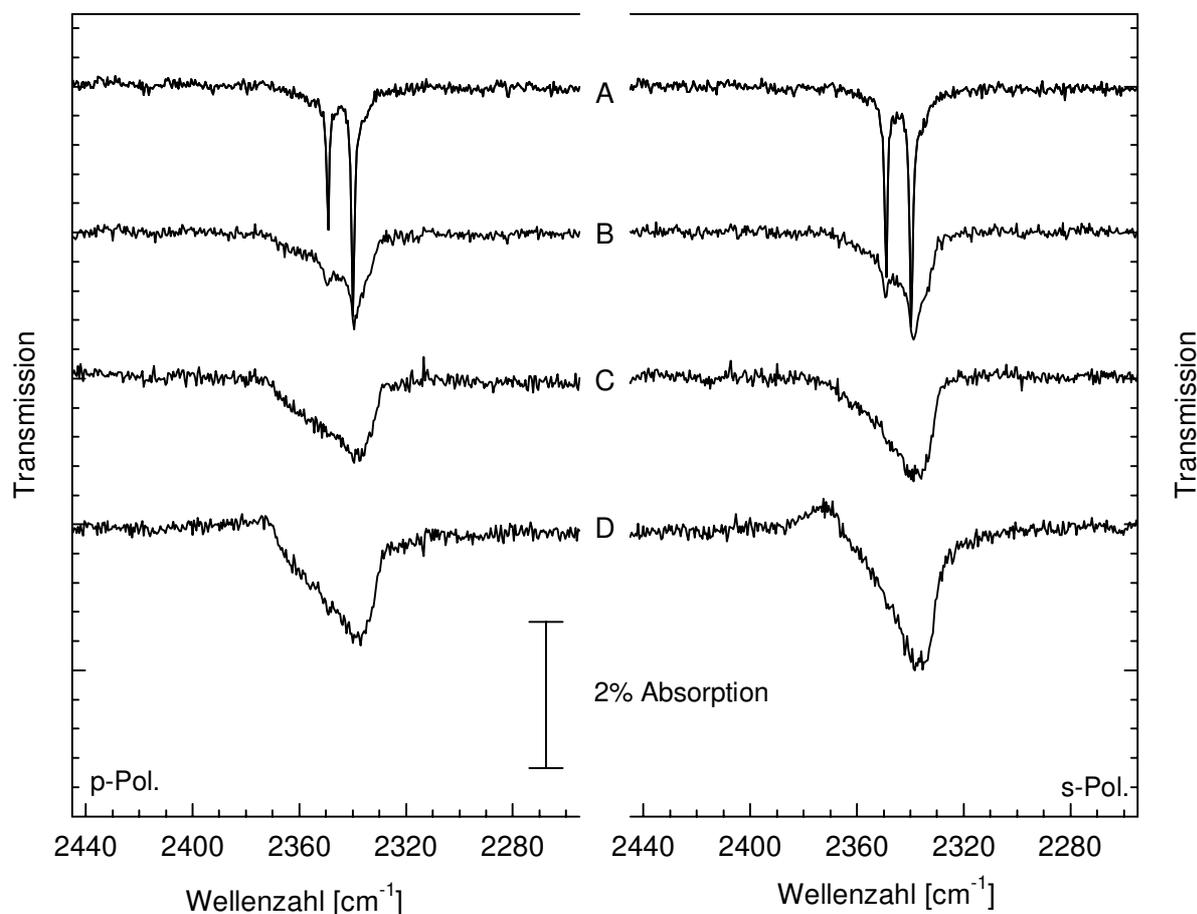


Abb. 7.3.a FTIR-Spektren des Coadsorbats CO_2 und Na adsorbiert auf $\text{NaCl}(100)$ im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung - vgl. Abbildung 7.3.b. Spektrum A: CO_2 -Monolage, Spektrum B-D: jeweils nach einem Bedampfungszyklus ($4 \times 10^{-10} \text{ mbar} \leq p_{\text{CO}_2} \leq 3.5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, $T: 82 \text{ K}$, Auflösung: 0.22 cm^{-1} , Detektor: MCT, 400 Scans, Verdampfer Typ A, $3 \times$ Erhöhung des Getterstroms von 3.5 A auf 5.7 A mit 0.1 A/min und anschließender Reduzierung auf 3.5 A).

Unterhalb von 2000 cm^{-1} traten unter den beschriebenen Alkalimetall-Aufdampfbedingungen mehrere breite Absorptionen auf, deren Intensität mit jedem Bedampfungszyklus zunahm. Die integrale Intensität dieser Banden übertrifft die der CO_2 -Monolage um ein Vielfaches. Bei geringer Basislinienstabilität wurde die Lage der Absorptionsbanden des Produkts aus der Reaktion des Natriums mit dem adsorbierten CO_2 zu $\nu_A \approx 1614\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_B \approx 1317\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Bei weiterer Natriumexposition ist eine dritte Bande bei $\nu_C \approx 1150\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Nach einer deutlichen Erhöhung der Belegungsdichte des Alkalimetalls auf der Oberfläche ist eine noch größere Anzahl an IR-aktiven Banden detektierbar (s. Anhang Abb. A.8.). Dieses Verhalten wird auf mögliche Neben- und Folgereaktionen durch das hohe Angebot an reaktivem Metall zurückgeführt. Nach Erwärmung des Kristalls auf $T \geq 600\text{ K}$ und anschließendem Abkühlen auf 80 K konnte das bekannte Spektrum der CO_2 -Monolage wieder erhalten werden (vgl. Abb. 7.2.).

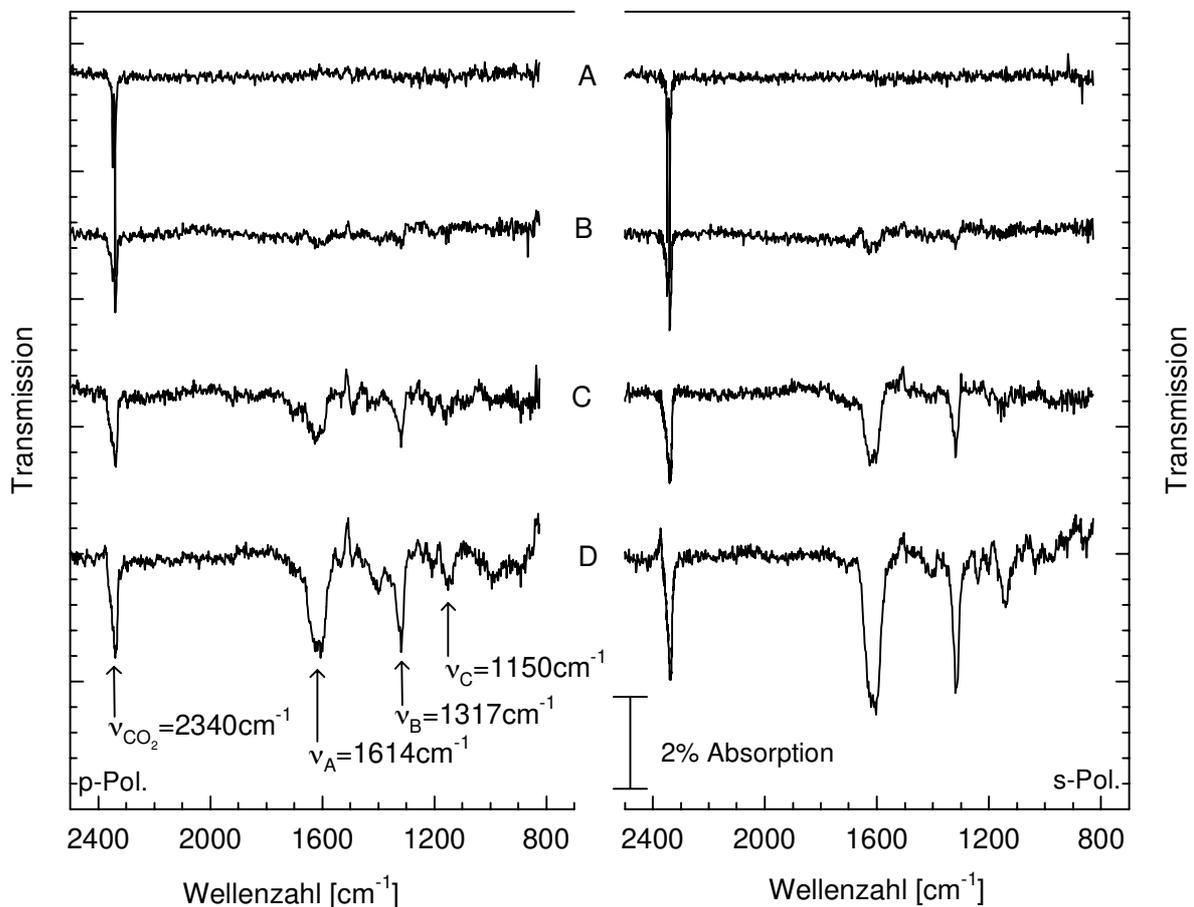


Abb. 7.3.b FTIR-Spektren des Coadsorbats CO_2 und Na adsorbiert auf $\text{NaCl}(100)$. Spektrum A: CO_2 -Monolage, Spektrum B-D: jeweils nach einem Bedampfungszyklus - vgl. Abb. 7.3.a ($T: 82\text{ K}$, $4 \times 10^{-10}\text{ mbar} \leq p_{\text{CO}_2} \leq 3.5 \times 10^{-8}\text{ mbar}$, Auflösung: 0.22 cm^{-1} , Detektor: MCT, 400 Scans, Verdampfer Typ A, 3x Erhöhung des Getterstroms von 3.5 A auf 5.7 A mit 0.1 A/min und anschließender Reduzierung auf 3.5 A).

Bei Verwendung des zweiten, kühlbaren Getter-Aufbaus (Typ B) wurde trotz eines modifizierten Aufdampfzyklus²⁸ wahrscheinlich weniger Alkalimetall auf der Probenoberfläche adsorbiert. Das Reaktionsprodukt wird aus diesem Grund in geringerem Maße gebildet, als das bei der Verwendung des nicht kühlbaren Getter-Aufbaus (Typ A, s. Abb. 7.4. und 7.5.) der Fall gewesen ist. Beide Hauptbanden wurden hier bei leicht differierender Frequenz spektroskopiert ($\nu_A = 1625 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_B = 1321 \text{ cm}^{-1}$). Die in Abbildung 7.3.b detektierte dritte Bande ist in dieser Serie trotz einer signifikant höheren Basislinienstabilität nicht zu beobachten und ist möglicherweise auf Verunreinigungen bzw. Folgereaktionen bei einem hohen Angebot an Natrium zurückzuführen.

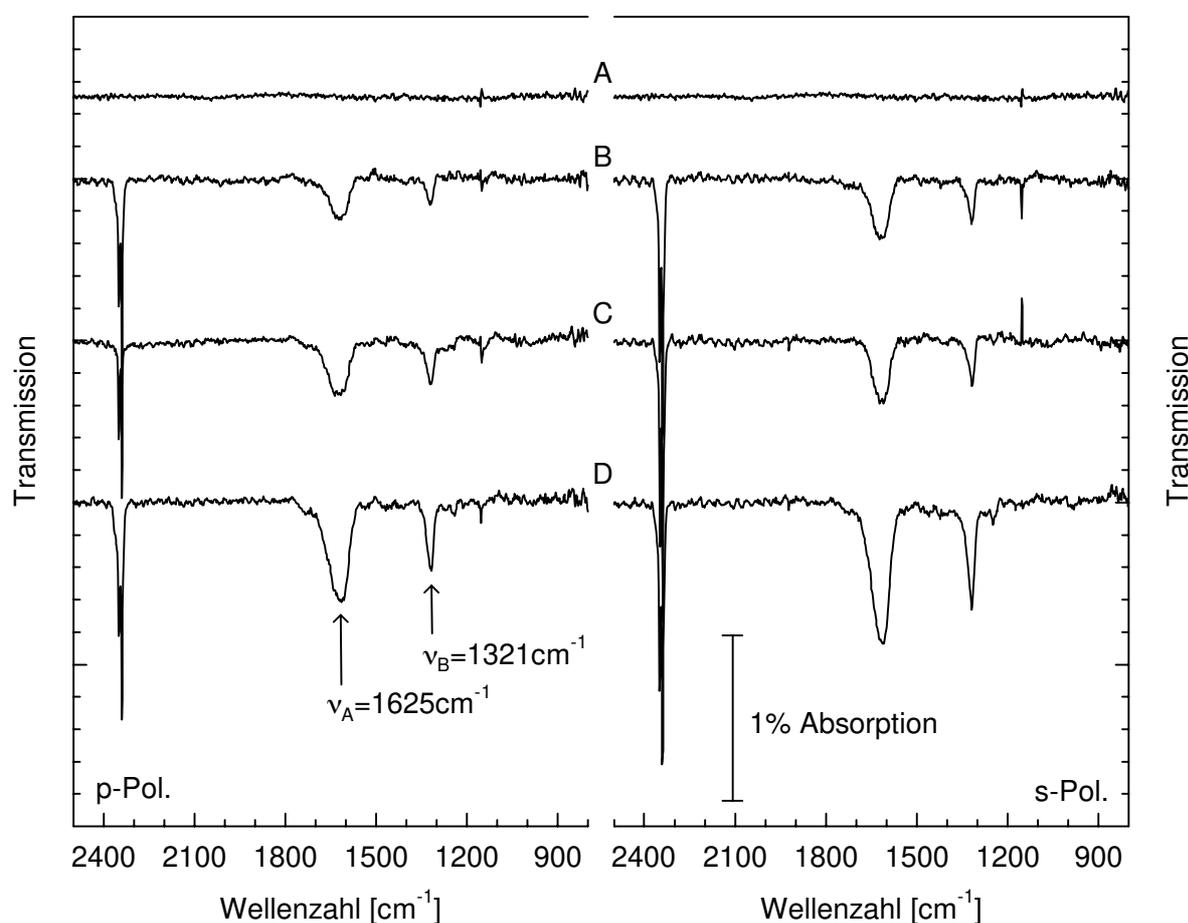


Abb. 7.4. FTIR-Spektren des Coadsorbats CO_2 und Na adsorbiert auf $\text{NaCl}(100)$. Spektrum A: Basislinie, Spektren B-D: Coadsorbat mit zunehmender Konzentration an Natrium auf der Oberfläche - vgl. Abbildung 7.3.b ($T: 84 \text{ K}$, $p_{\text{CO}_2}: 2\text{-}3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, Detektor: MCT, Auflösung: 2.0 cm^{-1} , 512 Scans, Verdampferaufbau Typ B, 3x Erhöhung des Getterstroms von 3.5 auf 6.0 A mit 0.1 A/min und nach 3 Minuten Reduzierung auf 3.5 A).

²⁸ Erhöhung des Getterstroms von 3.5 A auf 6.0 A mit 0.1 A/min und sofortiger Reduzierung auf 3.5 A nach drei Minuten bei maximaler Stromstärke.

Die Lagen, Halbwertsbreiten und integralen Intensitäten der Hauptbanden des in der Coadsorbatschicht entstandenen Reaktionsproduktes, aus den Meßserien mit beiden Verdampferkonstruktionen, sind in Tabelle 7.1. aufgelistet.

Typ A / B	ν [cm^{-1}]	Γ [cm^{-1}]	A_p^{int} [cm^{-1}]	A_s^{int} [cm^{-1}]	A_s/A_p
Bande A	1614 / 1625	60 / 75	1.2 / 0.6	1.6 / 0.7	1.3 / 0.9
Bande B	1317 / 1321	23 / 25	0.4 / 0.1	0.6 / 0.2	1.5 / 2.0
(Bande C)	1150 / n. b.	37 / -	0.3 / n. b.	0.6 / n. b.	2.0 / -

Tab. 7.1. Gegenüberstellung der Frequenzen ν , der Halbwertsbreiten Γ und der integralen Intensitäten A_{int} der Produktbanden des Coadsorbats nach dreimaligem Aufdampfen von Natrium auf eine Monolage CO_2 für beide verwendete Getter-Aufbauten (Typ A und B).

Die bereits in den Abbildungen 7.3. dargestellte Zunahme der integralen Intensität der ν_3 und der Produkthauptbande mit wachsender Natrium-Belegungsichte auf der Substratoberfläche ist in der Abbildung 7.5. graphisch dargestellt.

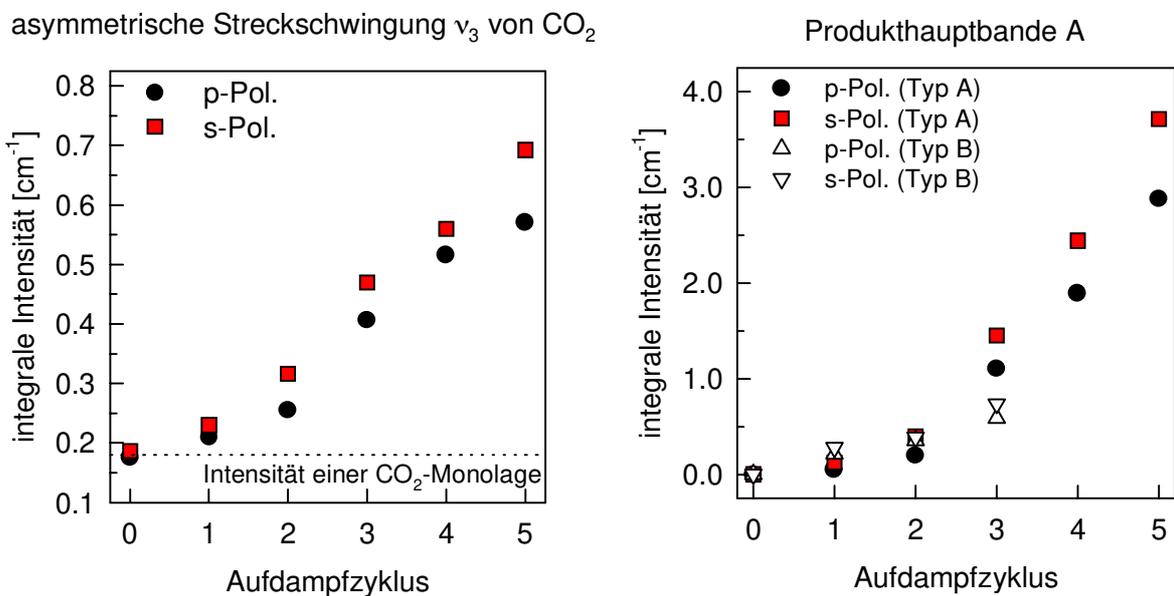


Abb. 7.5. Links: Zunahme der integralen Absorption im Bereich der asymmetrischen CO_2 -Streckschwingung mit steigender Natriumbelegung der Oberfläche (Verdampfer Typ A); Rechts: Anstieg der integralen Intensität der Absorptionsbande bei $\nu \approx 1620 \text{ cm}^{-1}$ mit zunehmendem Belegungsgrad der Oberfläche für beide Verdampfer-Typen A und B.

7.3. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen am Coadsorptionssystem CO_2 und Na auf $\text{NaCl}(100)$

Ergänzend zu den vorgestellten FTIR-Messungen wurde das Coadsorptionssystem photoelektronenspektroskopisch unter Verwendung einer $\text{MgK}\alpha$ -Röntgenquelle untersucht. Mit dem Verdampfer Typ B wurde in mehreren Versuchen in der Apparatur II aus einer Entfernung von $r = 90 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$ Natrium auf eine $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche bei einem CO_2 -Partialdruck von $4 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ aufgebracht. Die Konzentrationsänderungen von CO_2 bzw. des Reaktionsproduktes wurden wegen der deutlich höheren relativen Intensität des Sauerstoffs gegenüber dem Kohlenstoff über die Änderung des O-1s-Signals verfolgt. Desweiteren sind Änderungen der Kohlenstoffkonzentration auf der Oberfläche infolge der benachbarten Substratsignale (Na-Auger, Cl-2s) nur schlecht zu verfolgen (s. Abb. 7.6.).

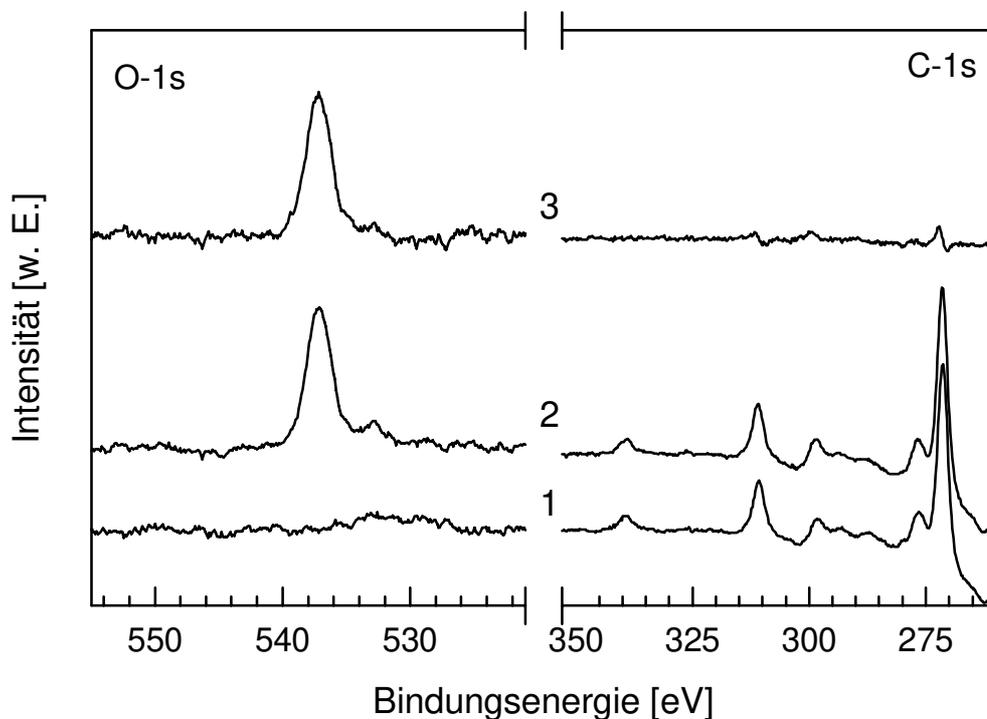


Abb. 7.6. Darstellung von XP-Spektren ($\text{MgK}\alpha$ -Quelle) im Bereich der O-1s- und der C-1s-Bande: Spektrum 1: Reine $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche, Spektrum 2: CO_2 -Monolage, Spektrum 3: Differenzspektrum (Spektrum 2 - Spektrum 1).

Nach Adsorption der CO_2 -Monolage betrug die ermittelte Abnahme²⁹ der Substratsignale $24\% \pm 7\%$ für den Na-1s- bzw. $7\% \pm 5\%$ für die Cl-2p-Banden. Die in Tabelle 7.2. aufgeführten Abschwächungen sind deutlich geringer als der nach Gleichung 3.14. berechnete Rückgang der Intensität der Photoelektronen des Substrates. In Messungen an verschiedenen Probenkristallen wurden für dieses Adsorbat im Arbeitskreis Heidberg bei Verwendung der MgK_α -Quelle ebenfalls Intensitätsminderungen der vom Substrat stammenden Photoelektronen ermittelt, die wesentlich unter den berechneten liegen {36,221}.

	MgK_α -Quelle		AlK_α -Quelle	
	Theorie	Praxis	Theorie	Praxis
Na(1s)	-41%	-(24% \pm 6%)	-28%	-(29% \pm 5%)
Cl(2p)	-18%	-(7% \pm 5%)	-16%	-(15% \pm 3%)

Tab. 7.2. Gegenüberstellung der berechneten Intensitätsabnahmen der NaCl -Substratsignale durch Adsorption einer Monolage CO_2 und der gemessenen Abschwächungen für beide verwendete Röntgenquellen (vgl. Kapitel 8 - Rückgang der Intensitäten durch eine Monolage von COS adsorbiert auf $\text{NaCl}(100)$).

Obwohl die durch die Adsorption einer CO_2 -Monolage hervorgerufenen Intensitätsänderungen bei Verwendung der MgK_α -Quelle deutlich stärker von den theoretisch berechneten Werten abweichen als dies für die AlK_α -Quelle der Fall ist, wurde zur Untersuchung der Coadsorption von $\text{CO}_2 + \text{Na}$ auf $\text{NaCl}(100)$ die MgK_α -Röntgenquelle aus den folgenden zwei Gründen der AlK_α -Röntgenquelle vorgezogen:

- 1.) Die nach der Anregung durch die MgK_α -Quelle erhaltenen Signale sind wesentlich intensiver als bei Verwendung der Aluminium-Quelle. So wird z. B. für die Na-1s- bzw. für die Cl-2p-Substratbande eine um 150 % bzw. 70 % größere integrale Intensität bestimmt.
- 2.) Je nach Wahl der Röntgenquelle liegen Substrat-Auger- und verschiedene Adsorbat-XPS-Signale im selben Bereich des Spektrums und erschweren damit quantitative Aussagen

²⁹ Die wesentlichen in die Berechnung zur Intensitätsminderung eingehenden Werte sind die mittlere freie Weglänge λ , die Anzahl der Atome, die die Abschwächung bewirken und die Elementzusammensetzung der jeweiligen Schicht (vgl. Kap. 3.4.).

über die Adsorbatbelegung. Im Falle der MgK_α -Quelle sind Änderungen der Kohlenstoff- bzw. bei Verwendung der AlK_α -Quelle der Sauerstoffbelegung von diesem Effekt betroffen (vgl. Kap. 6.1.). Infolge der höheren relativen Intensität der Sauerstoffsignale wurde im Rahmen dieser Arbeit die CO_2 -Bedeckung unter Verwendung der Mg-Anregungsquelle über die Änderungen des O-1s-Signals bestimmt.

In Abbildung 7.7. ist, ausgehend von der unbedeckten $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche (Spektrum 1), in Spektrum 2 nach der Adsorption einer Monolage CO_2 ein deutliches O-1s-Signal zu erkennen. Die ermittelte Bindungsenergie dieser Photoelektronen beträgt $E_{\text{BE}}^{\text{CO}_2} \approx 536.5 \text{ eV}$. Nach der Deponierung des Natriums auf das Adsorbat wurde eine zweite Bande im Spektrum detektiert; sie ist auf Photoelektronen einer elektronenreicheren Sauerstoff-Spezies - die Bindungsenergie wird zu $E_{\text{BE}} \approx 532.5 \text{ eV}$ bestimmt - zurückzuführen (s. Abb. 7.7. Spektren 3-5). Eine Zunahme des Na-1s-Signals wurde infolge der sofortigen Umsetzung bzw. Bedeckung des Metalls mit Gas und/oder Reaktionsprodukt, wie erwartet werden konnte, nicht beobachtet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Infrarot-Spektroskopie an diesem Coadsorbat bleibt die Intensität der Bande, die dem intakten Gasmolekül zugeordnet werden kann, im Photoelektronenspektrum während der Experimente im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant (s. Abb. 7.7. - untere Graphik).

Bedingt durch die Differenz zwischen den theoretisch bestimmten Werten und den experimentell ermittelten Daten für die Abschwächung der Substratsignale wird im folgenden die Gesamtbelegung der Kristalloberfläche durch das Coadsorbat in CO_2 -Monolagen-Einheiten angegeben. Als Grundlage zur Berechnung der auf dem Probenkristall aufgetragenen Schichtdicke kann sowohl die Abnahme der Chlor- als auch die Zunahme der Sauerstoff-Intensitäten, bezogen auf die zu Versuchsbeginn adsorbierte CO_2 -Monolage, herangezogen werden. Nach dem dritten Natrium-Aufdampfzyklus wird eine Abschwächung der Chlor-2p-Bande von 46 % gemessen. Diese Reduzierung entspricht einer hypothetischen Belegung der Kristalloberfläche mit 3.6 Monolagen CO_2 . Parallel erhöht sich im Verlauf des Coadsorptionsexperimentes das Sauerstoffsignal gegenüber der Referenzbelegung um das 2.5-fache, so daß über die Zunahme des O-1s-Signals ebenfalls eine Gesamtbelegung, die ca. 3.5 CO_2 -Monolagen entsprechen würden, bestimmt wird (s. Abb. 7.7., Spektrum 5).

Nach Temperaturerhöhung auf 120 K und der damit verbundenen Desorption der physisorbierten CO_2 -Moleküle wird sowohl aus dem Rückgang der Sauerstoffkonzentration als auch aus der Zunahme der Substratbanden eine Verringerung der Adsorbatschicht um 0.8 - 1.2 CO_2 -Monolagen berechnet. Eine weitergehende Betrachtung des Desorptionsverhaltens wird in Kapitel 7.4. vorgestellt.

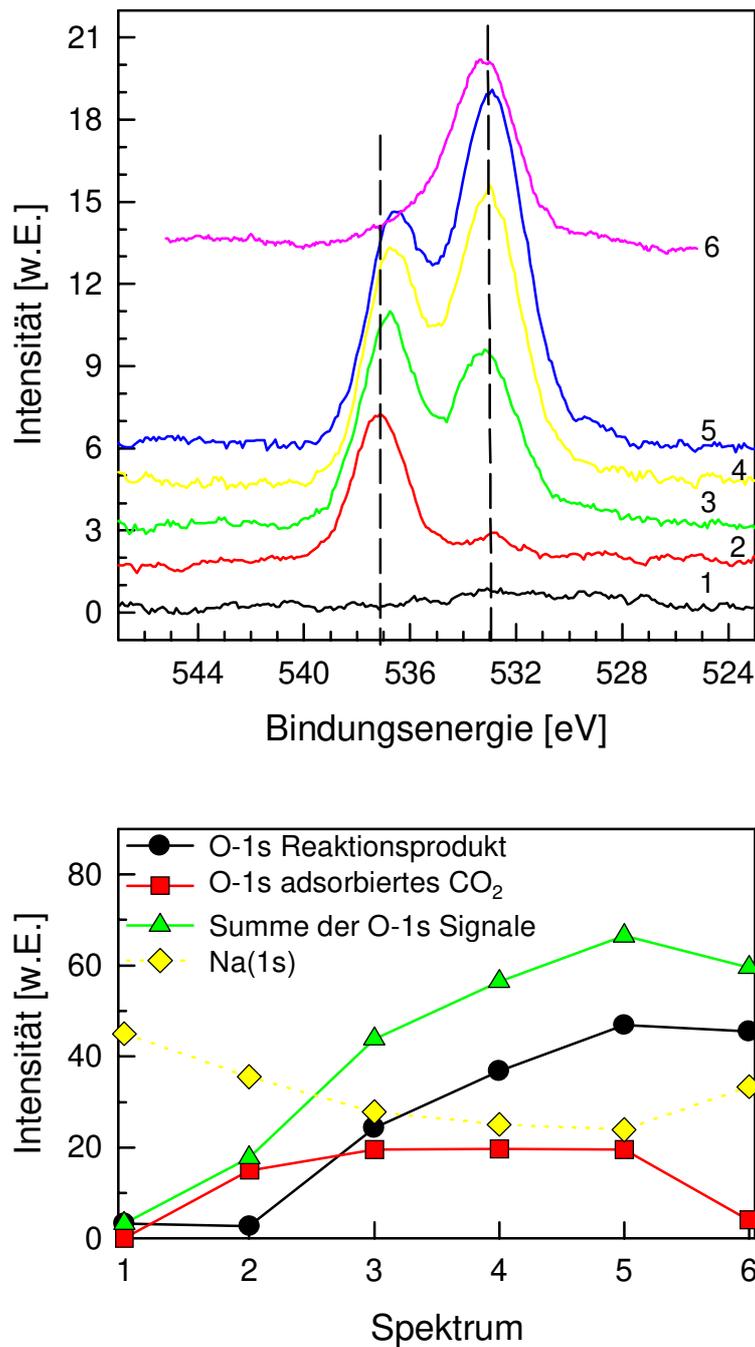


Abb. 7.7. Oben: Aufwuchsverhalten von CO_2 ($E_{\text{Bin}} \approx 536.5 \text{ eV}$) und Bildung des Reaktionsproduktes mit elementarem Natrium ($E_{\text{Bin}} \approx 532.5 \text{ eV}$) auf der $\text{NaCl}(100)$ -Fläche bei steigender Natriumbelegung. Spektrum 1: Basislinie, Spektrum 2: Adsorption von CO_2 , Spektren 3-5: Zugabe von elementarem Natrium unter Aufrechterhaltung des CO_2 -Partialdruckes, Spektrum 6: Nach Erhöhung der Proben temperatur auf 120 K ($T: 86 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$, $p_{\text{Basis}} \geq 4 \times 10^{-10} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}_2} \approx 4 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, korrigierte XP-Spektren, $\text{MgK}\alpha$ -Quelle). Unten: Darstellung der Zunahme der integralen Intensitäten der beiden Sauerstoffbanden nach Bandenentfaltung mit zwei Voigt-Funktionen. Für die elektronenreichere Sauerstoffverbindung wird eine annähernd lineare Beziehung zu der Anzahl der Aufdampfzyklen bestimmt. Die Konzentration des durch Natrium unbeeinflussten Sauerstoffs bleibt dagegen nahezu konstant.

Die Intensitätsabnahmen und resultierenden Schichtdicken des Coadsorbats sind in der Tabelle 7.3. zusammengefaßt.

	Coadsorption von Na und CO ₂	
	Intensitätsänderung [%]	Schichtdicke ³⁰
Na-1s	- 47 %	2.2ML ³¹
Cl-2p	- 46%	3.6ML
	Intensitätszunahme bezogen auf eine Monolage CO ₂	
O-1s	+ 250%	3.5ML

Tab. 7.3. Zusammenfassung der Intensitätsänderungen von Substrat- und Adsorbatbanden im Röntgenspektrum nach drei Aufdampfzyklen (vgl. Abb. 7.7.).

Unter dem mehrstündigen Einfluß der MgK_α-Quelle (t = 4.5 h) wurde eine kontinuierliche Abnahme der Bindungsenergien der Substratelemente ($\Delta E_{BE}^{Na-1s} = 1.3\text{ eV}$, $\Delta E_{BE}^{Cl-2p} = 0.8\text{ eV}$) und, in deutlich geringerem Maße, auch der Photoelektronen der sauerstoffhaltigen Verbindungen festgestellt ($\Delta E^{CO_2} = 0.5\text{ eV}$, $\Delta E^{Produkt} \leq 0.1\text{ eV}$). Diese Verschiebung ist nicht durch die Coadsorption des Natriums zu begründen, weil, wie an späterer Stelle gezeigt werden wird, der Rückgang der Bindungsenergie auch ohne Alkalimetalldotierung beobachtet wird (s. Kap. 8.2.).

7.4. Desorptionsverhalten des Coadsorptionssystems CO₂ und Na auf NaCl(100)

Nach den vorgestellten Ergebnissen zur Desorption der reinen Alkalimetalle von der Probenoberfläche, die im Rahmen dieser Arbeit mit der Raster-Kraft-Mikroskopie und Photoelektronen-Spektroskopie untersucht worden ist, soll nun die Wirkung von Temperaturerhöhungen auf das Reaktionsprodukt des Coadsorbats diskutiert werden. Nach der Präparation

³⁰ Die ermittelte Schichtdicke ergibt sich aus dem physisorbierten CO₂ und dem Reaktionsprodukt.

³¹ Infolge der Dotierung des NaCl-Kristalls mit Natrium wird aus der Intensitätsabnahme der Na-1s-Bande ein zu geringer Wert für die Schichtdicke ermittelt.

des Coadsorbats bei $T = 83 \text{ K}$ wurde die Probe in kurzen Heizperioden auf die jeweils nächste Meßtemperatur erwärmt. Bei 92 K setzt die Desorption von physisorbiertem CO_2 ein; bei einer Proben­temperatur von 124 K ist dieser Prozeß noch nicht abgeschlossen. Die beiden Absorptions­banden des Produktes weisen bis 400 K keine Abnahme der integralen Intensität auf (s. Abb. 7.8.). Nach Erhöhung der Proben­temperatur auf 333 K wächst im Bereich um $\nu = 1435 \text{ cm}^{-1}$ eine mit s-polarisiertem Licht detektierbare Bande, die möglicherweise auf eine thermisch bedingte Umwandlung des Reaktionsproduktes zurückzuführen ist. Infolge der Temperaturerhöhung tritt jedoch eine relative hohe Instabilität der Basislinie auf, die genauere Auswertungen erschwert.

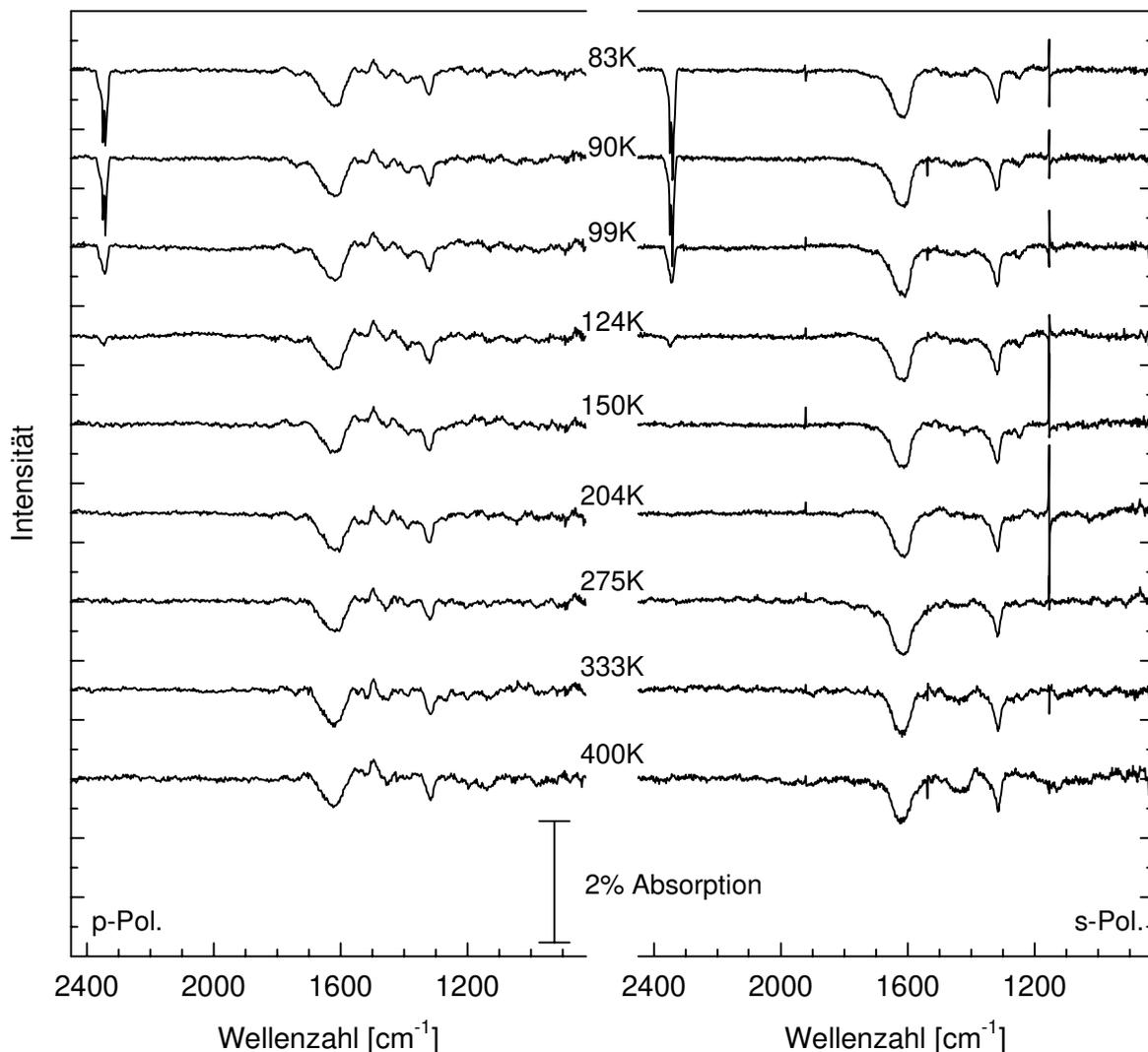


Abb. 7.8.a FTIR-Spektren, aufgenommen bei einer Temperaturerhöhung von 83 K auf 400 K ($p_{\text{CO}_2} \leq 5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$, Auflösung: 0.89 cm^{-1} , Detektor: MCT, UHV-Apparatur I).

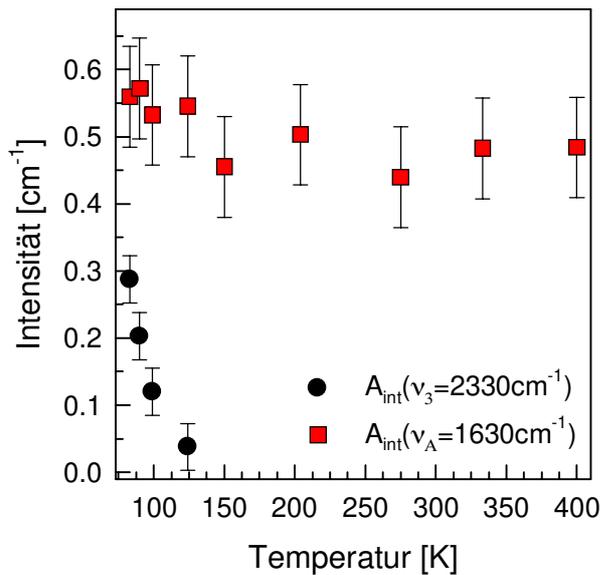


Abb. 7.8.b Darstellung der integralen Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingung von CO_2 und der Hauptbande des Reaktionsprodukts (v_A) im Temperaturintervall von 83 K bis 400 K. Infolge einer hohen Basislinieninstabilität ist die Bestimmung der integralen Absorption mit einem relativ großen Fehler behaftet.

Die photoelektronenspektroskopische Verfolgung der Desorption von der sich nach der Unterbrechung der aktiven Kühlung erwärmenden Probenoberfläche ist in den Abbildungen 7.9.a und b dargestellt ($\Delta T \approx 0.7$ K/min, Apparatur II). Analog zu den Ergebnissen der IR-Spektroskopie wird zunächst die Desorption der intakten, physisorbierten Gasmoleküle beobachtet. Bei einer Proben-temperatur von 110 K ist das CO_2 -Molekül praktisch nicht mehr nachweisbar. Eine signifikante Abnahme der elektronenreicheren Sauerstoff-Spezies ist für das betrachtete Temperaturintervall bis 120 K nicht zu ermitteln. Auch nach mehrstündigem Heizen ($t \approx 8$ h) auf $T_{\text{max}} \approx 475$ K und anschließendem Abkühlen der Probe auf 87 K ist das O-1s-Signal dieser Spezies noch detektierbar; die Intensität geht jedoch auf ca. 1/3 zurück.

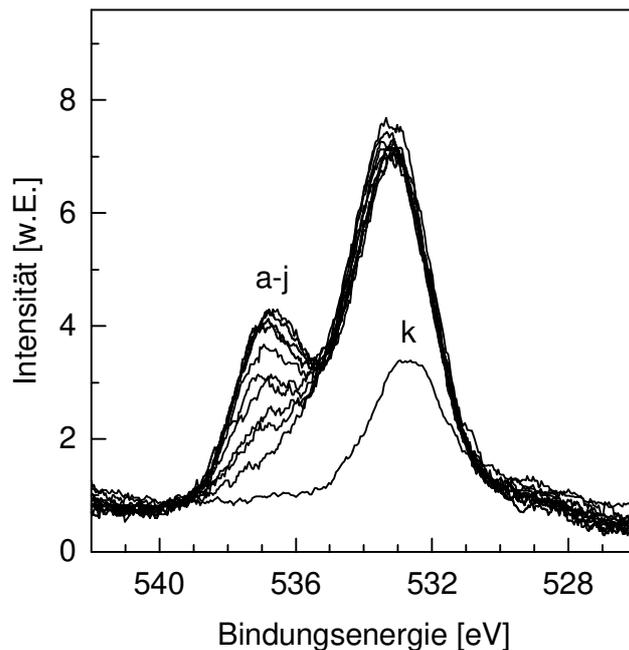


Abb. 7.9.a Darstellung der XP-Spektren bei der O-1s-Banden bei Temperaturerhöhung von 87 K auf 122 K (a-j) und der teilweisen Desorption des Reaktionsprodukts nach einer ca. achtstündigen Temperaturerhöhung auf 475 K (k). Desorption des intakten Gasmoleküls im Temperaturintervall von 97 K bis 110 K ($T = 87 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$, $\text{MgK}\alpha$ -Quelle, $p_{\text{CO}_2} \leq 3 \times 10^{-9}$ mbar, Apparatur II).

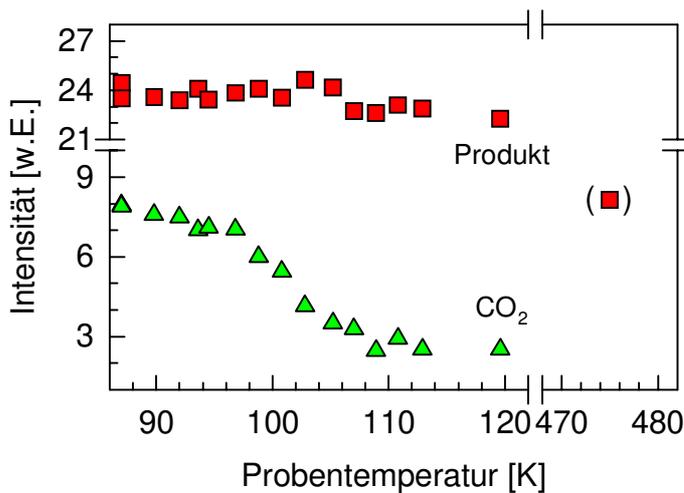


Abb. 7.9.b Abnahme der integralen Intensität beider Sauerstoffsignale bei Temperaturerhöhung von 87 K auf 122 K und der teilweisen Desorption des Reaktionsprodukts nach einer mehrstündigen Temperaturerhöhung auf 475 K ($T = 87 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$, $p_{\text{CO}_2} \leq 3 \times 10^{-9} \text{ mbar}$, MgK_α -Quelle, Apparatur II).

7.5. Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse

Nach den aus der polarisationsabhängigen FTIR- und der Photoelektronen-Spektroskopie am Coadsorptionssystem CO_2 und Na auf $\text{NaCl}(100)$ -Spaltflächen erhaltenen Ergebnissen kann zusammenfassend festgehalten werden:

i.) Wird reaktives Natrium auf einer Kochsalzoberfläche deponiert, kommt es zur spontanen Reaktion mit dem angebotenen CO_2 bzw. einer adsorbierten CO_2 -Monolage. Das Reaktionsprodukt weist zwei IR-aktive Banden bei $\nu_A \approx 1620 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_B \approx 1320 \text{ cm}^{-1}$ auf. Nachdem in Vorversuchen am System Na/ $\text{NaCl}(100)$ gezeigt werden konnte, daß das Alkalimetall in isolierten, ungeordneten Agglomeraten aufwächst, ist anzunehmen, daß das Produkt an den Clustergrenzflächen gebildet wird (vgl. Kap. 6.). Mit der Photoelektronenspektroskopie wird neben dem physisorbierten CO_2 in dem Coadsorbat eine zweite Sauerstoff-Spezies detektiert. Die Bindungsenergie des Sauerstoff-1s-Elektrons von physisorbiertem CO_2 wird zu $E_{\text{BE}} \approx 536.5 \text{ eV}$ und die des Reaktionsprodukts zu $E_{\text{BE}} \approx 532.5 \text{ eV}$ bestimmt. Die Differenz der Bindungsenergien weist auf eine deutlich erhöhte Elektronendichte am Sauerstoff des Reaktionsproduktes gegenüber dem des CO_2 -Moleküls hin. Die Zunahme der integralen Intensität der IR-Absorption im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung wird infolge

der mit XPS detektierten konstanten Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche auf eine von der Belegungsdichte des Alkalimetalls abhängige Änderung der Absorptionseigenschaften zurückgeführt. Erhöht man die Alkalimetallbelegung auf dem Substrat, so kommt es zur Ausbildung einer Vielzahl infrarot-aktiver Banden (s. Anhang Abb. A8.).

ii.) Mit Hilfe des Referenzsystems $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ kann die Qualität der (100)-Spaltflächen nach der Desorption des Natriums charakterisiert werden. Es wird eine starke Abhängigkeit der Oberflächengüte von der Substrattemperatur während der Desorption des Metalls festgestellt. Man kann zwei Fälle unterscheiden:

1.) Wird der Kristall bei Temperaturen unter 475 K ausgeheizt, so treten großflächige Schädigungen der Oberfläche durch die Desorption des Alkalimetalls auf; diese lassen sich direkt mit der Raster-Kraft-Mikroskopie und indirekt über die Bestimmung der Halbwertsbreiten einer adsorbierten CO_2 -Monolage nachweisen. Sind die Schädigungen einmal aufgetreten, läßt sich durch einen anschließenden Ausheizzyklus bei Proben Temperaturen von bis zu 600 K die ursprüngliche Güte der Oberfläche nicht wieder herstellen. Desweiteren sind Temperaturen von $T \leq 450$ K für eine quantitative Entfernung der aufgetragenen Metalle oder auch des Reaktionsprodukts mit CO_2 nicht ausreichend.

2.) Erwärmung der Probe auf $T \geq 575$ K führt reproduzierbar zu einer quantitativen Desorption des Alkalimetalls und des Reaktionsproduktes. Eine Oberflächenschädigung des Kristalls ist mit dem Sondengas CO_2 IR-spektroskopisch nicht festzustellen; es wird keine Zunahme der Halbwertsbreite der Monolagenabsorptionen beobachtet. Das Auftreten signifikanter Defekte an der Probenoberfläche kann nach den in Kapitel 6. vorgestellten AFM-Messungen ausgeschlossen werden.

Nach BREDIG und BRONSTEIN [193] ist Natrium mit NaCl nicht nennenswert mischbar. Somit kann für die Bildung der 3-dimensionalen Defekte die Desorption einer binären Mischung ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung könnte dagegen in den unterschiedlich hohen Desorptionsgeschwindigkeiten liegen. So steigt der Dampfdruck des Natriums von $p_{\text{Na}}^{375\text{K}} = 2 \times 10^{-7}$ mbar auf $p_{\text{Na}}^{575\text{K}} = 7 \times 10^{-3}$ mbar an, d. h. daß die zur Desorption benötigte Zeit um ca. fünf Größenordnungen variiert (vgl. Kap. 6).

Aus Desorptionmessungen kann für die beiden sauerstoffhaltigen Verbindungen auf stark unterschiedliche Bindungen an die Oberfläche geschlossen werden. Während die intakten, physisorbierten CO_2 -Moleküle bei geringfügiger Erhöhung der Proben temperatur auf bis zu 130 K von der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche desorbieren, ist IR-spektroskopisch bis 400 K kein signifikanter Rückgang der integralen Absorption der Reaktions-Hauptbande $\nu_{\text{A}} \approx 1620 \text{ cm}^{-1}$ meßbar. Im Bereich um 1435 cm^{-1} ist in den IR-Spektren nach Temperaturerhöhung (s. Abb.

7.8.) möglicherweise die Ausbildung einer weiteren Absorption zu beobachten ($\text{FWHM} \geq 50 \text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{int}} = 0.2 \text{ cm}^{-1}$, $T = 400 \text{ K}$). Nach einer mehrstündigen Temperaturerhöhung ($t \approx 8 \text{ h}$) der Probe ist die elektronenreichere Sauerstoff-Spezies im XP-Spektrum immer noch detektierbar ($T \geq 500 \text{ K}$, Intensitätsrückgang ca. $2/3$). Für das Reaktionsprodukt kann aufgrund der hohen Desorptionstemperatur auf eine gegenüber dem CO_2 wesentlich erhöhte Wechselwirkung mit dem Substrat geschlossen werden.

Im folgenden soll versucht werden, die durch die Coadsorption von Natrium an der Substratoberfläche entstandenen Reaktionprodukte zu identifizieren. Bereits in den Fünfziger Jahren wurde die Umsetzung von CO_2 mit elementaren Alkalimetallen und mit Alkalimetallamalgamen untersucht {244-246}. Bei Verwendung von Natrium wird das Metall quantitativ umgesetzt; es entsteht aus der Reaktion mit CO_2 überwiegend Natriumoxalat (Produktausbeute: 80 %) und als Nebenprodukt Na_2CO_3 (20 %). Ist Wasser bei der Reaktion zugegen, wird eine deutliche Verschiebung der Produktverteilung zugunsten des Carbonats beobachtet.

In einer Inertgas-Matrix wurde bei Temperaturen von 15 K von MARGRAVE *et al.* die Reaktion von Alkalimetallen mit CO_2 verfolgt. Mehrere Verbindungen $\text{MCO}_2(\text{C}_s)$, $\text{MCO}_2(\text{C}_{2v})$, M_2CO_2 , MCO_3 , MC_2O_4 , $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$) wurden nach spontaner Reduktion des Kohlendioxides detektiert und IR-spektroskopisch unterschieden {247,248}. Die Produktverteilung war stark von dem gewählten Alkalimetall abhängig. So bilden sich z. B. bei der Reaktion mit Lithium aus dem CO_2 neben dem Oxalat folgende Verbindungen: LiCO_2 , Li_2CO_2 und LiC_2O_4 . Eine weitere Erwärmung führte nach der Verdampfung der Edelgasmatrix unter CO-Abspaltung zur Bildung des Carbonats (Li_2CO_3), welches bei tieferen Temperaturen nicht detektiert wurde. In der analogen Reaktion von Natrium mit CO_2 wurden die Produkte NaCO_2 , Na_2CO_3 und $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gebildet. Die Reaktion der größeren Alkalimetalle Kalium und Cäsium mit CO_2 führte nicht zur Bildung des Oxalats, sondern zur thermisch stabileren Carbonatverbindung.

Die Reaktion von CO_2 auf einem polykristallinen Natrium-Film im UHV ist von PAUL *et al.* mittels EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) untersucht worden {70-72}. Neben einer Haftwahrscheinlichkeit von CO_2 auf der ca. 100 K kalten Natrium-Oberfläche nahe 1 wurde die Umsetzung des absorbierten Gases über die Dimerisierung von CO_2^* zum Oxalation durch Ausbildung der für das Ion charakteristischen Absorptionen bei $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$, 1350 cm^{-1} und 920 cm^{-1} beobachtet. Eine Erhöhung der Proben temperatur bewirkte ab $T = 150 \text{ K}$ die Desorption von molekularem CO_2 von der Alkalimetalloberfläche. Weitere Temperaturerhöhungen führten zur Umwandlung des Oxalats unter CO-Abspaltung in Carbonat (CO_3^{2-}).

In den gut untersuchten Coadsorptionssystemen CO_2 + Alkalimetall auf Metall- (z. B. Fe, Cu, ...) oder Metalloxydoberflächen (TiO_2 , ZnO , ...) wird festgestellt, daß es zur Bildung einer gewinkelten CO_2 -Spezies mit einer partiellen (CO_2^δ) oder ganzen Ladung (CO_2^+) kommt, die zur Bildung von Carbonat und Oxalat führt {63-69,85-88,249-256}. Allgemein wird eine Aufspaltung der Bindungsenergie zwischen CO_2 und dem Reaktionsprodukt von $\Delta E = 3\text{-}5\text{eV}$ publiziert (s. Tab. 7.5.).

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie und ihr Vergleich mit den Literaturdaten ermöglichen im Coadsorbat CO_2 und Na auf $\text{NaCl}(100)$ eine Einschränkung der möglichen Reaktionsprodukte (s. Tab. 7.4.). So kann z. B. die auf gekühlten Metalloberflächen häufig als Hauptprodukt auftretende Verbindung Natriumcarbonat bei den im Rahmen dieser Arbeit mit Natrium bedampften $\text{NaCl}(100)$ -Oberflächen ausgeschlossen werden. Gute Übereinstimmung der Lage der beiden Produkthauptbanden mit tabellierten Werten (vgl. Tab. 7.4.) der aus der Literatur bekannten möglichen Reaktionsprodukte von CO_2 mit Alkalimetallen ist dagegen für Natriumoxalat gegeben. Seine Bildung kann über einen Elektronenübertrag vom elementaren Metall auf die adsorbierten CO_2 -Moleküle unter Bildung des Radikal-Anions des Kohlendioxides ($\text{CO}_2^{\bullet-}$) verstanden werden. Das instabile Radikal-Anion (Lebensdauer $60\ \mu\text{s} \leq \tau \leq 90\ \mu\text{s}$ {85, 176}) dimerisiert zum stabilen Oxalatanion, bzw. es kommt zur Bildung von Natriumoxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) auf der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche (s. Abb. 7.10. {258,259}).

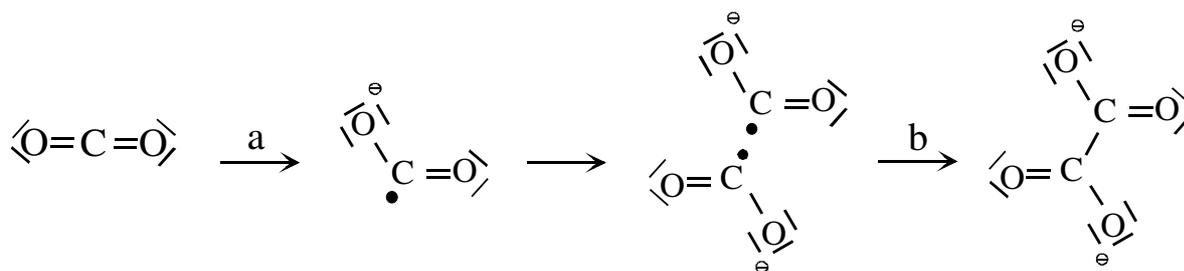


Abb. 7.10. Schematische Darstellung der Oxalatbildung: Das Kohlendioxid nimmt ein Elektron auf (a); es bildet sich das Radikal-Anion des Kohlendioxides, welches unter Bildung des Oxalatanions dimerisiert (b).

Die Dimerisierung der Radikal-Anionen muß nicht über eine C-C-Bindungsbildung, sondern kann auch über eine C-O-Verknüpfung erfolgen. Das dann entstehende Iso-Oxalatanion ($[\text{O}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}]^{2-}$) bildet unter CO-Abspaltung Carbonat (CO_3^{2-}). Dieser Reaktionsweg kann jedoch aufgrund der erhaltenen IR-Spektren ausgeschlossen werden.

Von den in Abbildung 7.11. gezeigten vier möglichen Strukturen des Oxalats können infolge der Schwingungsdaten der C-O-Streckschwingung die Spezies A I ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\nu_{\text{AI}} = 1555 \text{ cm}^{-1}$) und A IV (NaC_2O_4 , $\nu_{\text{AIV}} = 1969 \text{ cm}^{-1}$) ausgeschlossen werden.

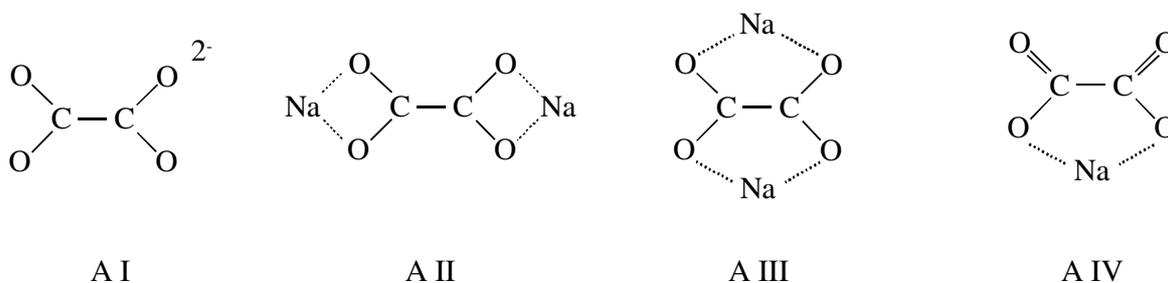


Abb. 7.11. Darstellung der vier verschiedenen Oxalat-Spezies {70}.

Substanz	Diese Arbeit	CO_2^*	LiCO_2 [Ar] C_{2v}/C_s	Na_2CO_3	LiC_2O_4	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ / Ru(001)
Frequenz [cm^{-1}]	1620 1310 1050	1671 1424 849	(1751-56) 1569-75 1305-30 798-805	1464 881 865	1969 1575	1650 1420 1319 778	1625-50 1308 807
Literatur		{257}	{247,248}	{260, 261}	{247,248}	{260}	{70}

Tab. 7.4. Auflistung der Absorptionsfrequenzen möglicher Reaktionsprodukte von CO_2 mit elementaren Alkalimetallen. Die Hauptbande der jeweiligen Verbindung ist in der Tabelle hervorgehoben.

Bei Vergleich der Absorptionsfrequenzen des Reaktionsproduktes mit den in der Literatur für Natriumoxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) verfügbaren stellt man das Fehlen einer Absorption bei einer Frequenz von $\nu = 1420 \text{ cm}^{-1}$ fest. Hierbei handelt es sich jedoch im Vergleich zu den beiden anderen detektierten Banden um eine intensitätsschwache Absorption.

Eine photoelektronenspektroskopische Unterscheidung zwischen Natriumcarbonat und Natriumoxalat ist aufgrund der nur geringfügig differierenden Bindungsenergie der O-1s-Elektronen und der experimentellen Gegebenheiten (Halbwertsbreite von 2 - 3 eV und Frequenzshift von 1 - 4 eV innerhalb eines Meßtages) kaum möglich (s. Tab. 7.5.). Während am System $\text{CO}_2 + \text{Cs}/\text{Fe}(100)$ die Existenz zweier Reaktionsprodukte nach Entfaltung der Photo-

elektronenspektren postuliert werden konnte {66}, bestärkt eine analoge Vorgehensweise im Coadsorptionssystem $\text{CO}_2 + \text{Na}/\text{NaCl}(100)$ die Aussage, daß sich im Rahmen der Meßgenauigkeit bei der Reaktion nur eine Verbindung gebildet hat. Durch die geringe Anzahl IR-aktiver Absorptionen wird diese Aussage weiter gefestigt.

Substrat	Alkalimetall	O-1s- E_{BE} [eV]		Literatur
		Adsorbat	Produkt	
NaCl(100)	Na	535.5	532.5	eigene Messung
Cu(111)	K	535-6	530/532	{73,77}
	Cs	536.0	531/532.5	{262}
Fe(110)	K	535.6-9	531/533	{64-67,69}

Tab. 7.5. Zusammenstellung von XPS-Messungen aus Coadsorptionsexperimenten mit CO_2 und Alkalimetall auf Metalloberflächen.

8. Zur Coadsorption von COS und Natrium auf NaCl(100)

In Analogie zur im vorhergehenden Kapitel diskutierten Coadsorption von Natrium und Kohlendioxid soll nun das aus COS und elementarem Natrium bestehende Coadsorbat untersucht werden. Erwartet wird auch hier eine Reaktion des Gases mit den auf der Oberfläche deponierten Natriumclustern. Die Übertragung eines Elektrons vom elektropositiven Alkalimetall auf das physisorbierte Gasmolekül und die Bildung und Dimerisierung des Radikalanions wird als wahrscheinlich erachtet. Hierbei gilt es, die geringere Stabilität der C-S-Doppelbindung des Kohlenoxidsulfids zu berücksichtigen, die zu einer Abspaltung von CO bzw. S führen könnte.

8.1. FTIR-spektroskopische Untersuchungen am System Na und COS adsorbiert auf NaCl(100)

Die Präparation der COS-Monolage erfolgte unter den in Kapitel 4 vorgestellten Bedingungen; der Alkalimetallträger befand sich in der angegebenen, von der Geometrie des Pumpstandes abhängigen Entfernung zur Probe (vgl. Kap. 7). In Übereinstimmung mit den für CO₂ vorgestellten Ergebnissen ist auch mit diesem Adsorbat nach entsprechenden Ausheizphasen vor und nach der Natrium-Exposition IR-spektroskopisch keine Minderung der Probengüte nachweisbar, d. h. Halbwertsbreite sowie maximale und integrale Intensitäten der Absorptionsbanden der Monolage können nach der Temperung reproduziert werden.

Die ausgebildete COS-Monolage weist mit steigender Natrium-Belegungsdichte im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 eine zusätzliche, im Vergleich zu den Absorptionen der Monolage niederfrequente, breite Bande³² auf (s. Abb. 8.1. u. 8.3.). Diese Absorption bei $\nu_n \approx 2035 \text{ cm}^{-1}$ ist durch eine Halbwertsbreite von $\Gamma \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ und ein Verhältnis der integralen Intensitäten von $A_s/A_p = 1.2$ gekennzeichnet. Unter der Annahme, daß auf NaCl(100) physisorbiertes Gas diese Absorptionsbande hervorruft, kann aus der Relation der integralen Absorptionen auf einen Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes des Gases zur Kristalloberfläche von $\vartheta \approx 20^\circ$ geschlossen werden. Nach dem dritten Aufdampfzyklus beträgt die integrale Intensität der Absorptionsbanden im Bereich der ν_3 mehr als den dreifachen Monolagenwert (s. Abbildung 8.1. - 8.3., Spektrum E).

³² Eine niederfrequente Bande wird nicht nur an mit Alkalimetall beschichteten Substratoberflächen, sondern auch an Spaltflächen geringerer Qualität beobachtet (vgl. Anhang A8).

Die Abnahme der integralen Intensität der scharfen Monolagenabsorptionen bei steigender Gesamtintensität im Bereich der ν_3 ist in Abbildung 8.2. dargestellt. Die Entfaltung der Spektren ergibt für die scharfen Banden der Monolage im Verlauf zunehmender Natriumbelegung bei nicht optimaler Qualität der Ausgangsoberfläche mit $A_{\text{int}} = 0.11 \text{ cm}^{-1}$ (= 80 % der ungestörten Monolage, Spektrum B), 0.07 cm^{-1} (Spektrum C, 1. Metalldosierung), 0.05 cm^{-1} (Spektrum D, 2. Metalldosierung) und 0.03 cm^{-1} (= 20 % der Monolage, Spektrum E, 3. Metalldosierung) einen sich ständig verringernden Anteil ungestörter Oberflächenbereiche.

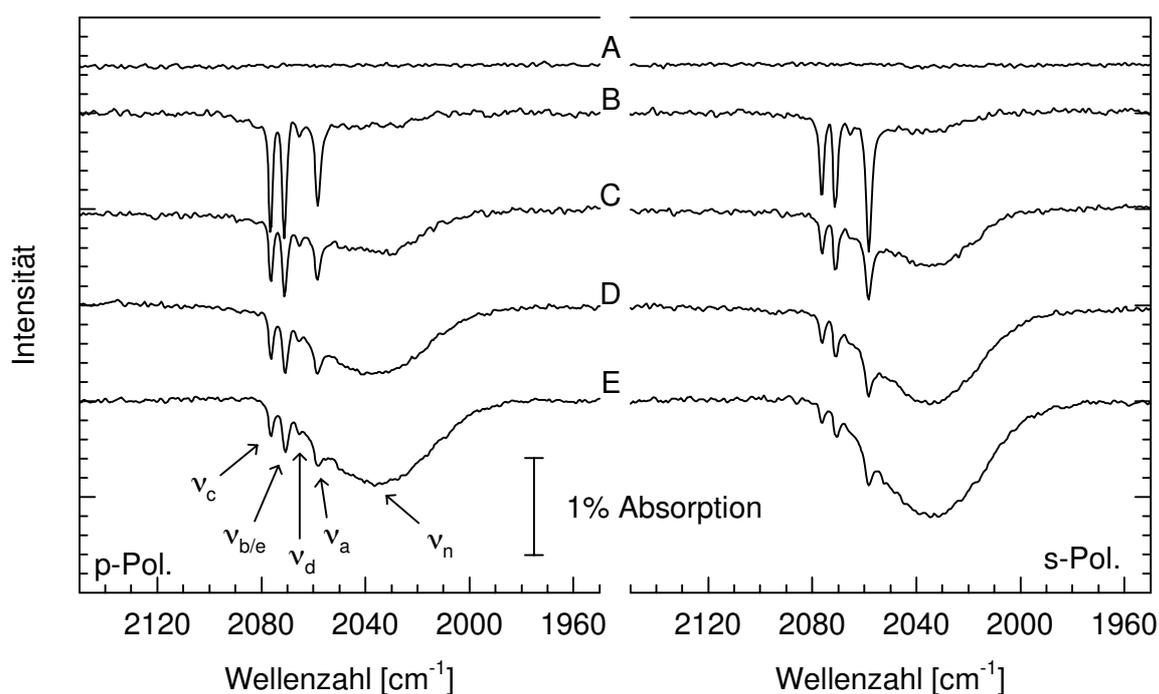


Abb. 8.1. FTIR-Spektren des Coadsorbats COS + Na adsorbiert auf NaCl(100) mit steigender Natriumbelegung unter Beibehaltung des COS-Partialdrucks im Bereich um 2000 cm^{-1} , vgl. Abbildung 8.3.; Spektrum A: Basislinie, Spektrum B: COS-Monolage, Spektrum C: Nach dem ersten Bedampfungszyklus³³ (Verdampfer Typ B), Spektren D/E: Nach dem zweiten bzw. dritten Bedampfungszyklus³⁴ ($T: 83 \text{ K}$, $p_{\text{COS}}: 3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, Detektor: MCT, Auflösung: 0.89 cm^{-1} , 512 Scans).

³³ Erhöhung des Getterstroms von 3.5 A auf 6.0 A mit einer Geschwindigkeit von 0.1 A/min und der anschließenden Reduzierung auf 3.5 A.

³⁴ Analoges Aufdampfzyklus jedoch mit drei Minuten bei maximaler Stromstärke.

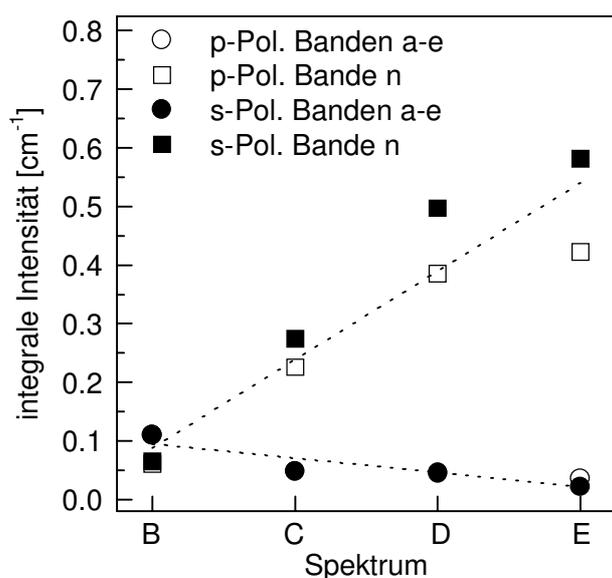


Abb. 8.2. Polarisationsabhängige integrale Intensität der scharfen Absorptionen a-e und der breiten Bande n von auf NaCl(100) adsorbiertem COS bei steigender Natriumbelegung. Die Bezeichnung der Spektren ist aus Abbildung 8.1. übernommen worden.

In der Abbildung 8.3. ist das spektrale Verhalten des Adsorbates COS/NaCl(100) im Bereich von 800 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} als Funktion zunehmender Alkalimetallbedeckung gezeigt. Unterhalb der Monolagenabsorptionen waren nach der Alkalimetall-Exposition vier breite Banden bei $\nu_{P1} = 1500\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{P2} = 1430\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{P3} = 1267\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{P4} = 910\text{ cm}^{-1}$ mit einer Halbwertsbreite von $\Gamma \geq 30\text{ cm}^{-1}$ und eine intensitätsschwache fünfte bei $\nu_{P5} = 1645\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Es wurde eine geringe Adsorption durch Kohlendioxid aufgrund der massenspektroskopisch bestimmten ca. 3 %igen Verunreinigung des Meßgases festgestellt; eine Reaktion der Natriumcluster mit CO_2 zum Oxalat wurde dagegen im IR-Spektrum nicht beobachtet.

Die Beobachtung, daß auch nach einem dreimaligen Aufdampfzyklus die Absorptionsbanden der nur gering gestörten COS-Moleküle detektierbar bleiben, stützt die Annahme, daß sich das Natrium in Clustern akkumuliert und somit größere Bereiche auf der NaCl(100)-Oberfläche vom Metall unbedeckt bleiben (vgl. die in Kapitel 6 dargestellten Raster-Kraftmikroskopischen Aufnahmen einer natriumdotierten NaCl(100)-Oberfläche).

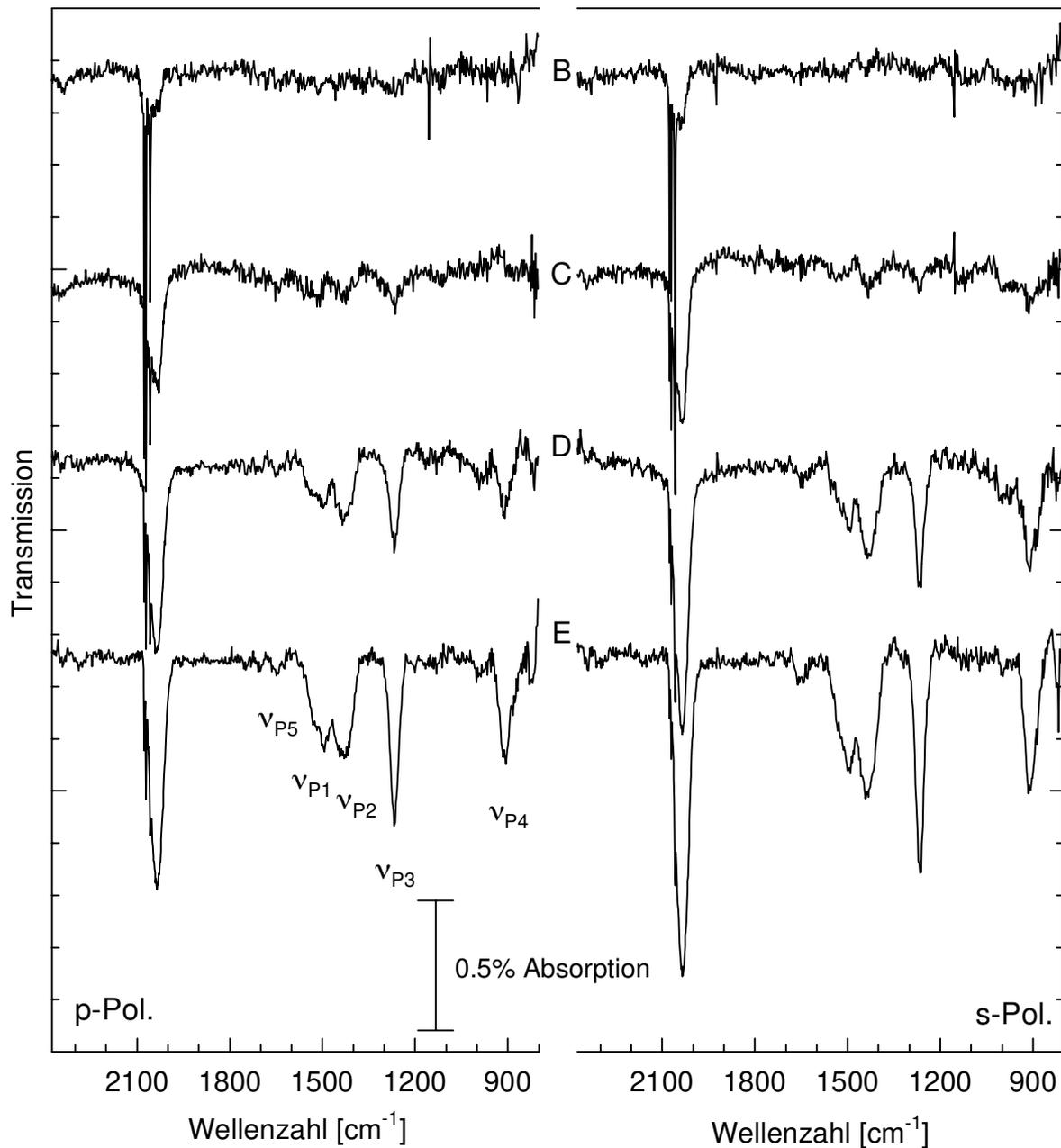


Abb. 8.3. FTIR-Spektren der Monolage COS/NaCl(100) und Bildung des Reaktionsprodukts mit Natrium nach der Adsorption des Alkalimetalls. Der Spektralbereich der ν_3 wurde bereits in Abb. 8.1. detailliert dargestellt. Spektrum B: COS-Monolage, Spektrum C: 1. Aufdampfzyklus, Erhöhung des Getterstroms von 3.5 A auf 6.0 A und anschließender Reduzierung auf 3.5 A, Spektren D/E: 2. und 3. Aufdampfzyklus, wie B mit 3 min bei maximaler Stromstärke ($T: 83\text{ K}$, $p: 3 \times 10^{-8}\text{ mbar}$, Detektor: MCT, Auflösung: 0.89 cm^{-1} , 512 Scans, Verdampfer Typ B).

Die aus den polarisationsabhängigen FTIR-Messungen erhaltenen Frequenzen und integralen Absorptionen sind in der Tabelle 8.1. zusammengefaßt.

		COS	Bande P5	Bande P1	Bande P2	Bande P3	Bande P4	CO ₂
Ausgangs- spektrum	ν [cm ⁻¹]	~2062						~2340
	$A_{\text{int}}^{\text{s}}$ [cm ⁻¹]	0.18						0.03
	$A_{\text{int}}^{\text{p}}$ [cm ⁻¹]	0.17						0.02
	$A_{\text{s}}/A_{\text{p}}$	1.06						1.41
3. Auf- dampf- zyklus	ν [cm ⁻¹]	~2035	1645	1530	1430	1267	910	n.b.
	$A_{\text{int}}^{\text{s}}$ [cm ⁻¹]	0.65	0.05	0.30	0.33	0.28	0.24	
	$A_{\text{int}}^{\text{p}}$ [cm ⁻¹]	0.46	0.03	0.24	0.21	0.21	0.20	
	$A_{\text{s}}/A_{\text{p}}$	1.41	1.67	1.25	1.57	1.33	1.20	

Tab. 8.1. Zusammenfassung der aus den polarisationsabhängigen FTIR-Messungen am Coadsorbat COS + Na erhaltenen Daten der beobachteten Banden nach einer Entfaltung mit Voigt-Funktionen ($T: 83 \text{ K}$, $p_{\text{COS}}: 3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$).

Reduziert man während der Adsorption des Alkalimetalls ($I_{\text{Getter}} = 6.0 \text{ A} \rightarrow T = 1000 \text{ K}$) das Gasangebot auf $p_{\text{COS}} \leq 5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$, so vermindert sich die Intensität der Monolagenbanden. Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie zeigen durch das Verhalten der integralen Intensitäten der O-1s- und S-2p-Banden, daß es sich nicht um eine Abnahme der COS-Konzentration auf der Oberfläche aufgrund Desorption, sondern um eine Reaktion der physisorbierten Gasmoleküle mit dem Alkalimetall handelt (s. Abb. 8.7. und 8.8.). Die noch adsorbierten und die anschließend adsorbierenden Moleküle bilden größtenteils keine gut definierte Monolagenstruktur mehr aus. Die Störung der Adsorbatgeometrie durch aufdampfendes Natrium unter Beibehaltung eines geringen COS-Partialdrucks ist in Abbildung 8.4. demonstriert. Deutlich ist zuerst die Abnahme der Belegung des Kristalls mit physisorbiertem Gas und die anschließende ReadSORPTION auf dem mit Natriumclustern bedeckten Kristall zu verfolgen (vgl. Kap. 6.).

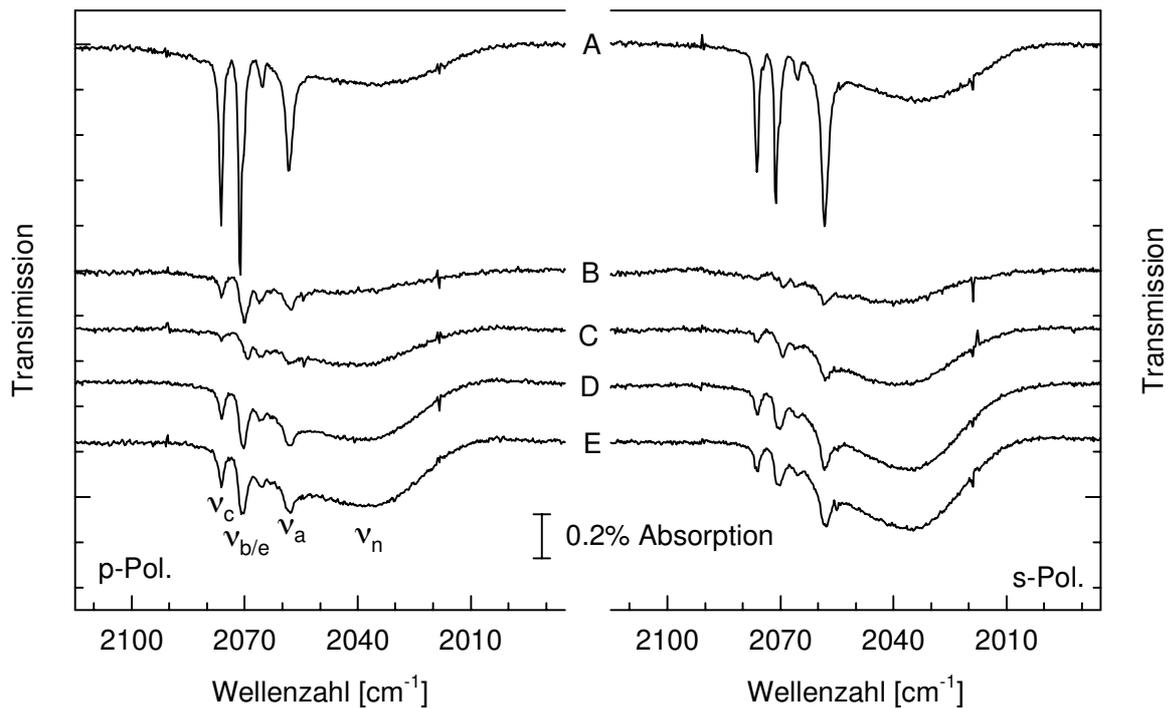


Abb. 8.4. FTIR-Spektren vor und nach der Dosierung von Natrium auf eine COS-Monolage bei geringem COS-Partialdruck. Spektrum A: COS-Monolage, Spektrum B (unmittelbar nach dem Getterbetrieb): Rückgang der integralen Intensität um ca. 50%, Spektren C-E: zunehmende Adsorption von COS nach der Natriumdeposition ($T: 83\text{ K}$, $p_{\text{COS}}: 5 \times 10^{-9}\text{ mbar}$, Detektor: InSb, Verdampfer Typ: A, COS-Dosierung: Spektrum B: 1 L/3L, C: 5L/7L, D: 16L/30L und E: 44L/52L).

Deponiert man Natrium in Abwesenheit von COS auf die Substratoberfläche, so bildet sich bei nachfolgender Gasdosierung bei $p_{\text{COS}} = 1\text{-}2 \times 10^{-8}\text{ mbar}$ und $T = 81\text{ K}$ zunächst die niederfrequente Bande n aus (s. Abb. 8.5., Spektrum B und C). Erst im weiteren Adsorptionsverlauf wachsen die typischen Monolagenbanden (Abb. 8.5., Spektrum D und E). Dieses Verhalten wird auf eine bevorzugte Adsorption des Gases auf bzw. in der Nähe der Natriumcluster und daran anschließende Belegung der durch das Alkalimetall unbeeinflussten Oberflächenplätze zurückgeführt. Setzt man die Intensität der ungestörten Monolagenabsorption mit einer Monoschicht auf einer Probenoberfläche mit geringer Defektdichte ins Verhältnis, so ergibt sich im vorliegenden Fall ein Anteil der vom Natrium unbeeinflussten Regionen der Kristalloberfläche von ca. 15 %. In diesem Experiment beträgt die integrale Gesamtabsorption $A_{\text{int}}^s = 0.31\text{ cm}^{-1}$ - ein Wert, der bei unverändertem Absorptionsquerschnitt und gleicher Anzahl an Adsorptionsplätzen³⁵ einer Belegung von $\Theta_{\text{COS}} \geq 2$ (= zwei Moleküle pro Substrationspaar) entsprechen würde.

³⁵ Die mögliche Adsorption von COS auf Natriumclustern bzw. auf dem Reaktionsprodukt ist bei der Anzahl der möglichen Adsorptionsplätze nicht berücksichtigt.

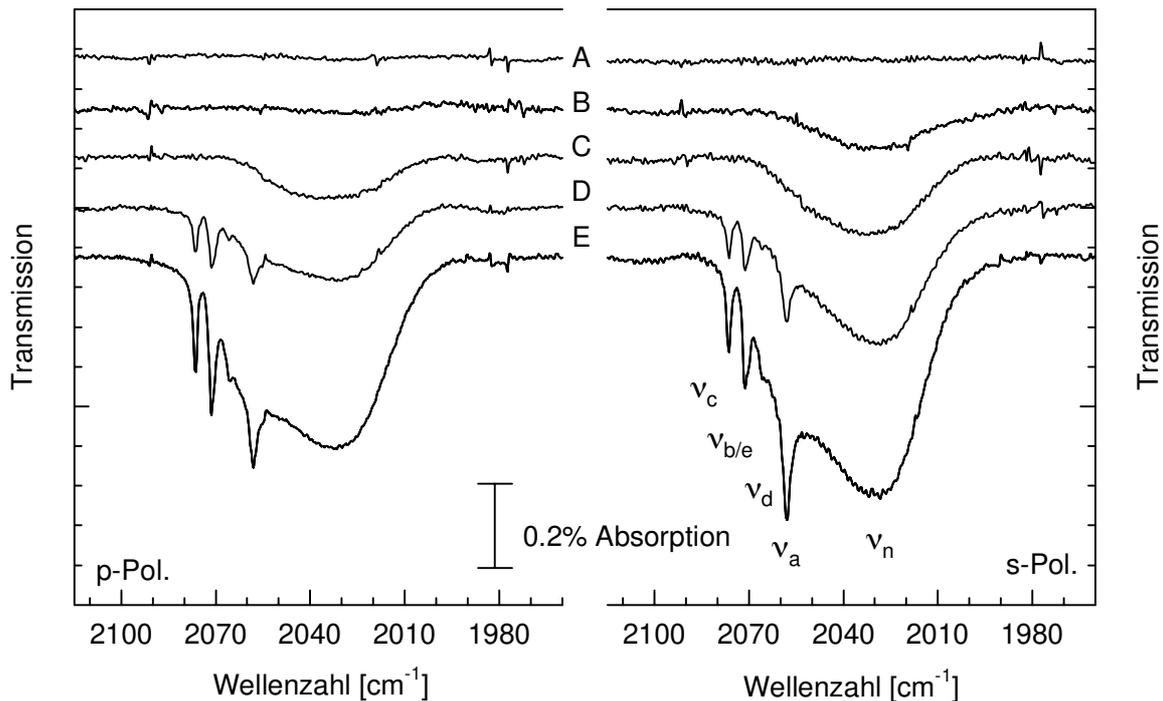


Abb. 8.5. FTIR-Spektren zur Adsorption von COS auf einer mit Natrium vorbelegten NaCl(100)-Fläche (T : 81 K, p_{COS} : $1-2 \times 10^{-8}$ mbar, Detektor: InSb, Verdampfer Typ: A). Spektrum A: Basislinie, Spektren B-E: wachsende Belegung der Oberfläche durch Kohlenoxidsulfid (B: 7L bzw. 10L Dosierung; C: 12L/14L, D: 16L/20L und E: 60L/65L), maximale integrale Absorption $A_{\text{int}}^s \approx 0.31 \text{ cm}^{-1}$.

8.2. XP-spektroskopische Untersuchungen am Adsorptionssystem COS auf NaCl(100)

Zu den später vorgestellten photoelektronenspektroskopischen Messungen an diesem Coadsorptionssystem werden hier zunächst erste XP-Untersuchungen von auf NaCl(100) physisorbiertem COS vorgestellt. Die Präparation der Monolage erfolgte unter IR-Kontrolle bei einem Partialdruck von $p_{\text{COS}} \approx 3 \times 10^{-8}$ mbar und einer Proben temperatur von $T = 85$ K innerhalb weniger Minuten. Die integrale Intensität der vollen Monoschicht wurde zu $A_{\text{int}}^s = 0.14 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Nach der Reduzierung des COS-Partialdrucks auf $p_{\text{COS}} \leq 1 \times 10^{-9}$ mbar wurde die Probe in die untere Meße ebene des Rezipienten gefahren und vor der Röntgenquelle justiert (Apparatur II). In der Abbildung 8.6. sind die XP-Spektren des unbelegten NaCl-Kristalls und die Substrat- und Adsorbatbanden nach der Adsorption der COS-Monolage dargestellt.

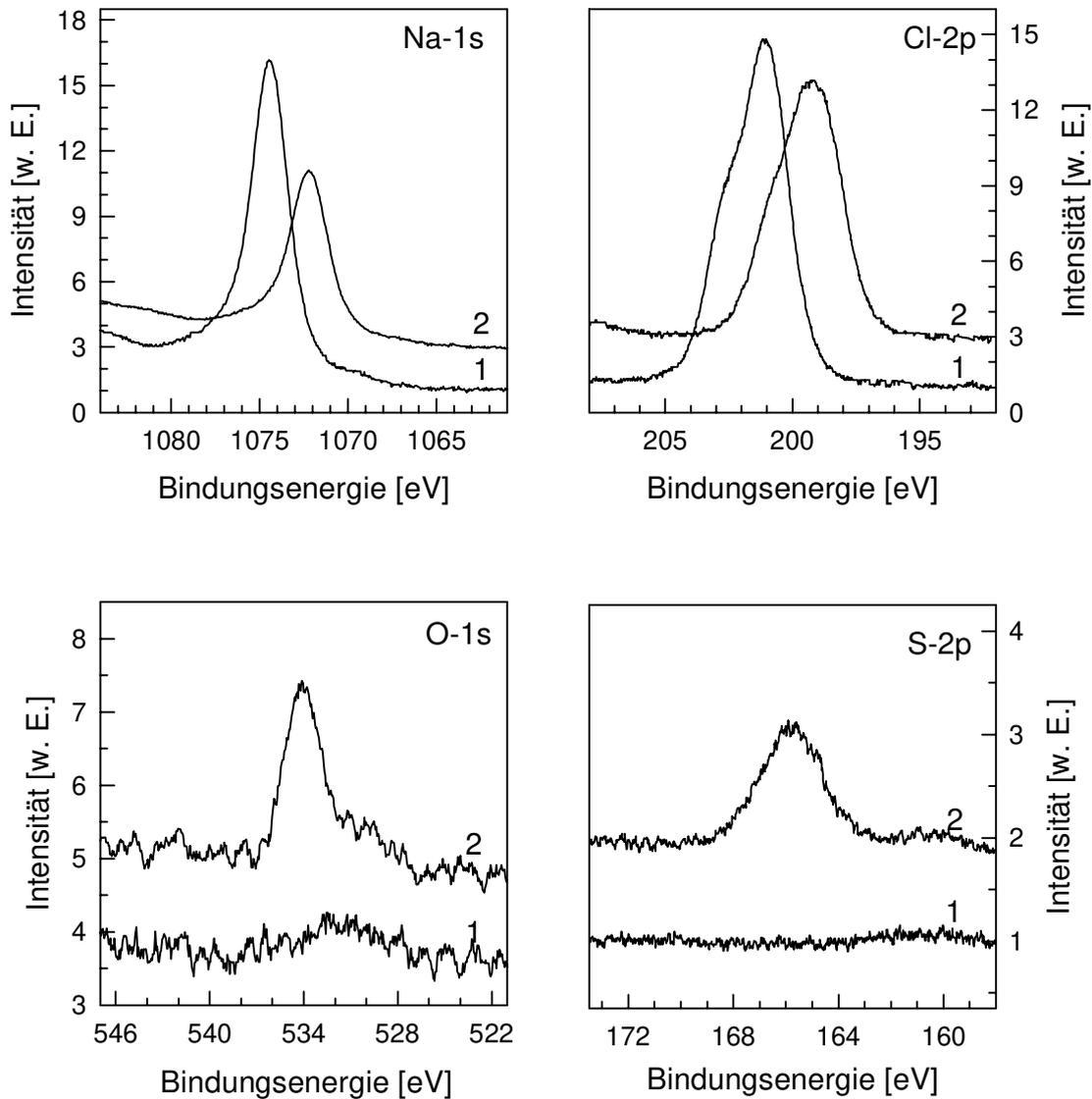


Abb. 8.6. Photoelektronenspektren der Elemente Natrium, Chlor, Sauerstoff und Schwefel von einer reinen Substratoberfläche und von mit einer COS-Monolage bedeckten Oberfläche mit unterschiedlichen Zählraten (Spektren 1: reines Substrat, Spektren 2: COS/NaCl(100), MgK α -Quelle).

Die Bindungsenergie der O-1s- und der nicht aufgetrennten S-2p-Photoelektronen³⁶ liegen bei $E_{BE} \approx 534$ eV bzw. $E_{BE} \approx 166$ eV. Die integrale Intensität der O-1s-Bande im XP-Spektrum ist in der Monolage um ca. 150 % höher als die der S-2p-Bande. Dieses Verhältnis entspricht mit dem infolge der relativen Intensitäten und der von der kinetischen Energie

³⁶ Die Bindungsenergie von COS in der Gasphase beträgt $E_{BE}^{Gas} \approx 170.7$ eV und die Aufspaltung zwischen dem 2p $_{3/2}$ und dem 2p $_{1/2}$ -Orbital $\Delta E \approx 1.4$ eV {140,165,276-278}.

der Photoelektronen abhängigen Detektionswahrscheinlichkeit berechneten Wert von 2.5:1. Die auffällige Verschiebung der Bindungsenergien der von den Substrationen stammenden Photoelektronen von $\Delta E_{BE} \geq 2$ eV wird in Abschnitt 8.4. diskutiert werden. Die durch eine adsorbierte Monolage COS bedingten experimentell ermittelten Intensitätsabnahmen der Substratsignale stimmen mit den aus den Gleichungen 3.11. berechneten Abnahmen gut überein; sie und die bestimmten Bindungsenergien sind in der Tabelle 8.2. zusammengefaßt.

	MgK $_{\alpha}$ -Röntgenquelle		
	Intensitätsänderung		Bindungsenergie [eV] vor und nach der Adsorption von COS
	Theorie	Experiment	
Na (1s)	- 38 %	-(41 % \pm 6 %)	1074.4 1072.2
Cl (2p)	- 16 %	-(17 % \pm 7 %)	201.8 198.6
O (1s)			165.8
S (2p)			531.1

Tab. 8.2. Gegenüberstellung der berechneten und der gemessenen Intensitätsabnahmen der NaCl(100)-Substratsignale bedingt durch die Adsorption einer Monolage COS für beide verwendete Röntgenquellen, sowie der gemessenen Bindungsenergien (vgl. Kapitel 7 - Rückgang der Intensitäten durch eine Monolage von CO₂ adsorbiert auf NaCl(100)).

Die absolute Zählrate der an einem Kristall durchgeführten Messungen ist für die vom COS emittierten O-1s-Photoelektronen halb so groß, wie die Werte, die an demselben Kristall für CO₂-Monolagen ermittelt worden sind. Hierbei handelt es sich um ein deutliches Indiz für die identische Belegungsdichte der auf NaCl(100) adsorbierten Monolagen von CO₂ und COS. Die Intensität der aus den S-2p-Orbitalen stammenden Photoelektronen ist etwas höher als aufgrund der O-1s-Signale erwartet werden kann (s.o.).

8.3. XP-spektroskopische Untersuchungen am Coadsorptionssystem COS und Na auf NaCl(100)

Im Verlauf des Coadsorptions-Experimentes COS + Na adsorbiert auf NaCl(100) wurde zunächst die COS-Monolage präpariert und photoelektronenspektroskopisch untersucht. Hierzu wurden innerhalb von 20 - 40 min die entsprechenden Elemente für das Substrat Na und Cl sowie für das Adsorbat O und S geprobt und die Intensität der jeweiligen Photoelektronen ermittelt (vgl. Abb. 8.6.). In mehreren Zyklen wurde nachfolgend einerseits bei geringen Partialdrücken von $p_{\text{COS}} \leq 1 \times 10^{-9}$ mbar elementares Natrium auf das Adsorbat aufgedampft und andererseits der Partialdruck des Probengases auf $p_{\text{COS}} \approx 5 \times 10^{-8}$ mbar erhöht; die jeweiligen Veränderungen innerhalb des Coadsorbats wurden photoelektronenspektroskopisch verfolgt.

Nach der ersten Deposition des Alkalimetalls auf der COS-bedeckten NaCl(100)-Oberfläche wurde auf dem Probenkristall praktisch nur noch eine auf eine elektronenreiche Verbindung zurückzuführende O-1s- und eine S-2p-Bande im XP-Spektrum nachgewiesen. Das läßt einerseits darauf schließen, daß in der entstandenen Verbindung im Vergleich zur Ausgangssubstanz geringere Bindungskräfte auf die Elektronen des Schwefels und des Sauerstoffes wirken (s. Abb. 8.7. und 8.8. - Spektrum 1), und daß andererseits das adsorbierte Gas im Rahmen der Meßgenauigkeit durch das Alkalimetall quantitativ umgesetzt wurde. Eine nennenswerte Desorption infolge der Adsorption des Natriums - die Temperatur des Alkalimetallgetters liegt bei ca. 1000 K - wurde nicht beobachtet. Nach erneuter Gasdosierung (s. Abb. 8.7. und 8.8. - Spektrum 2) wurde neben dem Produkt wieder das ungestörte adsorbierte COS-Molekül auf der Oberfläche detektiert. Eine Entfaltung der XPS-Banden ergibt eine Differenz der Bindungsenergie für die S-2p- von 4 eV bzw. für die O-1s- Photoelektronen von 5 eV. Allgemein wurde nach der Alkalimetall Deposition (Spektren: 1, 4 u. 6) eine Zunahme der elektronenreicheren Spezies auf der Probenoberfläche festgestellt. Nach der Adsorption des Natriums war im Verlauf von bis zu 60 min bei einem COS-Partialdruck von $p_{\text{COS}} \leq 1 \times 10^{-9}$ mbar praktisch keine Änderung der Gesamtkonzentration an O und S auf der Oberfläche meßbar. Eine Druckerhöhung auf $p_{\text{COS}} \approx 5 \times 10^{-8}$ mbar bewirkt eine Zunahme der Zählrate sowohl der elektronenreicheren als auch der an Elektronen ärmeren Spezies (Spektren: 2, 3, 5 u. 7). Dieser Zuwachs wird durch die nach der Erhöhung des Gasangebotes stattfindende vollständige Umsetzung des elementaren Natriums bzw. durch die anschließende Physisorption von COS-Molekülen auf dem Substrat zurückgeführt. Allgemein verringert sich die Intensität der aus dem Substrat stammenden Photoelektronen im Verlauf des Experimentes, weil die Mächtigkeit der Coadsorptionsschicht fortwährend erhöht wurde. Die in der Abbildung 8.8. dargestellten Intensitätsverläufe von Cl-2p und Na-1s-Banden unterscheiden sich infolge der Natriumdeposition deutlich. Während die energiereichen Photoelektronen des Substratanions mit der kontinu-

ierlich wachsenden Adsorbatschicht zu einem immer geringeren Anteil detektiert werden können, nimmt die Intensität des Na-1s-Signals bei COS-Dosierung ab und bei Natriumexposition zu. Eine Aufspaltung der Na-1s-Bande wurde im Verlauf des Experimentes wegen der im Verhältnis zur Halbwertsbreite der Anregungsquelle von $\Gamma = 0.7$ eV nur geringfügig differierenden Bindungsenergien $\Delta E_{BE} = 0.2$ eV zwischen elementarem Natrium und dem Natrium-Kation nicht beobachtet.

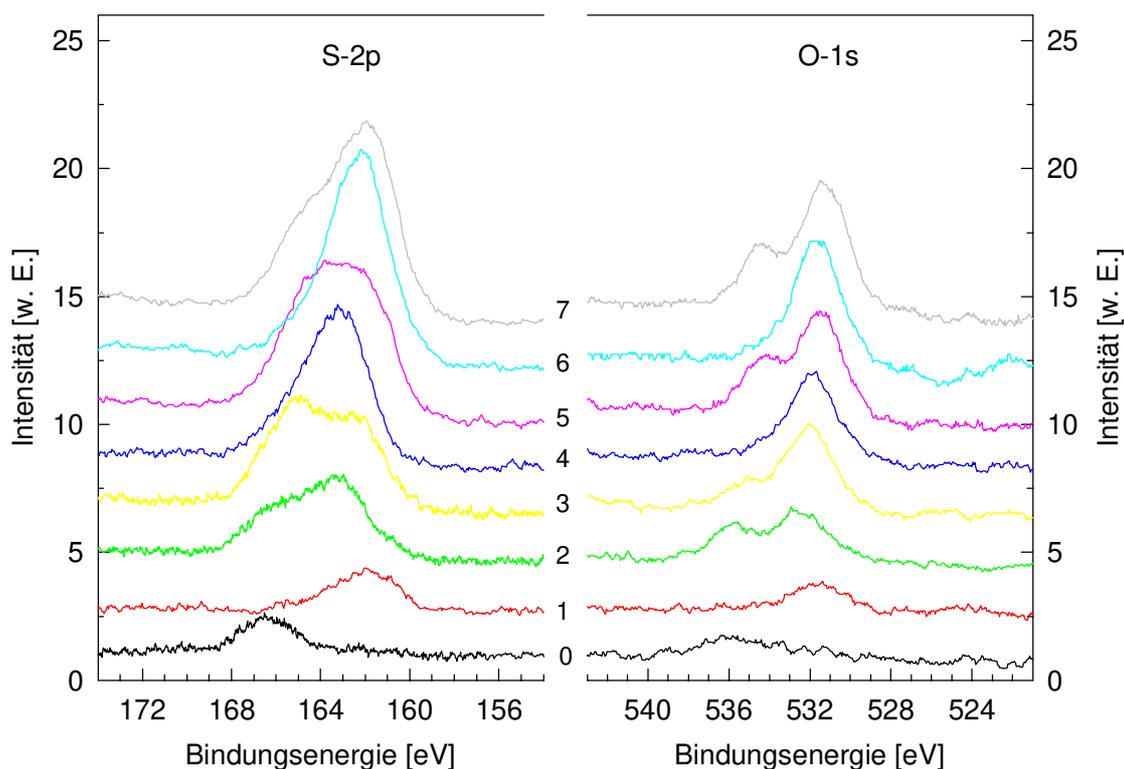


Abb. 8.7. XP-Spektren der S-2p- ($E_{BE} \approx 165$ eV bzw. 162 eV) und O-1s-Photoelektronen ($E_{BE} \approx 535$ eV bzw. 532 eV) nach der wechselseitigen Adsorption von COS (Spektrum: 0, 2, 3, 5 und 7) und Na (Spektrum: 1, 4 und 6) auf NaCl(100).

Das beobachtete Verhalten wird durch die Adsorption von COS auf - nach der vorherigen Reaktion zwischen physisorbiertem Gas und reaktivem Metall im Coadsorbat - freien Oberflächenplätzen bzw. der molekularen Adsorption von COS auf dem Produkt einerseits und andererseits durch die Reaktion des noch nicht abreagierten Alkalimetalls mit dem anschließend angebotenen Gas erklärt. Die Gesamtintensität des O-1s-Signals erhöhte sich im Verlauf des Experimentes auf den vierfachen Wert bezüglich einer COS-Monolage. Das Verhältnis zwischen dem auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff und Schwefel schwankt im Verlauf der Messung im Bereich von 1 : 0.8 - 1.2.

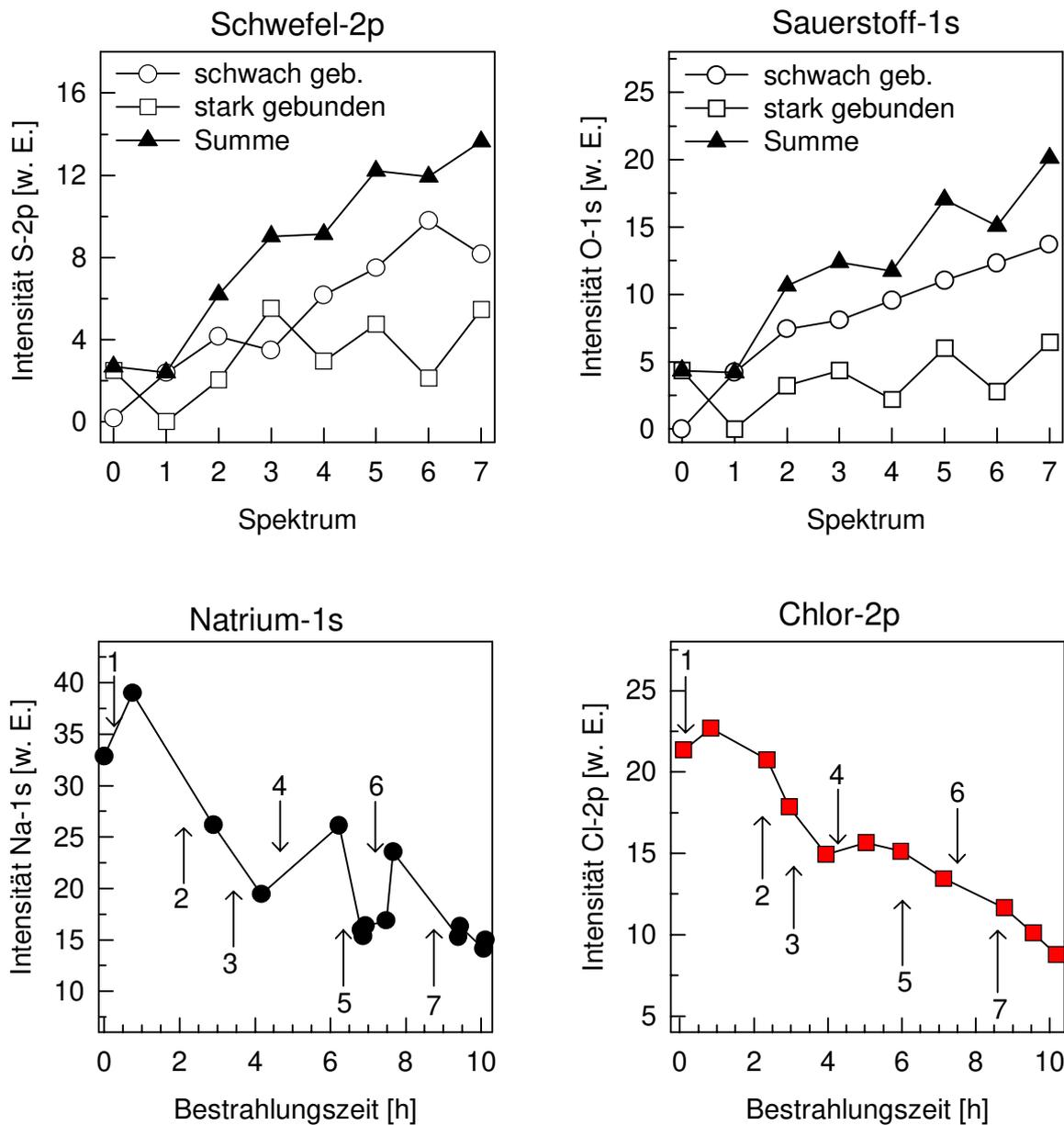


Abb. 8.8. Oben: Intensitätsveränderungen der unterschiedlich stark gebundenen Elektronen aus den S-2p- und O-1s-Orbitalen. Allgemein ist eine zunehmende Belegung der Kristalloberfläche durch das Reaktionsprodukt festzustellen. Die Konzentration der Spezies mit der höheren Bindungsenergie bleibt näherungsweise konstant ($p_{\text{Basis}} \leq 5 \times 10^{-10}$ mbar, Verdampfer Typ B, $p_{\text{COS}} \approx 5 \times 10^{-8}$ mbar, Dosiermenge pro Intervall: 7 - 30 L COS, MgK $_{\alpha}$ -Quelle). Unten: Entwicklung der Na-1s- bzw. der Cl-2p-Intensitäten im Verlauf des Coadsorptionsexperimentes. Die markierten Positionen kennzeichnen die verschiedenen Veränderungen auf der Oberfläche. An den Punkten 1, 4 und 6 wurde elementares Natrium freigesetzt und an den Punkten 2, 3, 5 und 7 der COS-Partialdruck erhöht.

Im Verlauf der 11-stündigen Einwirkung der Röntgenquelle auf den NaCl-Kristall kam es zu dem bereits erwähnten Effekt der kontinuierlichen Verschiebung der Bindungsenergien der detektierten Photoelektronen von: $E_{BE}^{S(2p)} = 163.1 \text{ eV} - 161.8 \text{ eV}$ bzw. $166.0 \text{ eV} - 164.6 \text{ eV}$ und $E_{BE}^{O(1s)} = 532.6 \text{ eV} - 531.3 \text{ eV}$ bzw. $535.9 \text{ eV} - 534.5 \text{ eV}$; dies entspricht einer Zunahme der kinetischen Energie der Photoelektronen (vgl. Abb. 8.7.). Eine Beeinflussung der kontinuierlichen Verschiebung durch das adsorbierende Alkalimetall oder die zunehmende Belegung mit z. B. Schwefel war nicht meßbar³⁷. Weil die Verschiebung unabhängig von der Deponierung der Alkalimetalle auf der Substratoberfläche auftritt, kann diese nicht den Shift der Bindungsenergien verursachen (vgl. Kapitel 6); anstelle dessen wird eine zeitlich nicht stabile Oberflächenaufladung des Isolatoreinkristalls zu vermutet.

Bezüglich der im Coadsorbat entstandenen Produktschicht kann folgendes festgehalten werden: 1.) Der Intensitätsrückgang der Photoelektronen des Substratkations ist infolge des auf der Oberfläche adsorbierten Natriums deutlich geringer als der der Substratanionen. 2.) Aus der Abnahme der Chlorintensitäten können Rückschlüsse auf die Dicke des Reaktionsproduktes gezogen werden. 3.) Die prozentuale Zunahme der O-1s- und S-2p-Banden ist aufgrund von Abschwächungseffekten innerhalb des Coadsorbats geringer als aus der Abnahme der Cl-2p-Bande berechnet³⁸. 4.) Für das auf der Oberfläche detektierte Coadsorbat wurde ein Verhältnis Sauerstoff zu Schwefel von 1:0.7-1.0 detektiert.

Die Zusammenfassung der ermittelten Intensitätsänderungen und der resultierenden Dicke des Produktes - bezogen auf eine COS-Monolage - ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Element	Intensitäts- änderung	Schichtdicke ³⁹
Na-1s	- 75%	3.0ML
Cl-2p	- 60%	6.0ML
S-2p	+ 500%	≈ 6ML ⁴⁰
O-1s	+ 460%	≈ 5ML

Tab. 8.4. Zusammenfassung der Intensitätsänderungen der Zählrate der Photoelektronen des Substrates und Adsorbates nach der wechselseitigen Dosierung von COS und elementarem Natrium ($p_{Basis} \leq 5 \times 10^{-10}$ mbar, MgK α -Quelle, Verdampfer Typ B, $p_{COS} \approx 5 \times 10^{-8}$ mbar, Dosierungsmenge pro Intervall: 7 - 30L COS).

³⁷ Nach von BACKHAUS durchgeführten Experimenten ist diese Zunahme der kinetischen Energie der aus dem Substrat stammenden Photoelektronen auch ohne wachsende Adsorbatschicht meßbar {222}.

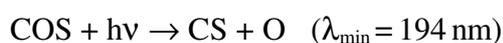
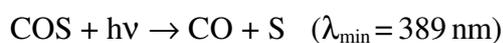
³⁸ Sobald mehr als eine Adsorbatschicht vorliegt, wird ein gewisser Anteil der Photoelektronen aus einer unteren Schicht durch darüber liegende Schichten sorbiert (vgl. Kap. 3.4.).

³⁹ Schichtdicke und Intensitätszunahme sind jeweils auf eine COS-Monolage bezogen.

⁴⁰ Schichtdicke bezogen auf eine COS-Monolage ohne Berücksichtigung von Abschwächungseffekten durch die Coadsorbatschicht.

8.4. XP-spektroskopische Untersuchungen zur Fragmentierung des auf NaCl(100) adsorbierten COS-Moleküls

Für die XP-spektroskopische Verfolgung sowohl der COS-Monolage als auch der vermuteten Reaktion von COS mit Natrium im Coadsorbat muß die Instabilität des Moleküls gegenüber der Röntgenstrahlung berücksichtigt und überprüft werden. Wie von EGGELING {61} an der auf NaCl(100) adsorbierten Monoschicht gefunden wurde, dissoziiert das adsorbierte Molekül unter der Einwirkung einer Xe-Blitzlampe. Theoretisch ist der Zerfall in die folgenden Fragmente möglich:



Mit dem von EGGELING verwendeten Aufbau, bei dem die Probe vor allem mit Licht von Wellenlängen $\lambda \geq 200 \text{ nm}$ bestrahlt wurde, konnte nur der erste Prozeß beobachtet werden. Während der erzeugte atomare Schwefel z. T. desorbierte, blieb der Großteil des Schwefels auf der Oberfläche zurück und reagierte teilweise mit dem COS weiter zu $\text{CO} + \text{S}_2$. Der Schwefel konnte bei Temperaturen $T \geq 350 \text{ K}$ quantitativ von dieser entfernt werden ($p_{\text{S}}^{400 \text{ K}} = 9 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ {116,174}).

Zur Untersuchung der Dissoziation von COS unter der Einwirkung der ungleich energiereicheren Photonen der Röntgenquelle wurde der Kristall bei einem Partialdruck von $3 \times 10^{-8} \text{ mbar} \leq p_{\text{COS}} \leq 6 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ und einer Temperatur von $T = 87 \text{ K}$ für mehrere Stunden der Bestrahlung durch die MgK_{α} -Röntgenquelle ausgesetzt.

Nach der mehrstündigen Bestrahlung der COS-Monolage durch die Röntgenquelle hat sich im IR-Spektrum die integrale Intensität im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung durch die Ausbildung einer niederfrequenten Bande ($\nu \approx 2035 \text{ cm}^{-1}$, vgl. Abschnitt 8.1.) um ca. 45 % auf 0.24 cm^{-1} gegenüber dem Wert der Monoschicht erhöht. In den in Abbildung 8.9. gezeigten Spektren entfallen auf die scharfen Monolagenabsorptionen ca. 35 % der Gesamtintensität ($= 0.09 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 64 \%$ der Absorption der ungestörten Monoschicht). Darüber hinaus sind möglicherweise bei starkem Rauschen noch drei weitere Banden bei $\nu \approx 1410 \text{ cm}^{-1}$, 1200 cm^{-1} und 1015 cm^{-1} zu erkennen. Da es bei dem verwendeten Detektor (InSb) in diesem Frequenzbereich nach längeren Messungen zu Instabilitäten kommen kann, sind diese als Erklärung für die niederfrequenten „Absorptionsbanden“ nicht mit Sicherheit auszuschließen.

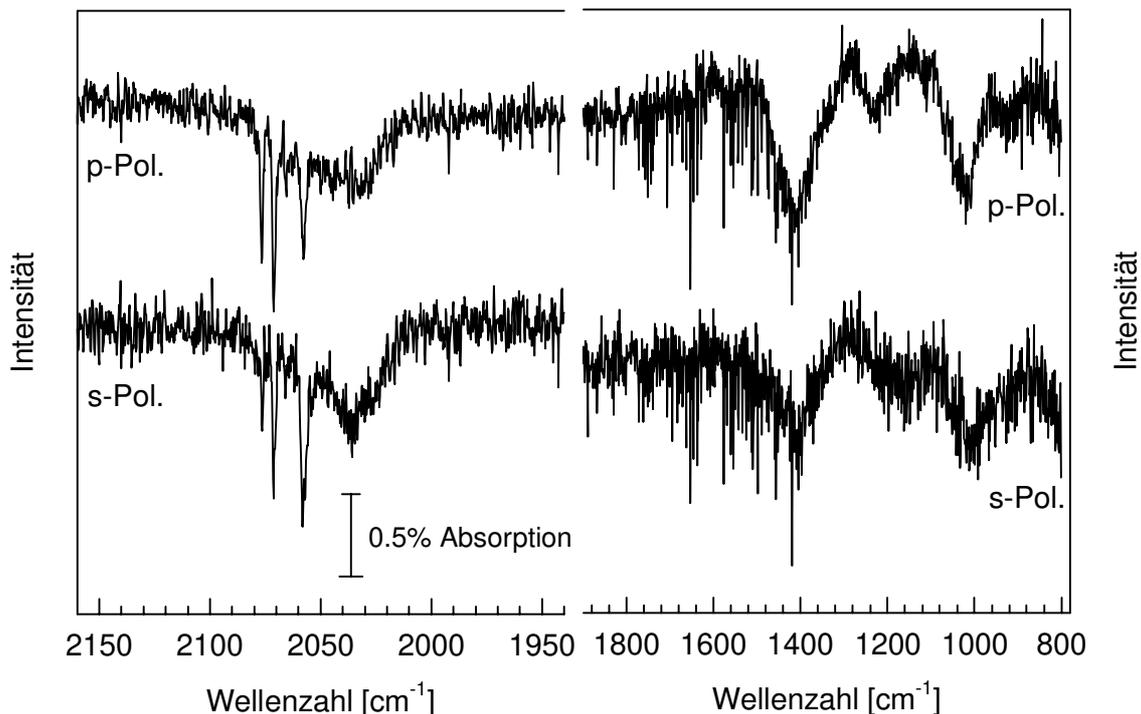


Abb. 8.9. FTIR-Spektren der COS-Monolage nach ca. 7 h Bestrahlung des Adsorptionssystems durch eine MgK α -Röntgenquelle (3×10^{-8} mbar $\leq p_{\text{COS}} \leq 5 \times 10^{-8}$ mbar, T: 85 K).

Im Verlauf des Experiments zur Stabilität des COS-Moleküls gegenüber der Einwirkung der MgK α -Röntgenquelle nimmt die Intensität der Substratbanden im Photoelektronenspektrum nach Ausbildung der COS-Monolage weiter ab bzw. die der Schwefel-2p-Signale bei konstanter Sauerstoffbelegung auf der Substratoberfläche zu. Aus der nahezu konstanten Intensität der O-1s Signale kann geschlossen werden, daß sich trotz der fortwährenden Fragmentation des Moleküls aufgrund des vorhandenen Gasangebots weiterhin eine Monolage COS auf dem Kristall befindet, da aus der Fragmentation entstehendes Kohlenmonoxid bei der herrschenden Proben temperatur von $T \approx 85$ K sofort von der Substratoberfläche desorbiert. Die entsprechenden XP-Spektren und die Entwicklung der integralen Intensitäten der XP-Banden sind in den Abbildungen 8.10. u. 8.11. dargestellt.

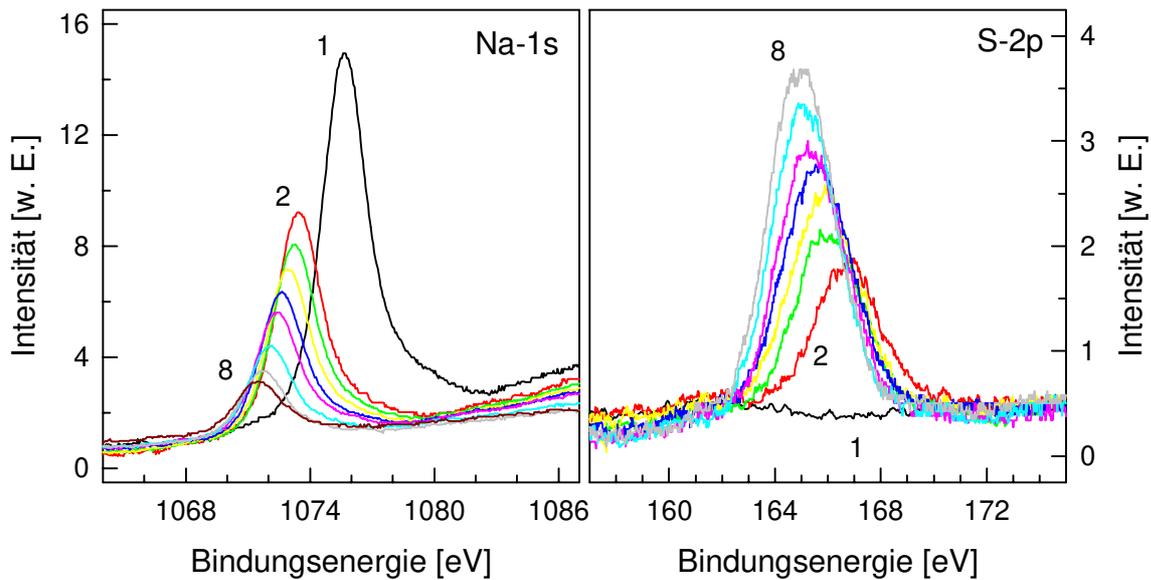


Abb. 8.10. Veränderung der Na(1s)- und der S(2p)-XP-Spektren im Verlauf einer ca. 7 h Einwirkung der MgK_{α} -Röntgenquelle auf das Adsorbatsystem COS/NaCl(100) unter Aufrechterhaltung des COS-Partialdrucks ($3 \times 10^{-8} \text{ mbar} \leq p_{\text{COS}} \leq 6 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, Dosiermenge: 1200 L COS, 2. Versuchsreihe, $T = 87 \text{ K}$, MgK_{α} -Quelle).

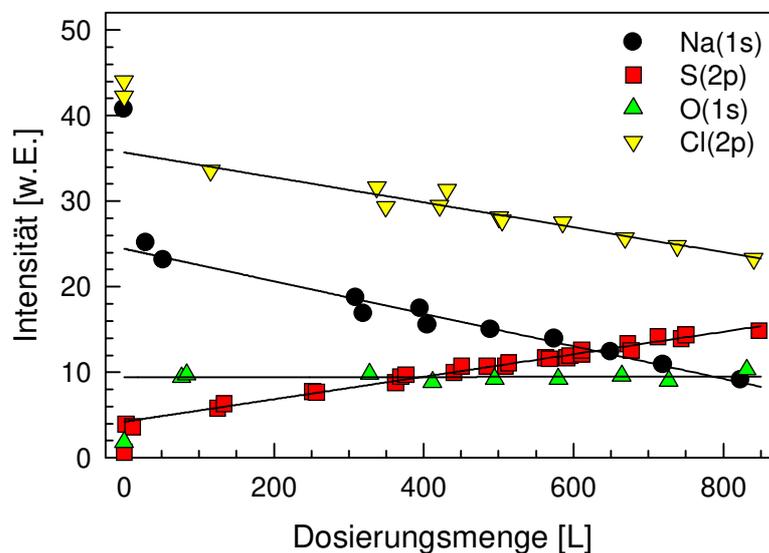


Abb. 8.11. Intensitätsänderungen der beiden Substrat- (Na-1s und Cl-2p) und zweier Adsorbatbanden (O-1s und S-2p) im Photoelektronenspektrum bei konstantem COS-Partialdruck. Nach der Ausbildung der Monolage kommt es zur monotonen Abnahme der Substratintensitäten und zur Zunahme der Schwefelkonzentration auf der Oberfläche bei konstanter Sauerstoffbelegung. Die Bestimmung der Gesamtabdeckung mit Schwefel über die Intensitätsänderung von Substrat und Schwefel ergibt ≈ 3.5 Monolagen ($3 \times 10^{-8} \text{ mbar} \leq p_{\text{COS}} \leq 6 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, 2. Versuchsreihe, $T = 87 \text{ K}$, MgK_{α} -Quelle).

Die nach einer Dosierung von 800 L in $t = 7.5$ h bzw. in einer zweiten Versuchsreihe mit 1200 L in ebenfalls $t = 7.5$ h ermittelten Werte für die Intensität des Schwefelsignals betragen das 3.5-fache (1. Versuchsreihe) bzw. 4.4-fache (2. Versuchsreihe) des für die COS-Monolage ermittelten. Aus den Abnahmen der Substratbanden mit zunehmender Schwefelbelegung kann die Dicke der erzeugten Schwefelschicht nicht exakt bestimmt werden, weil zur Berechnung der mittleren freien Weglänge λ_m ihre Struktur benötigt wird. Die in der Tabelle 8.3. angegebenen Schichtdicken beziehen sich aus diesem Grund auf die Abschwächung, die eine Monolage COS bewirkt. Übereinstimmend ergibt sich aus der Intensität der Schwefel-2p-Photoelektronen und der Abnahme der Substratintensitäten eine Gesamtschichtdicke, deren Absorptionseigenschaften mit einer ca. 3 - 3.5 (1. Versuchsreihe) bzw. 4 - 4.5 (2. Versuchsreihe) COS-Monolagen dicken Schicht korrespondieren. Berücksichtigt man, daß infolge des COS-Partialdruckes von $3 - 6 \times 10^{-8}$ mbar ständig eine physisorbierte Monoschicht vorliegt, folgt für die Schwefelschicht eine Abschwächung, die 2 - 2.5 bzw. 3 - 3.5 COS-Monolagen entspricht.

	1. Versuchsreihe (800 L, $t = 7.5$ h)		2. Versuchsreihe (1200 L, $t = 7.5$ h)	
	Intensitätsänderung [%]	Schichtdicke	Intensitätsänderung [%]	Schichtdicke
Na-1s	-78 %	3.0 ML	- 88 %	4.3 ML
Cl-2p	-46 %	3.4 ML	- 57 %	4.7 ML
	Intensitätszunahme bezogen auf eine Monolage COS		Intensitätszunahme bezogen auf eine Monolage COS	
S-2p	+ 250 %	3.5 ML	+ 340 %	4.4 ML
O-1s	+ 7 %	1.1 ML	+ 17 %	1.2 ML

Tab. 8.3. Intensitätsänderungen der Substrat- und Adsorbatbanden im Röntgenspektrum nach mehrstündiger Bestrahlung unter Aufrechterhaltung des COS-Partialdruckes (3×10^{-8} mbar $\leq p_{\text{COS}} \leq 6 \times 10^{-8}$ mbar, $T = 87$ K, $\text{MgK}\alpha$ -Quelle).

Aus der Zu- bzw. Abnahme der Zählraten des Schwefels bzw. des Substrates wird ein Wachstum der Schwefelschicht von ca. 3 % einer Monolage pro Langmuir angenommen. Nach der von EGGELING {61} vorgestellten Abschätzung ist die Fragmentationsrate des COS-Moleküls um ca. 15 % höher, da ein geringer Teil des Schwefels nicht auf der Oberfläche adsorbiert bleibt. Bei dem gewählten Dosierungsdruck von $p_{\text{COS}} = 3 - 6 \times 10^{-8}$ mbar ergibt sich eine Rate von ca. 1×10^{11} Molekülen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Genauere Aussagen über den Wachstumsprozeß der Schwefelschicht können nicht getroffen werden. Eine Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit, wie sie häufig bei der Ausbildung geschlossener Schichten auftritt {221}, wird nicht beobachtet. Aus diesem Grund wird angenommen, daß ein Volmer-Weber-Wachstum bzw. ein simultanes Wachstum mehrerer Schicht vorliegen kann, obwohl im Gegensatz zur Alkalimetalldeposition in guter Näherung eine lineare Beziehung zwischen Dosierungsmenge und der Substrat- bzw. Adsorbantintensität besteht.

Nach der Adsorption von COS auf NaCl(100) wird, im Gegensatz zur Adsorption von CO₂ (vgl. Kap. 7.), eine sprunghafte Minderung der Bindungsenergien der Photoelektronen des Substrates von 2.2 eV (Na-1s) und 2.4 eV (Cl-2p_{1/2}) beobachtet (vgl. Abb. 8.4.a). Ein qualitativ vergleichbarer Effekt ist auch nach der Adsorption von Wasser auf NaCl(100) zu beobachten {36}. Im Verlauf fortwährender Einwirkung der Röntgenstrahlung weisen alle detektierten Elektronen einen deutlichen Shift zu niedrigeren Bindungsenergien auf. Dieser wird durch Auftragung der Bindungsenergie gegen die Bestrahlungsdauer des Kristalls ermittelt und beträgt zwischen 0.3 eV/h für die Na-1s-, S-2p- und Cl-2p- und 0.4 eV/h für die O-1s-Photoelektronen (s. Abb. 8.12.). Die Bindungsenergie der beobachteten Photoelektronen nimmt zwar bei jedem verwendeten Kristall und Adsorbatsystem während der Einwirkung der Röntgenquelle ab, die Geschwindigkeit dieser Abnahme schwankt jedoch von Kristall zu Kristall stark. Zwar wird eine elektrostatische Aufladung des Kristalls im Verlauf der Bestrahlung erwartet, diese sollte aber, da Elektronen vom Isolator entfernt werden, zu höheren Bindungsenergien führen. Der beobachtete Effekt kann daher z. Z. noch nicht erklärt werden.

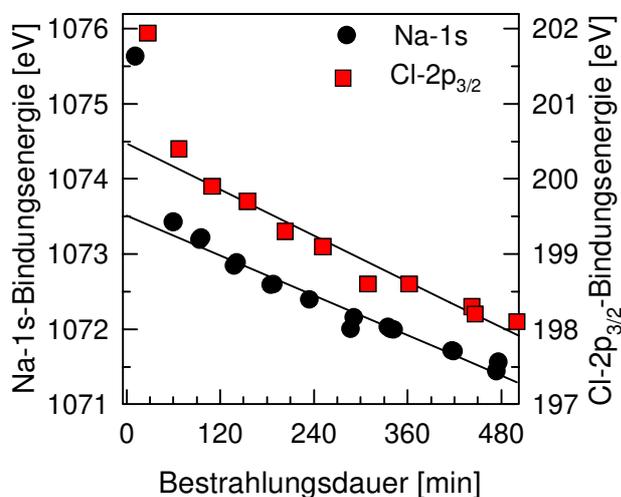


Abb. 8.12. Veränderung der Bindungsenergien der Na-1s- (links) und der Cl-2p_{3/2}-Elektronen (rechts) im Verlauf einer ca. 7 h dauernden Röntgenbestrahlung ($p_{\text{COS}} : 3 - 6 \times 10^{-8}$ mbar, COS-Dosierungsmenge: 1200 L, MgK α -Quelle).

8.5. Desorptionsverhalten des Coadsorptionssystems COS und Na adsorbiert auf NaCl(100)

Im folgenden werden das Desorptionsverhalten einer bei mehrstündiger Bestrahlung mit der MgK_{α} -Röntgenquelle erhaltenen Coadsorptionsschicht aus COS und S einerseits und andererseits des durch Aufdampfen von Natrium auf eine adsorbierte COS-Monolage erzeugten Coadsorbats vorgestellt. Im ersten untersuchten System COS + S wird eine Sauerstoffspezies mit einer Bindungsenergie von $E_{BE} \approx 535$ eV detektiert, die dem physisorbierten COS zugeordnet werden kann. Die in der Abbildung 8.13. gezeigten XP-Spektren zeigen nach der Erhöhung der Proben temperatur auf über 110 K den nahezu vollständigen Rückgang dieser O-1s-Spezies. Die ebenfalls in Abbildung 8.13. dargestellte Abnahme des S-2p-Signals ist in diesem Temperaturintervall weniger ausgeprägt als die der O-1s-Bande. Ab Proben temperaturen über 130 K scheint eine allmähliche Desorption des adsorbierten Schwefels einzusetzen. Die Zählrate der vom Substrat stammenden Photoelektronen (Na-1s) steigt im betrachteten Temperaturintervall bedingt durch die abnehmende Adsorbatschicht um über 100 % (s. Abb. 8.15.).

Analog zum Coadsorptionssystem $CO_2 + Na$ auf NaCl(100) sind neben dem Reaktionsprodukt die auf der Oberfläche physisorbierten Gasmoleküle, in denen die Elektronen eine höhere Bindungsenergie als im Reaktionsprodukt besitzen, im zweiten experimentell untersuchten Coadsorptionssystem COS + Na auf NaCl(100) ab einer Proben temperatur von $T \geq 120$ K nicht mehr auf der Kristalloberfläche zu detektieren. Im anschließenden Temperaturintervall von $120 K \leq T \leq 210 K$ ist keine Intensitätsabnahme der Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche aufgrund Desorption oder Fragmentation des Reaktionsproduktes in desorbierende Teile meßbar (s. Abb. 8.14.). Nach der Desorption des physisorbierten Gases wird ein Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefel von 1:0.6-1.0 detektiert.

Die XP-Spektren belegen eine vollständige Desorption des akkumulierten Schwefels durch die jeweils nach einem Experiment erfolgten Ausheizzyklen auf bis zu $T \geq 575$ K. Die hierfür minimal notwendige Temperatur wurde nicht bestimmt.

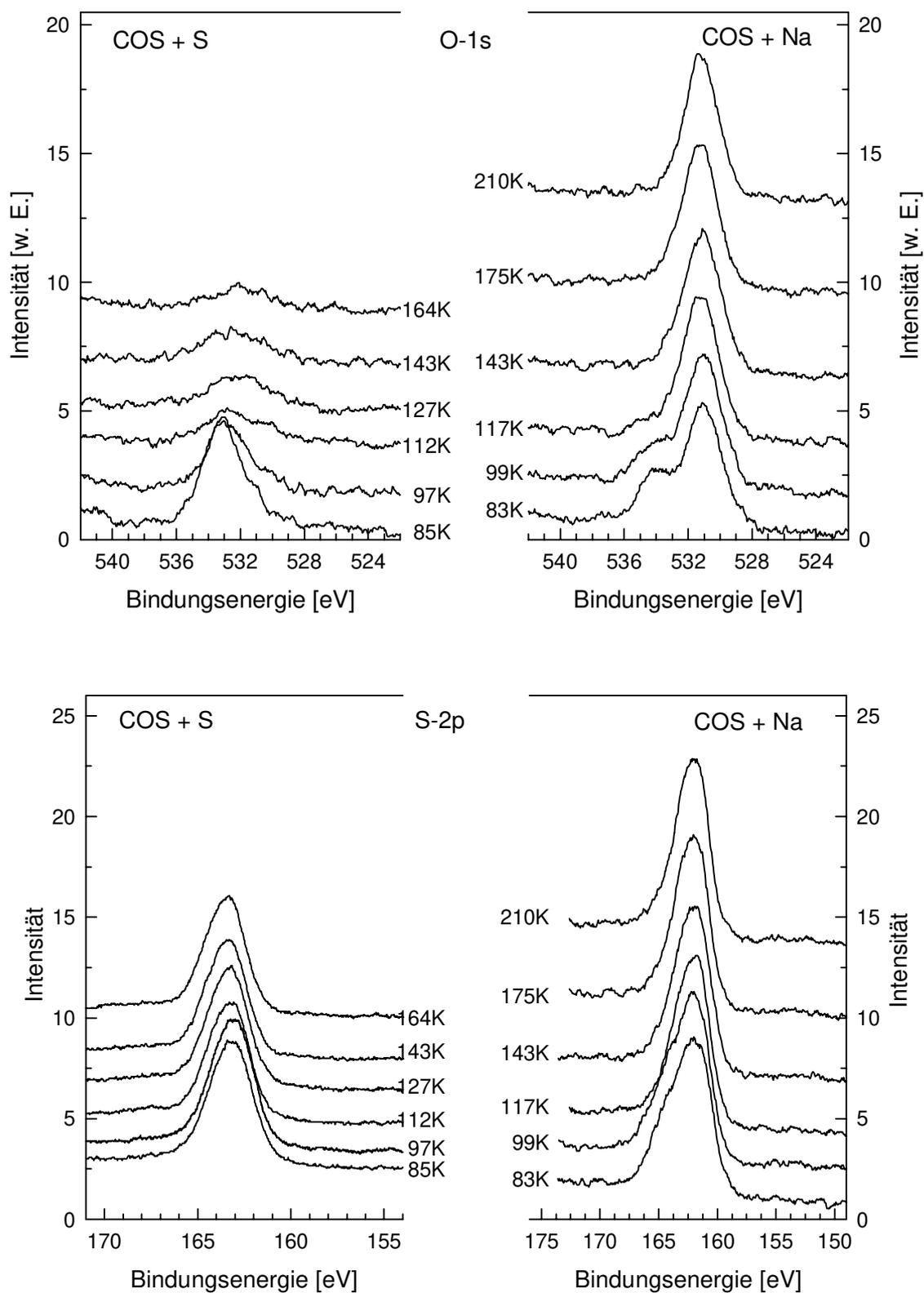


Abb. 8.13. XPS-Spektren von COS auf einer reinen bzw. nach längerer Röntgenbestrahlung mit Schwefel bedeckten (links) und einer mit Natrium belegten NaCl(100)-Oberfläche (rechts) bei einer Temperaturerhöhung von 85 K auf 165 K bzw. 208 K, dokumentiert durch die Veränderung der O-1s-Bande ($p_{\text{COS}} \geq 5 \times 10^{-9}$ mbar, $T = 85$ K, $\text{MgK}\alpha$ -Quelle).

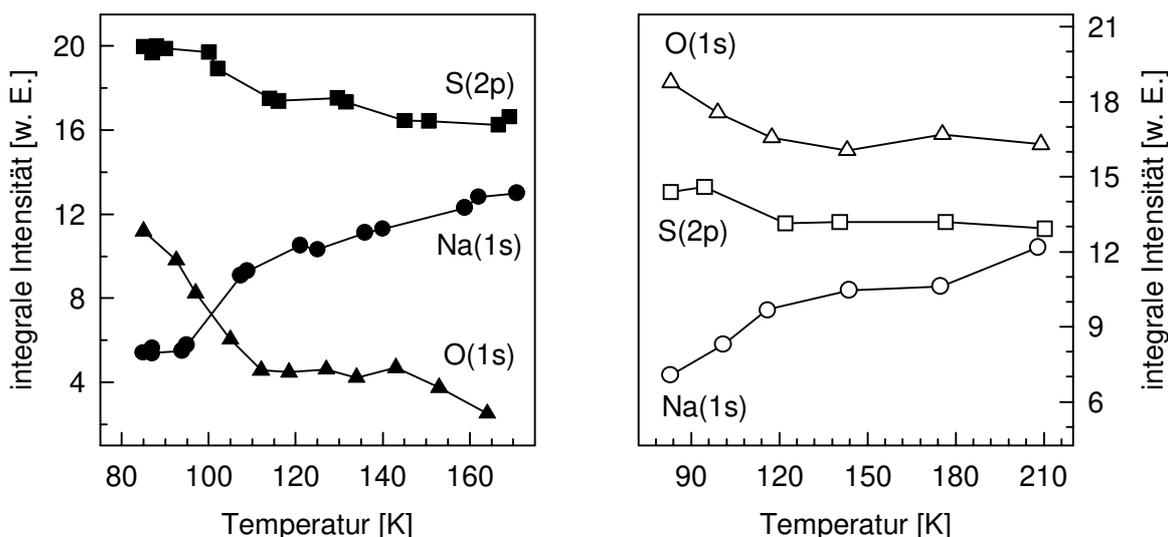


Abb. 8.14. Darstellung der integralen Intensitäten der Banden von Na(1s), S(2p) und O(1s) im XP-Spektrum auf einer reinen bzw. nach längerer Röntgenbestrahlung mit Schwefel bedeckten (links) und einer mit Natrium bedeckten NaCl(100)-Oberfläche (rechts) bei Erhöhung der Proben­temperatur von 85 K auf 165 K bzw. 208 K.

8.6. Zusammenfassung und Diskussion der Meßergebnisse

Die auf NaCl(100) adsorbierten Gase CO₂ und COS weisen im Coadsorbat mit dem Alkali­metall Natrium ein analoges Verhalten auf. Auch im Coadsorbat von COS und Na wird eine Reaktion beobachtet; für das Produkt werden vier IR-aktive Absorptionen bei $\nu = 1530\text{ cm}^{-1}$, 1430 cm^{-1} , 1267 cm^{-1} und 910 cm^{-1} gemessen. Die kernnahen Elektronen der neu entstandenen Verbindung sind weniger fest an den Sauerstoff bzw. Schwefel gebunden, als es beim adsorbierten Edukt COS der Fall ist. Die Aufspaltung zwischen den chemisch verschiedenen Spezies beträgt im Photoelektronenspektrum für O-1s bzw. S-2p 4 eV bzw. 5 eV; eine Aufspaltung der S-2p-Bande ($\Delta E_{\text{BE}} = 1.4\text{ eV}$) wird nicht beobachtet. Das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Schwefel im Coadsorbat liegt mit 1:0.6-1.0 näherungsweise bei 1:1.

Bei niedrigem COS-Partialdruck wurde während eines Natrium-Aufdampfzyklusses eine Reduzierung der integralen Intensität der bekannten scharfen COS-Absorptionsbanden im IR-Spektrum beobachtet und anhand der mit Photoelektronen-Spektroskopie bestimmten Abnahme der Sauerstoff- und Schwefelkonzentration eine Umwandlung und teilweise Desorption des physisorbierten Gases nachgewiesen. Die Desorption des adsorbierten Gases durch heiße Natriumatome ($T_{\text{Getter}} \approx 1000 \text{ K}$) kann jedoch im Verhältnis zur Reaktion mit dem Alkalimetall als vernachlässigbar angesehen werden.

Mit zunehmender Natrium-Konzentration auf der Substratoberfläche - unter Aufrechterhaltung eines COS-Partialdruckes von $p_{\text{COS}} \geq 3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ - erhöht sich die integrale Gesamtintensität der IR-Absorption im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 bei gleichzeitiger Verringerung der Intensität der den wenig beeinflussten, physisorbierten Molekülen zugeordneten Absorptionsbanden. Mittels der XP-Spektroskopie wird eine auf physisorbiertes Kohlenoxidsulfid zurückzuführende Sauerstoffbande konstanter Intensität detektiert. Es kann also, analog dem Coadsorbat $\text{CO}_2 + \text{Na}$, bei unveränderter Anzahl der Adsorptionsplätze auf eine Änderung der Absorptionseigenschaften des Gases für infrarotes Licht mit steigender Natriumbelegung geschlossen werden.

Auch hier stellt sich die Frage nach der chemischen Identität der im Coadsorbat gebildeten Verbindung. Aus der Literatur ist analog der Umsetzung von CO_2 mit Alkalimetallen die Gas-Festkörper-Reaktion von COS mit Cs bekannt; nach BORSIER und SETTON {258} bildet sich dabei eine Verbindung mit der Summenformel Cs_2COS . Die Bindung des Alkalimetalls an das Gasmolekül erfolgt über den zentralen Kohlenstoff und über den Sauerstoff bzw. Schwefel. Hydrolysiert man die erhaltene Verbindung, so bildet sich das Cäsiumsalz der Thioameisensäure (s. Abb. 8.16.).

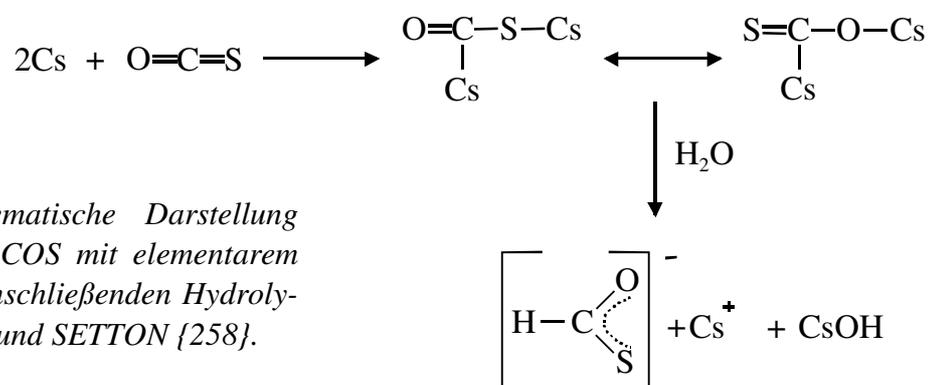


Abb. 8.16. Schematische Darstellung der Reaktion von COS mit elementarem Cäsium und der anschließenden Hydrolyse nach BORSIER und SETTON {258}.

COMPTON, REINHARDT und COPPER detektierten nach der Kollision eines COS-Molekülstrahls mit einem Alkalimetall-Atomstrahl neben den negativen Molekülfragmenten S^- und O^- auch das Radikal-Anion $COS^{\bullet-}$ {257}. Kommt es analog zum Radikalanion des Kohlendioxides zur Dimerisierung des $COS^{\bullet-}$, so kann sich das 1,2-Dithiooxalat bilden. Die zur Isooxalatbildung analoge Reaktion führt unter CO-Abspaltung zum Dithiocarbonat bzw. unter CS-Abspaltung zum Monothiocarbonat (s. Abb. 8.17.).

Nach diesen Überlegungen sind im Prinzip alle drei in Abbildung 8.17. dargestellten Produkte vorstellbar. Für die hier aufgeführten Anionen gilt, in Übereinstimmung mit den vom Reaktionsprodukt erhaltenen Daten, daß sie allgemein elektronenreicher als die entsprechende ungeladene Verbindung sind. Die gleichen Verhältnisse dieser beiden Atome sind im Thiooxalat, bei entsprechenden Mischungen aus Mono- und Dithiooxalat bzw. dem Monothiooxalat und adsorbiertem Schwefel gegeben.

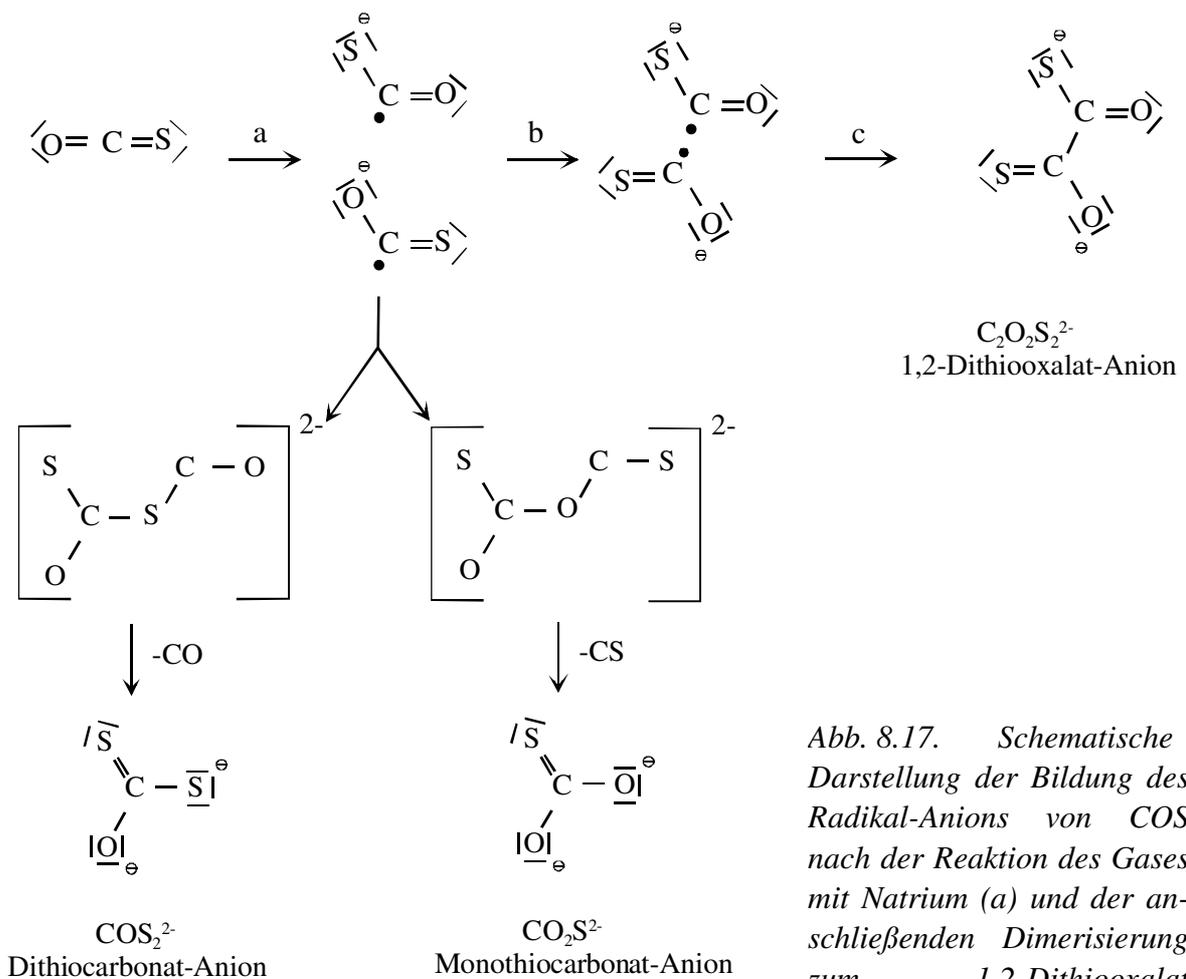


Abb. 8.17. Schematische Darstellung der Bildung des Radikal-Anions von COS nach der Reaktion des Gases mit Natrium (a) und der anschließenden Dimerisierung zum 1,2-Dithiooxalat ($C_2O_2S_2^{2-}$) bzw. über die Iso-

dithiooxalate und den anschließenden Zerfall in das Dithiocarbonat (COS_2^{2-}) und das Fragment CO bzw. das Monothiocarbonat (CO_2S^{2-}) und das Fragment CS.

Ein Vergleich mit den in der Tabelle 8.5 aufgeführten Schwingungsfrequenzen von (Thio)-Oxalaten bzw. (Thio)-Carbonaten führt zu keiner eindeutigen Einschränkung auf eine Verbindung, da es für keine eine perfekte Übereinstimmung zwischen den publizierten und den hier gemessenen Frequenzen gibt. Die Daten deuten jedoch darauf hin, daß Dithiooxalat sowie Monothio- und Dithiocarbonat nebeneinander vorliegen und u. U. sogar noch weitere, hier nicht betrachtete Verbindungen gebildet werden.

		[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	Literatur
Na + COS	adsorbiert auf NaCl(100)	(1645)	1530	1430	1267	910	Diese Arbeit
Na ₂ CO ₃				1464		881 865	{260}
Na ₂ C ₂ O ₄		1650		1420	1319	778	{260}
M ₂ C ₂ O ₃ S	KBr-Pressling	1660	1532 1517		1368	1035	{263}
1,1-M ₂ C ₂ O ₂ S ₂	KBr-Pressling		1555		1379	1032	{263}
1,2-M ₂ C ₂ O ₂ S ₂	KBr-Pressling		1513		1111	871	{263}
M ₂ C ₂ OS ₃	KBr-Pressling		1530		1126 1032	836	{263}
CO ₂ S ²⁻	Ar-Matrix			1445	1202	602	{264,265}
Na ₂ COS ₂	KBr-Pressling	2050 1640		1455		910	{266}
COS ₂ ²⁻	Ar-Matrix		1506			607	{264,265}
NaCS ₃	KBr-Pressling					910 890	{267- 270}
CS ₂	adsorbiert auf NaCl(100)		1535 1522	1490 1473 1456			{62}

Tab. 8.5. Zusammenstellung der IR-aktiven Schwingungen des bei Coadsorption von Na und COS entstandenen Produktes, des Natriumoxalates und -carbonates, der entsprechenden Thioverbindungen und des auf NaCl(100) adsorbierten Schwefelkohlenstoffes. Die intensivsten Absorptionen sind in der Tabelle fett gedruckt (M = Alkalimetall).

Die Auflistung der Frequenzen erfolgte unter dem Gesichtspunkt vergleichbarer Frequenzbereiche und ist nicht als direkte Zuordnung zu bestimmten Normalschwingungen zu verstehen.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden charakterisierende Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von COS auf den (100)-Einkristallspaltflächen von NaCl und KCl durchgeführt. Außerdem wurden Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Cäsium durchgeführt und, auf diesen Ergebnissen aufbauend, die Coadsorptionsysteme CO₂ bzw. COS mit elementarem Natrium auf NaCl(100)-Oberflächen im UHV verfolgt. Als Methoden wurden die polarisationsabhängige FTIR-Spektroskopie, die Beugung langsamer Elektronen, die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und die Rasterkraft-Mikroskopie eingesetzt.

Ergänzend zu den Messungen mit COS der natürlichen Isotopomerenzusammensetzung wurde erstmalig das Adsorptionssystem ¹³COS/NaCl(100) untersucht. Mit dem SPA-LEED wurde übereinstimmend für beide Monolagen eine (2x1)-Überstruktur ermittelt. Im Unterschied zu den kohlenstoffsubstituierten Systemen CO bzw. CO₂ auf NaCl(100) wurde jedoch ein vom ¹²COS teilweise abweichendes spektrales Verhalten des ¹³C¹⁶OS, in dem ein ca. 10 %iger Anteil von ¹³C¹⁸OS vorlag, festgestellt. Obwohl die Schwingungsspektren der Monolagen der beiden Isotopomere dieselbe Anzahl an IR-aktiven Banden, dieselbe Belegungsdichte, eine vergleichbare Aufspaltung bezüglich der asymmetrischen Streck-schwingung ν_3 in der Gasphase und vergleichbare Neigungswinkel der zugehörigen Übergangsdipolmomente zur Oberfläche aufweisen, unterscheiden sich die Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden erheblich. Im Verlauf einer Isotopomeren-Mischungsreihe wurden für die Absorptionsbanden des ¹³C¹⁶OS-Isotopomers bei abnehmender partieller Konzentration in der Monolage Frequenzverschiebungen festgestellt, die auf Korrelationsfelder hinweisen könnten; nicht jedoch für das ¹²C¹⁶OS. Aus dem differierenden Verhalten wurden folgende Schlüsse gezogen: a.) es existiert eine von der Isotopomerenzusammensetzung abhängige Adsorbatstruktur oder b.) die beobachtete Verschiebung der Absorptionsfrequenzen im Verlauf abnehmender partieller Konzentration des ¹³C¹⁶OS in der Monoschicht führt nur zufällig zu vergleichbaren Frequenzen.

Auch für den Festkörper wurden für die Isotopomere stark voneinander abweichende IR-Spektren erhalten. Unter der Annahme, daß ein deutlicher Intensitätstransfer zugunsten der Unterschubkomponente und eine auffällig unterschiedliche Verschiebung der Schwingungsfrequenzen von Majoritäts- und Minoritätskomponente bezüglich der Gasphasenwerte auftritt, kann das spektrale Verhalten der Festkörper erklärt werden. Ein Intensitätstransfer

bzw. eine unterschiedliche Verschiebung wurde in den adsorbierten Monolagen jedoch nicht beobachtet.

Nachdem ein Einfluß der Isotopomerenzusammensetzung auf das Adsorptionsverhalten von COS nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, erscheint es sinnvoll, die Adsorption mit COS reinerer Isotopomerenzusammensetzung zu untersuchen, um Kopplungsphänomene der unterschiedlichen Spezies zu minimieren.

Im Gegensatz zu COS/NaCl(100) wurden am Adsorptionssystem COS/KCl(100) bei einer Proben temperatur von 82 K unterhalb eines Dosierungsdruckes, der zur Festkörperkondensation führt, mehrere Adsorbat-Existenzbereiche mit unterschiedlicher Belegung und unterschiedlichen integralen Intensitäten festgestellt. An den in einer trockenen Stickstoffatmosphäre erzeugten Probenoberflächen wurde bis zu einem Dosierungsdruck von $p \leq 2.8 \times 10^{-9}$ mbar (Druckbereich A) die Adsorption an Defektplätzen - $\nu \approx 2064 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma \approx 25 \text{ cm}^{-1}$ und $0^\circ \leq \vartheta \leq 20^\circ$ - und ein 2-dimensionales Gittergas - $\nu \approx 2057 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ und $\vartheta \approx 0^\circ$ - beobachtet. Eine geringfügige Erhöhung des Partialdruckes bis 1×10^{-8} mbar (Druckbereich B) führte zu einer sprunghaften Zunahme der integralen Intensität und zur Ausbildung einer Absorptionsbande - $\nu \approx 2035 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma \approx 25 \text{ cm}^{-1}$, $\vartheta \approx 15\text{-}20^\circ$. Das anschließende Druckintervall von $1 \times 10^{-8} \text{ mbar} \leq p_{\text{COS}} \leq 1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ (Druckbereich C) ist durch eine zusätzliche, höherfrequente, nur mit p-polarisiertem Licht detektierbare Absorptionsbande mit $\nu \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ und $\vartheta \approx 90^\circ$ charakterisiert. Im Verlauf der Druckerhöhung kommt es bis zur einsetzenden Festkörperadsorption zur geringfügigen Minderung der integralen Gesamtintensität. Für diesen Druckbereich wird die Adsorption in einer zweiten Schicht, die eine Abschwächung der niederfrequenten Absorption bewirken könnte, nicht ausgeschlossen. Eine weitere Druckerhöhung auf über 1×10^{-7} mbar (Druckbereich D) führte zum 3-dimensionalen Wachstum mit Ausbildung der charakteristischen Festkörperadsorptionen.

SPA-LEED-Messungen in den beiden mittleren Existenzbereichen zeigten zwar unterschiedlich starke Abnahmen der integralen Intensität des (0,0)-Reflexes, es wurde jedoch für beide Druckbereiche B und C lediglich die (1x1)-Geometrie der Substratoberfläche ermittelt. Möglicherweise handelt es sich bei diesen Existenzbereichen von $2.8 \times 10^{-9} \text{ mbar} \leq p_{\text{COS}} \leq 1.0 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ um eine geordnete Adsorbatgeometrie, die inkommensurabel zur Probenoberfläche ist und von dem LEED nur die abgeschwächte Substratgeometrie abbildet.

Die Annahme, daß es sich bei der Ausbildung der höherfrequenten Bande um eine Adsorption in einer zweiten Schicht handeln könnte, die einen hohen Ordnungsgrad aufweist, könnte mit Hilfe der Helium-Atomstrahl-Streuung, die ausschließlich die Adsorbatstruktur probt, überprüft werden. Desweiteren bleibt festzustellen, ob die Substrattemperatur das Adsorptionsverhalten von COS analog der Änderung des Partialdruckes beeinflusst.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Experimente an den Adsorptionssystemen Alkalimetall/NaCl(100) im UHV durchgeführt, bei denen Natrium, Kalium oder Cäsium auf das auf 85 - 185 K eingekühlte Substrat aufgedampft wurde. Als Alkalimetall-Quellen wurden kommerziell erhältliche Dispenser (Firma: SAES Getters) verwendet, die auf verschiedenen UHV-Stromdurchführungen montiert waren (vgl. Abb. 3.18. und 3.19.). Aus der Abnahme der Substratsignale im Photoelektronenspektrum wurden für die Alkalimetalle Kalium und Cäsium unter den gegebenen Randbedingungen wie Verdampferaufbau, Entfernung des Dispensers zur Probe, Betriebszeit des Getters und eingestellte Stromstärke Wachstumsraten im Submonolagenbereich pro Minute Aufdampfzeit ermittelt und reproduziert. Die Intensitätsabnahme als Funktion der Zeit gibt Hinweise auf einen Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus. Mittels der Raster-Kraft-Mikroskopie war es möglich, das auf eine auf ca. 100 K abgekühlte NaCl(100)-Oberfläche aufgedampfte Natrium, nach der Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur, zu beobachten; es wurde eine Akkumulation des elementaren Metalls in halbkugelförmige bzw. ellipsoide Cluster mit einer Grundfläche von bis zu 10.000 nm^2 und einer vertikalen Ausdehnung von z. T. mehreren 100 nm mikroskopiert. Aufgrund des offenbar vorliegenden Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus blieb trotz einer Belegungsdichte, die für eine mehrfache Bedeckung der Probenoberfläche ausreichend wäre, der größte Teil der Oberfläche vom Alkalimetall unbenetzt. Nach Substraterwärmung auf $T \geq 550 \text{ K}$ wurde eine vollständige Desorption des Natrium, ohne daß mit dem Physisorptionssystem $\text{CO}_2/\text{NaCl}(100)$ Beeinträchtigungen der Oberflächengüte festgestellt werden konnten, beobachtet.

In mehreren Coadsorptionsexperimenten wurde die Wechselwirkung von Natrium mit adsorbiertem Kohlendioxid und Kohlenoxidsulfid mittels der polarisationsabhängigen FTIR-Spektroskopie und der Photoelektronenspektroskopie verfolgt. Im Falle des Coadsorptionssystems $\text{CO}_2 + \text{Na}$ auf NaCl(100) wurde die Ausbildung zweier infrarot-aktiver niederfrequenter, breiter Absorptionsbanden mit Maxima bei $\nu \approx 1620 \text{ cm}^{-1}$ und 1320 cm^{-1} , deren Intensität mit jeder Erhöhung der Alkalimetallbelegungsdichte anstieg, und die Verbreiterung der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 auf eine Halbwertsbreite von mehr als $\Gamma \geq 20 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Im Photoelektronenspektrum konnten nach der Natriumdeposition im Coadsorbat mit CO_2 zwei verschiedene Sauerstoff-Spezies unterschieden werden. Wie sich auch aus Desorptionsexperimenten zeigen ließ, handelt es sich dabei um physisorbiertes CO_2 und um das Reaktionsprodukt des Gases mit dem Alkalimetall. Im Vergleich zum adsorbierten Gas wurden für das O-1s-Elektron des Reaktionsproduktes deutlich geringere Bindungskräfte ($\Delta E_{\text{BE}} \approx 4 \text{ eV}$) ermittelt. Aufgrund der Ergebnisse der Photoelektronen- und der Schwingungsspektroskopie am Coadsorbat und des Vergleichs mit Literaturdaten wird geschlossen, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um Natriumoxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) handelt, welches durch die Dimerisierung von CO_2^* entstanden ist.

Das im Coadsorptionssystem COS mit Natrium adsorbiert auf NaCl(100) entstandene Produkt weist ebenfalls für die enthaltenen Elemente Sauerstoff und Schwefel eine im Vergleich zum physisorbierten Gas deutliche Reduzierung der Bindungsenergien auf. Nach einem Intensitätsvergleich mit einer auf NaCl(100) adsorbierten COS-Monolage kann angenommen werden, daß die beiden Elemente O und S im Coadsorbat ungefähr im Verhältnis von 1:1 vorliegen. Im Schwingungsspektrum wurden vier infrarot-aktive Banden mit Absorptionsmaxima bei $\nu \approx 1530 \text{ cm}^{-1}$, 1430 cm^{-1} , 1267 cm^{-1} und 910 cm^{-1} detektiert. Postuliert man für das COS wie für das CO_2 eine Dimerisierung des Radikal-Anions, so ergeben sich als mögliche Produkte das Natrium-Di-Thiooxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$), das Natrium-Di-Thiocarbonat (Na_2COS_2) und das Natrium-Mono-Thiocarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_2\text{S}$). Aufgrund der vorliegenden Meßergebnisse kann keine dieser Verbindungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden; eine Kombination aus mehreren auch hier nicht aufgeführten Verbindungen ist denkbar.

Als mögliche Erweiterung zu den hier vorgestellten Coadsorptionsexperimenten von CO_2 bzw. COS mit elementarem Natrium auf einer NaCl(100)-Einkristallspaltfläche bietet sich eine Untersuchungsserie an, in der die beiden Adsorptive, das physisorbierte Gas einerseits und das Alkalimetall andererseits sowie das Substrat variiert werden.

Gasphasenfrequenzen der verschiedenen Isotopomerenzusammensetzungen

In der folgenden Tabelle A.1. wird eine Zusammenfassung und Unterteilung der Gasphasenfrequenzen der ν_3 des COS in fünf Untergruppen vorgenommen. In der Gruppe mit der höchsten Schwingungsfrequenz befinden sich mit einer Differenz von ca. 1 cm^{-1} die beiden Isotopomere mit dem größten Anteil ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$ mit 93.7 % und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$ mit 4.2 %). Im isotopenangereicherten Gas ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$ und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$) sind neben der gezielt hergestellten Kombination mit ca. 10 % das $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{32}\text{S}$ und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{34}\text{S}$ vorhanden.

Isotop	Frequenz der asym. Streck-schwingung [cm^{-1}]	Isotopenzusammensetzung [%]	Quelle
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$	2062.20 bzw. 2062.25	93.7	{273,274}
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{33}\text{S}$	2061.81	0.7	{274}
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$	2061.22 bzw. 2061.45	4.2	{272,274}
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{36}\text{S}$	2060.78	<0.1	{275}
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{32}\text{S}$	2043.07	<0.1	{275}
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{34}\text{S}$	2042.27	<0.1	{275}
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{32}\text{S}$	2026.15 bzw. 2026.20	0.2	{271,272}
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{33}\text{S}$	2025.71	<0.1	{275}
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{34}\text{S}$	2025.30	<0.1	{275}
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$	2009.00 bzw. 2009.25	1.1	{176,272,273}
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{33}\text{S}$	2008.84	<0.1	{275}
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$	2008.47	<0.1	{275}
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{32}\text{S}$	1971.81 bzw. 1971.76	<0.1	{272,275}

Tab. A1. Zusammenstellung der von der Isotopomerenzusammensetzung abhängigen Gasphasenfrequenzen der asymmetrischen Streck-schwingung ν_3 des COS.

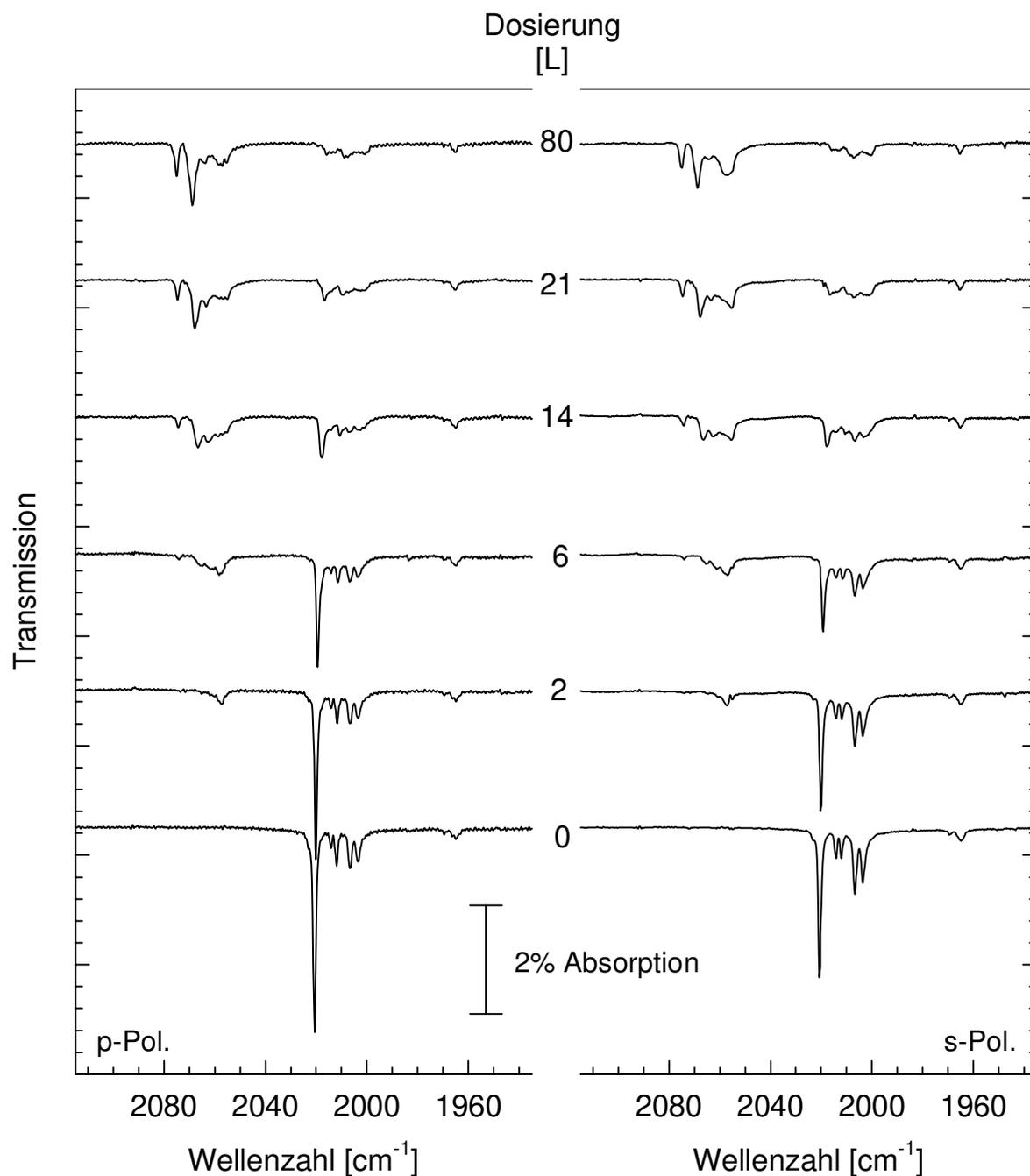


Abb. A2. Veränderung der Monlagenspektren (Detektor: InSb; Auflösung: 0.44 cm^{-1} ; 128 Scans; T: 81 K) durch Zugabe des ^{12}COS -Isotopomers nach Präparation der ^{13}COS -Monolage auf einer NaCl(100)-Oberfläche. Nach einer Dosierung von 2 Langmuir ($1 \text{ L: } 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{Sekunde}$) sind im Bereich des neu angebotenen Isotopomers Absorptionsbanden zu erkennen. Mit fortschreitender Dosierung reichert sich das ^{12}COS auf der Oberfläche bis zu einem Anteil von 70 % der integralen Gesamtabsorption - wobei die Bande C „isoliert“ und sich alle anderen Absorptionsbanden überlagern. In diesem und in der folgenden gezeigten Experiment zeigen die beobachtbaren Hauptbanden dieselbe Abhängigkeit der Absorptionsfrequenz von der Zusammensetzung der Monolage.

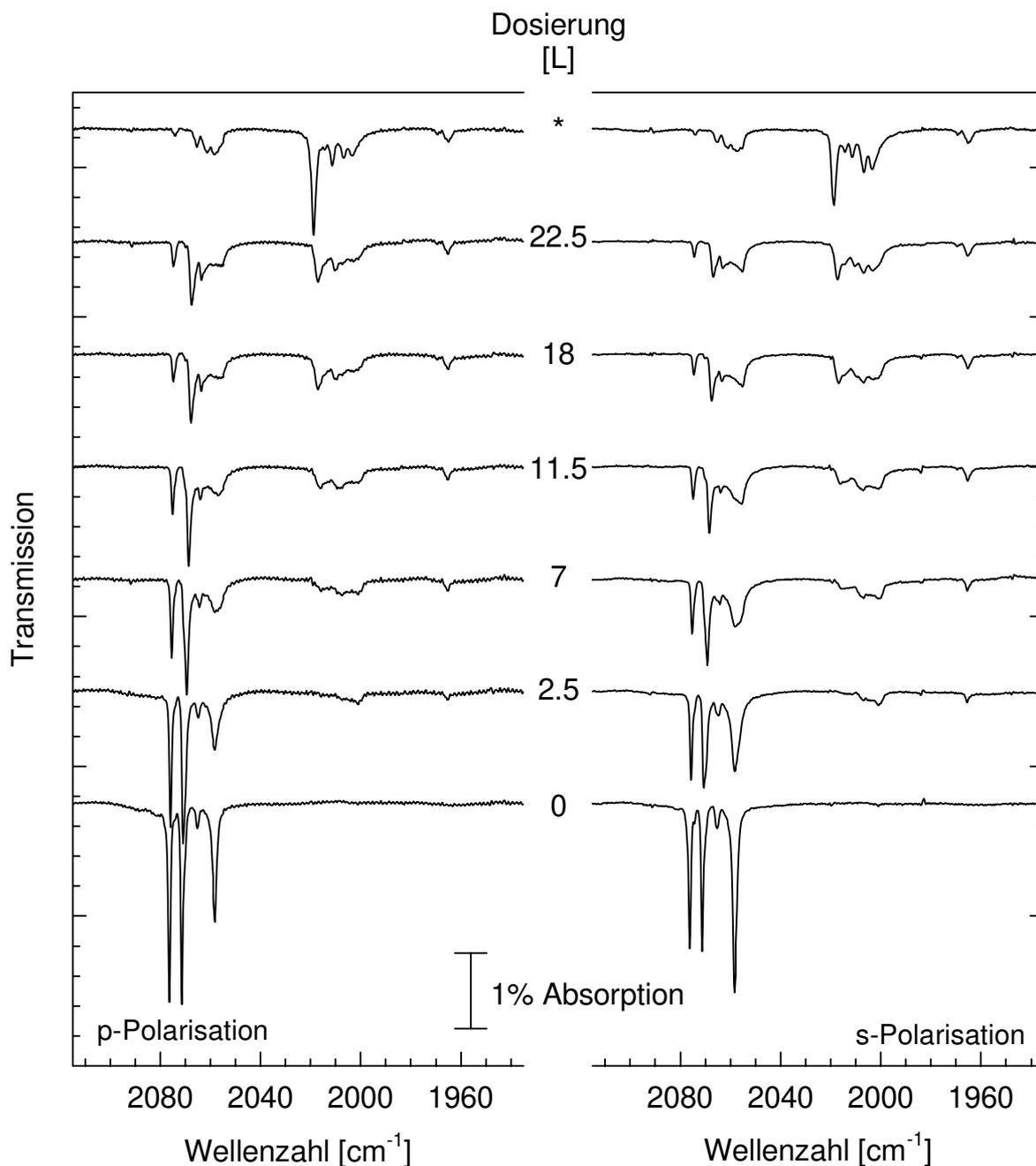


Abb. A3. Veränderung der Monolagenspektren (Detektor: InSb; Auflösung: 0.44 cm^{-1} ; 128 Scans; T : 83 K) durch Zugabe des $^{13}\text{C}^{16/18}\text{OS}$ -Isotopomers nach Präparation der ^{12}COS -Monolage auf einer NaCl(100)-Oberfläche. Nach einer Dosierung von 2.5L ($1\text{L}=1\times 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{Sekunde}$) sind im Bereich der neu angebotenen Isotopomers Absorptionsbanden zu erkennen, die nach der Desorption eines Festkörpers (Dosierung: *) 70 % bzw. 6 % der integralen Intensität der Gesamtabsorption ausmachen.

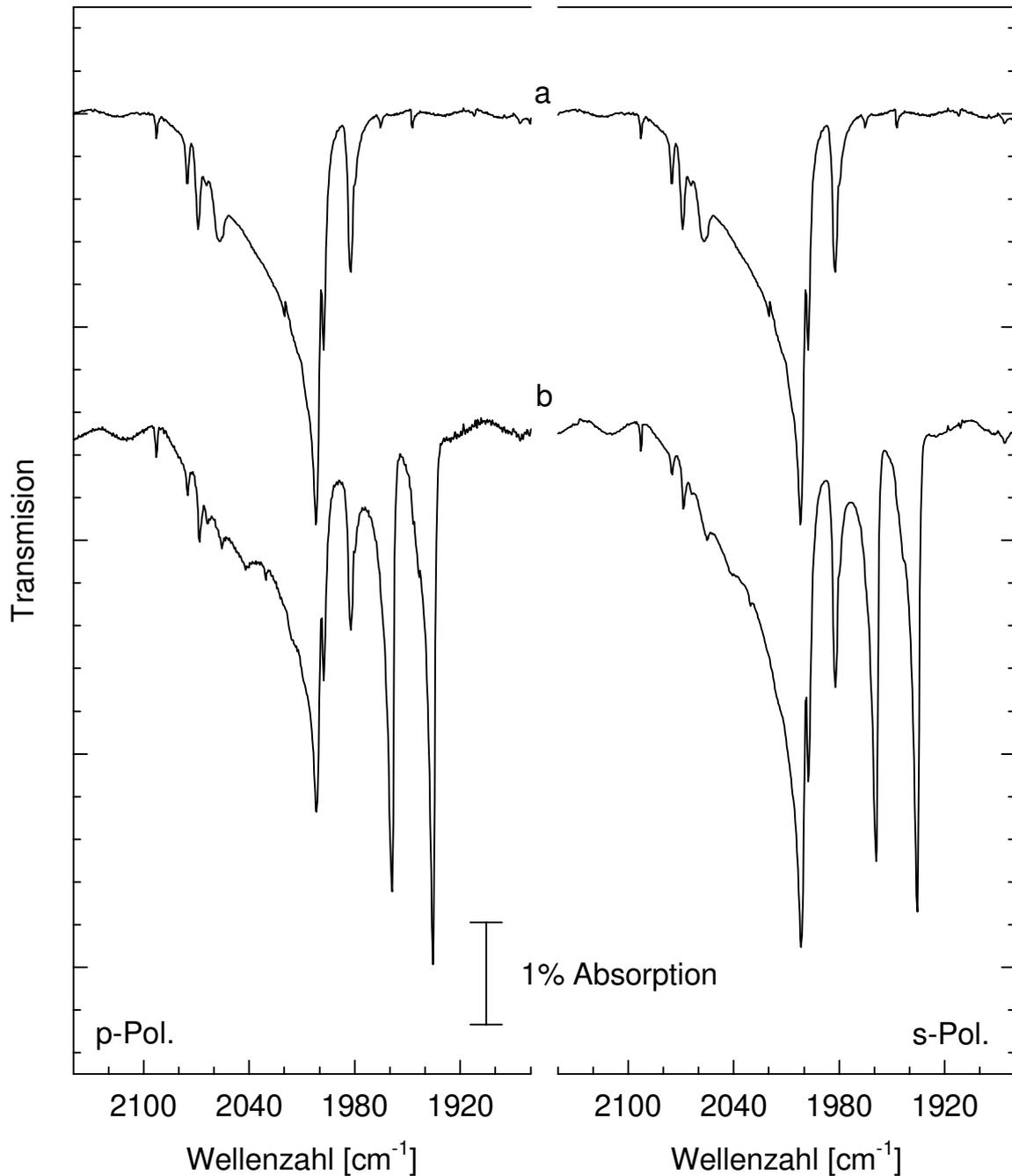


Abb. A4. Darstellung der Festkörper ^{12}COS und $^{13}\text{COS}/\text{NaCl}(100)$. Bei einer Proben-temperatur von 82 K ($p: 4 \times 10^{-7}$ mbar, Spektrum a) wurde zunächst der Festkörper des ^{12}COS auf den Kristall aufgebracht (integrale Intensität ≈ 10 Monolagen). Neben den Monolagenabsorptionen sind erscheinen drei zusätzliche IR-Banden im Spektrum ($\nu = 2001.6 \text{ cm}^{-1}$, 1997.5 cm^{-1} , 1982.3 cm^{-1} - {62}) - bei den schwachen Absorptionsbanden ($\nu = 1965.2 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1947.1 cm^{-1}) handelt es sich um von den Wänden des Kryostaten verdrängtes ^{13}COS . Der ^{13}COS -Festkörper wird auf das bereits kondensierte Gas aufgebracht (Spektrum b, $p_{(^{13}\text{COS})} \approx 3.5 \times 10^{-7}$ mbar, $p_{(^{12}\text{COS})} \approx 3.5 \times 10^{-8}$ mbar, integrale Intensität $\approx 15 \text{ ML}$, Anteil $^{13}\text{COS} \approx 0.33$) und es wachsen zwei weitere ($\nu = 1959.2 \text{ cm}^{-1}$ und 1935.3 cm^{-1}) Infrarotabsorptionen auf (Detektor: InSb, Auflösung: 0.44 cm^{-1} , 64 Scans).

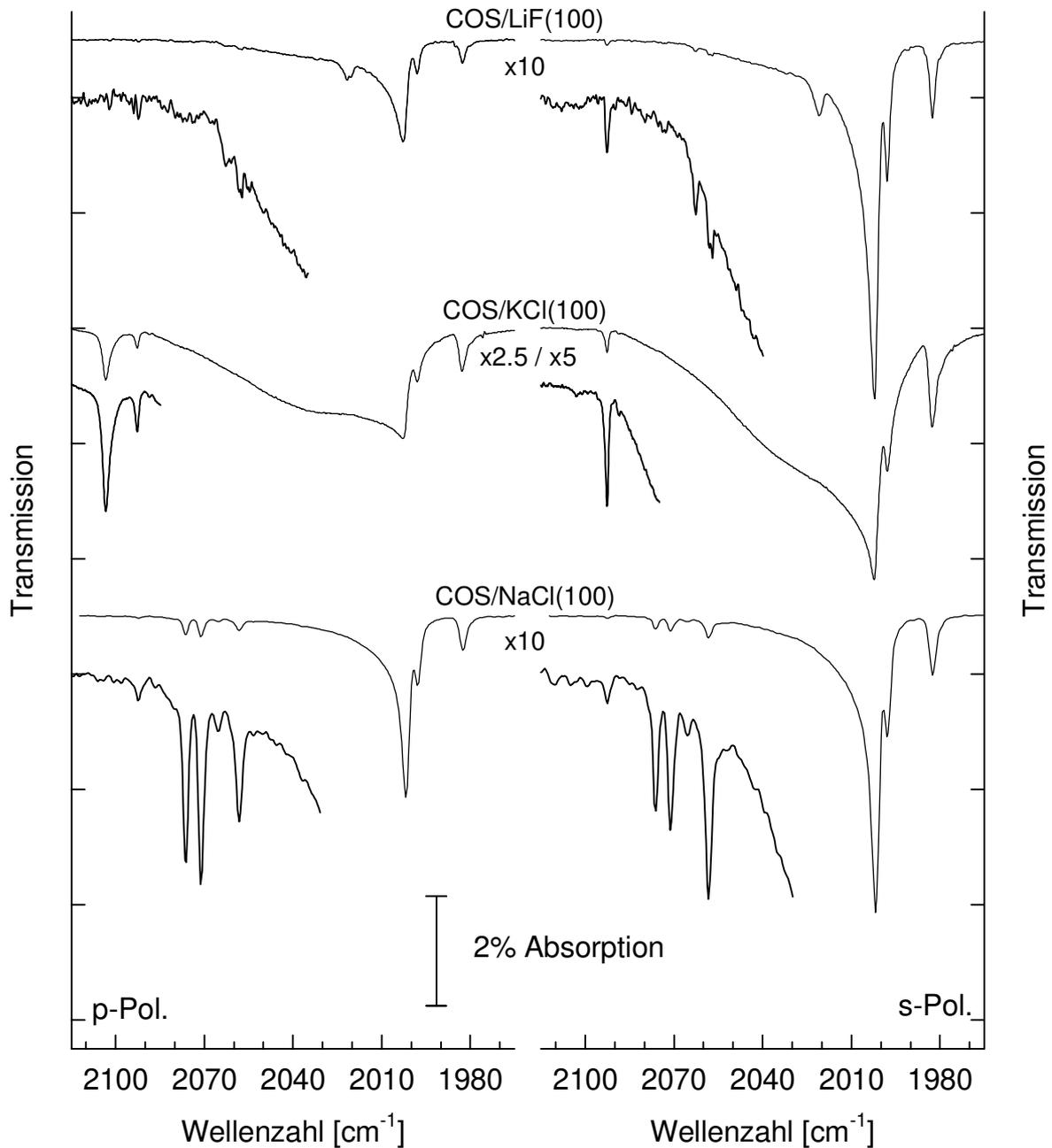


Abb. A5. Darstellung der COS Festkörperspektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung auf den Alkalihalogeniden LiF(100), KCl(100) und NaCl(100) bei Temperaturen von ca. 80 K (Detektor: InSb, Auflösung: 0.44 cm^{-1}). Der Bereich der Monolagenabsorptionen (KCl(100) und NaCl(100)) ist mit den jeweils angegebenen Verstärkungsfaktoren dargestellt. Neben den Absorptionen der Monolage ist im Bereich um 2093 cm^{-1} die vierfach angeregte Biegeschwingung ($4\nu_2$) zu beobachten.

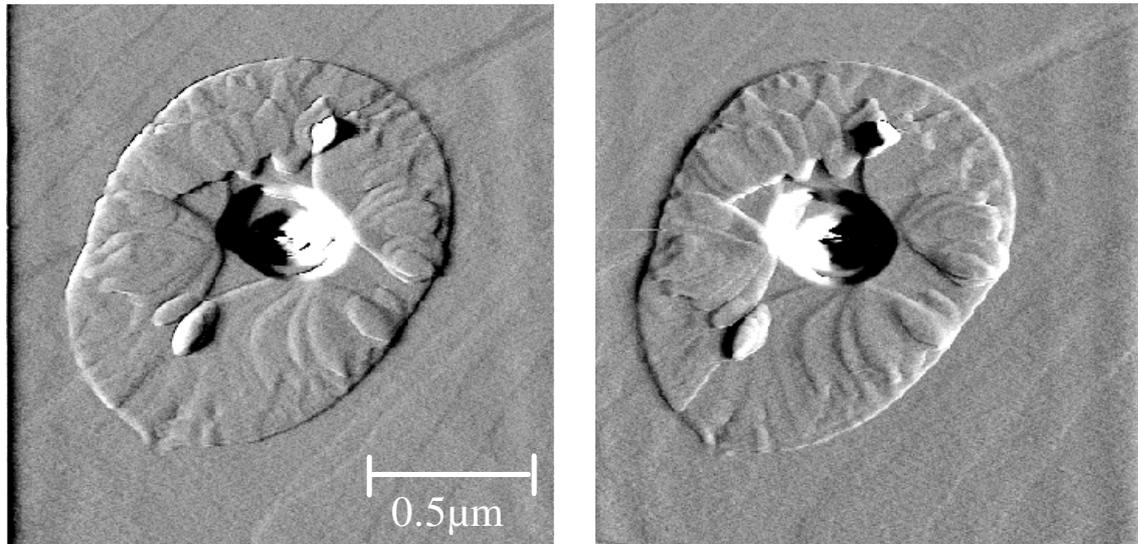


Abb. A6. Darstellung einer NaCl(100)-Oberfläche von der im Verlauf von zwei Tagen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ Natrium desorbiert worden ist (F_N -Modus). Infolge des großen Höhenunterschieds (Tiefe des Volumendefekts: $\approx 35\text{ nm} = 62$ Volumengitterkonstanten) sind Substratunebenheiten mit geringen Höhendifferenzen in diesen Aufnahmen nicht aufgelöst. Eine Abhängigkeit der dargestellten Objekte von der Scanrichtung kann nicht festgestellt werden. In den hier gezeigten Bildern sind Erhöhungen hell und Absenkungen dunkel gekennzeichnet. Linke Aufnahme: Scanrichtung von links nach rechts. Rechte Aufnahme Scanrichtung von rechts nach links. Aufnahmebedingungen: Raumtemperatur, Länge: $1.75\text{ }\mu\text{m}$, Scangeschwindigkeit: $2.25\text{ }\mu\text{m/s}$, 400×400 Linien \rightarrow laterale Auflösung: $4.4\text{ }\mu\text{m}$.

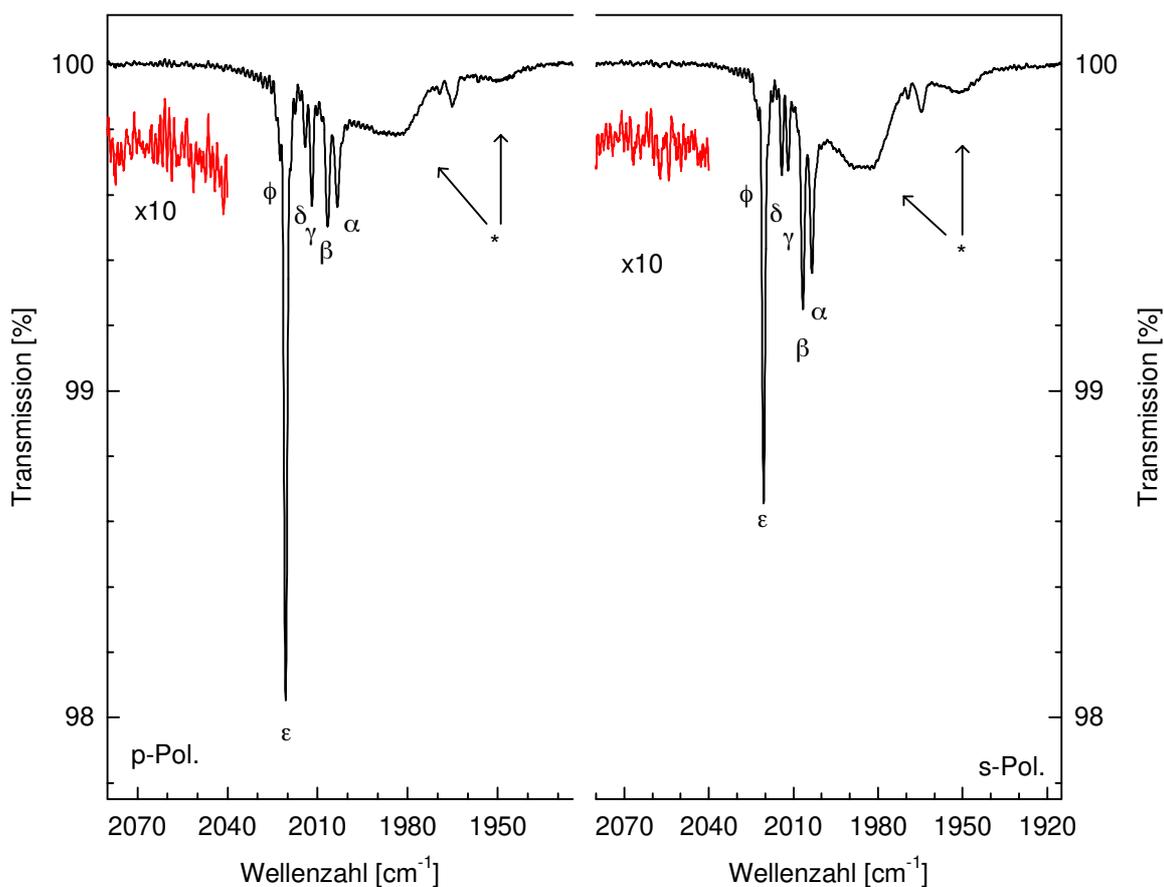


Abb. A7. FTIR-Spektren einer ^{13}COS -Monolage adsorbiert auf einer $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche mittlerer Qualität (* \rightarrow Ausbildung der niederfrequenten breiten Absorptionsbande, deren integrale Intensität ca. 70% der gesamten Absorption ausmacht - vgl. Coadsorption von Alkalimetall und COS). Im zehnfach vergrößerten Bereich der asymmetrischen Streckschwingung des ^{12}COS sind bei einem Rauschen $N \leq 0.02\%$ keine Absorptionen beobachtbar (A_{int} : 0.16 cm^{-1} , p : $2\text{-}3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$, T : 83 K , Auflösung: 0.2 cm^{-1} , Detektor: InSb , 200 Scans).

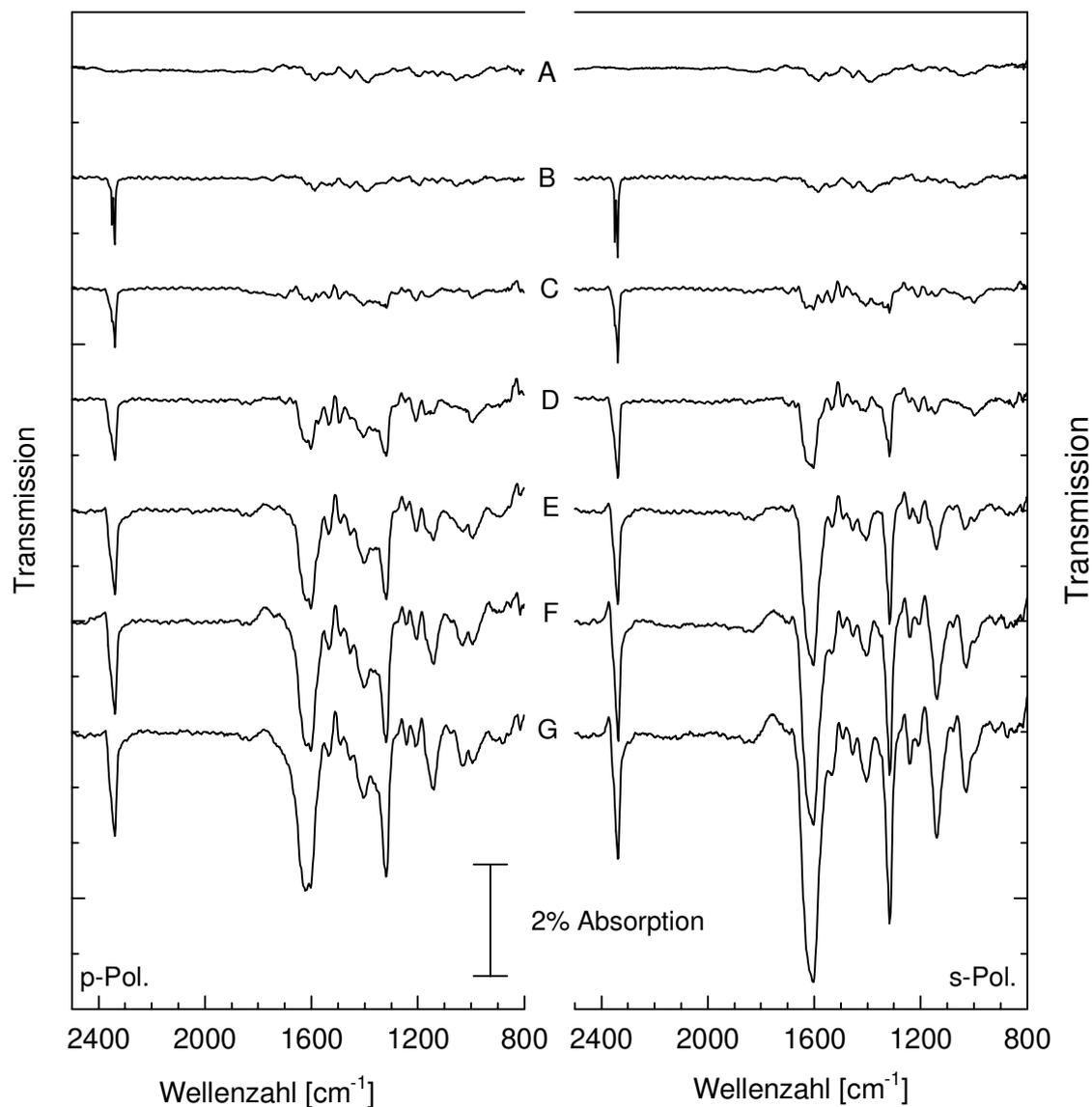


Abb. A8. FTIR-Spektren des Coadsorbats CO_2 und Na adsorbiert auf $\text{NaCl}(100)$ nach längerer Natriumexposition. Spektrum A: Basislinie, Spektrum B: CO_2 -Monolage, C-G: 1. - 5. Aufdampfzyklus Verdampfer Typ B (p_{CO_2} : $2\text{-}3 \times 10^{-8}$ mbar, T : 82 K, Auflösung: 0.89 cm^{-1} , $\text{FWHM} \geq 8 \text{ cm}^{-1}$, Detektor: MCT, 256 Scans).

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Lage [cm^{-1}]	2339	1620	1530	1402	1321	1242	1211	1142	1030	985
	s	vs	w	m	s	w	w	vs	m	w

Tab. A8. Frequenzen der Absorptionsbanden des Coadsorbats bei hoher Belegung mit Natrium (vs: sehr starke, s: starke, m: mittlere, w: schwache Intensität).

AFM	Atomic Force Microscopy (Raster-Kraft-Mikroskop)
Cps	Counts per second (Pulse pro Sekunde)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
HAS	Helium-Atomstrahl-Streuung
IM	Ionisationsmanometer
IZ	Ionenzerstäuberpumpe
LEED	Low Energy Electron Diffraction (Beugung langsamer Elektronen)
ML	Monolage
QMS	Quadrupolmassen-Spektrometer
SPA-LEED	Spot Profile Analysis LEED
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Raster-Tunnel-Mikroskop)
UHV	Ultrahochvakuum
vpm	Volumes per million (millionstel Volumenanteile)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)

-
- {1} C. B. Duke, „Surface Science - The first thirty years“, *Surf. Sci.* **299/300** (1994)
- {2} J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt und F. Traeger; *Surf. Sci.* **368** (1996) 133
- {3} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekäs; *Can. J. Chem.* **72** (1994) 795
- {4} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekäs; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 803
- {5} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekäs, G. Lange, D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 314
- {6} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekäs; *Surf. Sci.* **272** (1992) 306
- {7} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekäs; *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 120
- {8} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekäs; *Surf. Sci.* **251/252** (1991) 314
- {9} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekäs, H. Stein und H. Weiss; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 112
- {10} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekäs, H. Stein und H. Weiss; *Surf. Sci.* **226** (1990) L43
- {11} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekäs und M. Suhren; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 945
- {12} J. Heidberg, D. Hoge, K. Stahmer, H. Stein, M. Venschott, M. Warskulat und H. Weiss; *Vacuum* **38** (1988) 275
- {13} J. Heidberg, E. Kampshoff, H. Stein, H. Weiss und M. Warskulat; *Microchim. Acta* **2** (1988) 105
- {14} J. Heidberg und J. Hoge; *Surf. Sci.* **189/190** (1987) 448
- {15} E. Kampshoff, Dissertation, „Linienform der Infrarotabsorption und Struktur der an NaCl(100) adsorbierten Monoschichten CO₂ und CO“, Hannover, 1992
- {16} R. Kühnemuth, Dissertation, „FTIR-Spektroskopische Untersuchungen zur Thermodynamik, Struktur und Dynamik des Adsorbats CO₂/NaCl(100)“, Hannover, 1992
- {17} M. Hustedt, Dissertation in Vorbereitung
- {18} J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt und F. Traeger; *Surf. Sci.* **368** (1996) 126
- {19} J. Heidberg, M. Suhren und H. Weiss; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 227
- {20} J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, M. Suhren und H. Weiss; *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 128
- {21} J. Heidberg, E. Kampshoff und M. Suhren; *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 9408
- {22} J. Heidberg, M. Suhren, und H. Weiss; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 1680
- {23} J. Heidberg, B. Brase, K.-W. Stahmer und M. Suhren; *App. Surf. Sci.* **46** (1990) 44
- {24} J. Heidberg, K.-W. Stahmer, H. Stein und H. Weiss; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **45** (1987) 87
- {25} J. Heidberg, H. Stein und H. Weiss; *Surf. Sci.* **184** (1987) L431
- {26} J. Heidberg, K. Stahmer, H. Stein, H. Weiss und M. Folman; *Z. Physikal., Chem. N. F.* **155** (1987) 223
- {27} M. Suhren, Dissertation, „Polarisations-Fourier-Transform-Infrarot- und Laserspektroskopie am Physisorbat CO/NaCl(100)-Spaltfläche“, Hannover, 1992
- {28} M. Grunwald, Dissertation, „FTIR- und diodenlaserspektroskopische Untersuchungen von Struktur, Dynamik und 2D-Phasenumwandlung im Adsorbat CO/NaCl(100) bei Mono- und Submonoschichten“, Hannover, 1996

- {29} K.W. Stahmer, Dissertation, „Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie Adsorptionsisothermen und Laser-induzierte Desorption am System Kohlenmonoxid-Natriumchlorid-Einkristall“, Hannover, 1989
- {30} J. Heidberg, G. Lange, O. Schönekas, J.P. Toennies und H. Weiss; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1370
- {31} O. Schönekas, Dissertation, „Potentielle Energie, Struktur und Normalschwingungen der Adsorbate CO₂/NaCl(100) und CH₄/NaCl(100) Infrarot-Spektroskopie am System Methan - Natriumchlorid“, Hannover, 1992
- {32} J. Heidberg, U. Nosek, M. Suhren und H. Weiss; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87** (1993) 329
- {33} U. Nosek, Dissertation, „Schwingungsspektroskopie und resonante Laser-induzierte Desorption von Methylfluorid an reinen und NaCl-bedampften NaCl(100)-Einkristall-Oberflächen“, Hannover, 1992
- {34} J. Heidberg, W. Häser; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55** (1990) 971
- {35} W. Häser, Dissertation, „FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Thermodynamik und Struktur des Adsorbats D₂O an NaCl(100)“, Hannover, 1994
- {36} A. Rugullies, Dissertation in Vorbereitung
- {37} J. Heidberg, M. Hustedt, J. Oppermann und P. Paszkiewicz; *Surf. Sci.* **352/354** (1996) 447
- {38} P. Paszkiewicz, „Polarisations-FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität auf NaCl(100) adsorbierter Stickstoffwasserstoffsäure“, Dissertation, Hannover, 1994
- {39} J. Oppermann, Diplomarbeit, „Untersuchung der Adsorption von HN₃ und DN₃ an der NaCl(100)-Spaltfläche. Polarisations-FTIR-Spektroskopie und SPA-LEED“, Hannover, 1994
- {40} J. Heidberg und B. Redlich; *Surf. Sci.* **368** (1996) 140
- {41} J. Heidberg und D. Meine; *Surf. Sci.* **279** (1995) L175
- {42} J. Heidberg und D. Meine; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 211
- {43} J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, O. Schönekas, M. Suhren und H. Weiss; *React. Kinet. Catal. Lett.* **50** (1993) 123
- {44} J. Heidberg, L. Cabigon, E. Kampshoff, M. Kandel, R. Kühnemuth, D. Meine, O. Schönekas, M. Suhren, H. Weiss und D. Wetter; *Springer Ser. Surf. Sci.* **33** (1993) 46
- {45} J. Heidberg, D. Meine und B. Redlich; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 599
- {46} B. Redlich, Dissertation, „Adsorption von CO₂, N₂O und D₂O an MgO(100)-Einkristallspaltflächen. Polarisations-Infrarotspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen und Spektren- und Strukturberechnung“, Hannover, 1998
- {47} D. Meine, Dissertation, „Die Adsorption von CO₂ an der MgO(100)-Spaltfläche. Polarisations-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie und Beugung langsamer Elektronen“, Hannover, 1996
- {48} J. Heidberg, M. Kandel, D. Meine und U. Wildt; *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1467
- {49} M. Kandel, Dissertation, „Polarisations-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie von Kohlenmonoxid adsorbiert an der unter Ultrahochvakuum dargestellten MgO(100)-Einkristalloberfläche. Spektrensimulationen nach dem Modell der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung“, Hannover, 1996
- {50} J. Heidberg, B. Redlich und D. Wetter; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1333
- {51} D. Wetter, Dissertation, „Zur Adsorption von Wasser, Methan und Ammoniak an der im Ultrahochvakuum erzeugten MgO(100)-Oberfläche. Polarisations-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie und Beugung langsamer Elektronen“, Hannover, 1996

- {52} J. Elstner, Dissertation, „Polarisations-FTIR-Spektroskopische Untersuchungen zur geordneten Adsorption von CO₂ und CO an KBr(100) und zur Adsorption an C₆₀ im Ultrahochvakuum“, Hannover, 1995
- {53} H. Henseler, Diplomarbeit, „Beugung langsamer Elektronen an MgO(100) und MgO(110)-Oberflächen im Ultrahochvakuum bei Temperaturen bis 1000K“, Hannover, 1994
- {54} S. Picaud, C. Girardet, A. Glebov, J.P. Toennies, J. Dohrmann und H. Weiss; *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 5271
- {55} J. Dohrmann, A. Glebov, J.P. Toennies und H. Weiss; *Surf. Sci.* **368** (1996) 118
- {56} A. Glebov, J.P. Toennies und H. Weiss; *Surf. Sci.* **351** (1995) 200
- {57} H. Weiss; *Surf. Sci.* **331-331** (1995) 1453
- {58} G. Lange, D. Schmicker, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss; *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 2308
- {59} G. Lange, J.P. Toennies, R. Vollmer und H. Weiss; *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 10096
- {60} H. Weiß, Habilitationsschrift, „Untersuchungen zur Struktur und Dynamik molekularer Adsorbate an definierten Isolator-Einkristalloberflächen“, Hannover, 1995
- {61} J. Eggeling, Diplomarbeit, „Untersuchungen zur Photochemie in geordneten Adsorbaten an definierten Alkalihalogenid-Einkristalloberflächen: OCS und N₂O adsorbiert auf NaCl(100)“, Hannover, 1996
- {62} J. Dohrmann, Diplomarbeit, „Fourier-Transmission-Infrarot-Spektroskopie und Beugung langsamer Elektronen an den Adsorbatsystemen OCS und CS₂ auf NaCl(100)“, Hannover, 1994
- {63} J. Krause, D. Borgmann und G. Wedler; *Surf. Sci.* **347** (1996) 1
- {64} G. Meyer, E. Reinhart, D. Borgmann und G. Wedler; *Surf. Sci.* **320** (1994) 110
- {65} G. Meyer, D. Borgmann und G. Wedler; *Surf. Sci.* **320** (1994) 123
- {66} T. Seyller, Dissertation, „Koadsorption von CO₂ und CO mit Cs auf Fe(110) - eine Photoemissionsstudie“, Erlangen Nürnberg, 1996
- {67} G. Heß, Dissertation, „Statische und zeitabhängige Vibrationsspektroskopie am Adsorptionssystem Fe(111)/CO₂“, Erlangen Nürnberg, 1995
- {68} J. Krause, Dissertation, „Aufbau einer Apparatur für elektronenspektroskopische Messungen und Untersuchung zur Koadsorption von K und CO₂ auf Cu“, Erlangen Nürnberg, 1993
- {69} G. Meyer, Dissertation, „Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Koadsorption von CO₂ und Kalium auf Fe(110)“, Erlangen Nürnberg, 1993
- {70} F.M. Hoffmann, M.D. Weisel und J. Paul; *Surf. Sci.* **316** (1994) 277
- {71} J. Paul; *Surf. Sci.* **224** (1989) 348
- {72} J. Paul, F.M. Hoffmann und J. L. Robbins; *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 6967
- {73} S. Hadenfeldt, C. Benndorf, A. Stricker und M. Töwe; *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 295
- {74} J. Onsgaard, P.J. Godowski, J. Nerlov, S. Quist und S.V. Hoffmann; *Surf. Sci.* **398** (1998) 318
- {75} J. Onsgaard, J. Strom, S.V. Christensen, J. Nerlov, P.J. Godowski, P. Morgen und D. Batchelor; *Surf. Sci.* **336** (1995) 101
- {76} J. Onsgaard, S.V. Christensen, P.J. Godowski, J. Nerlov und S. Quist; *Surf. Sci. Lett.* **370** (1997) L137
- {77} E.V. Thomsen, B. Jorgensen und J. Onsgaard; *Surf. Sci.* **304** (1994) 85
- {78} M. Christiansen, E.V. Thomsen, und J. Onsgaard; *Surf. Sci.* **261** (1992) 179
- {79} A.F. Carley, M.W. Roberts und A.J. Strutt; *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 9175
- {80} H. Kondoh, H. Orita und H. Nozoye; *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 8790
- {81} P. He und K. Jacobi; *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 3417
- {82} P. He, Y. Xu und K. Jacobi; *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 1

- {83} S. Fichtner-Endruschat, V. DeRenzi, A. Morgante, S. Schwegmann, H. Bludau, R. Schuster, A. Böttcher und H. Over; *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 774
- {84} H. Over, H. Bludau, R. Kose und G. Ertl; *Phys. Rev. B* **51** (1995) 4661
- {85} H.J. Freund und M.W. Roberts; *Surface Science Reports* **25** (1996) 225
- {86} M. Bäumer, J. Libuda und H.-J. Freund; „*Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*“ R.M. Lambert und G. Pacchioni (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherland, 1997
- {87} F. Solymosi; *J. Mol. Catalysis* **65** (1991) 337
- {88} F. Solymosi und G. Klivényi; *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 8061
- {89} Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Natrium, 8. Auflage, Ergänzungsband, Lieferung 6: Halogenide, Verlag Chemie, Weinheim 1973
- {90} S. Wiesner, persönliche Mitteilung
- {91} H. Bethge, G. Kästner und M. Krohn; *Zeitschrift Naturforschung* **16a** (1961) 321
- {92} Korth Kristalle GmbH: Analysen Datenblatt der Rohmaterialien, 1998
- {93} I.S. Grigoriev und E.Z. Meilikhow, „Handbook of Physical Quantities“ CRC Press, 1997, 1. Auflage
- {94} F.F. Martens; *Ann. Phys.* [4] **6** (1901) 603
- {95} P. Wulff und T.F. Anderson; *Zeitschrift Physik* **94** (1935) 28
- {96} Holleman-Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ 91.-100. Auflage, 1985, Walter de Gruyter, Berlin New York
- {97} E.K. Plyler und L.R. Blaine; *J. Res. Nat. Bur. Std. C* **64** (1960) 55
- {98} R.C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 51st Editon, The Chemical Rubber Co, Ohio, 1970
- {99} Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kalium, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, 1938
- {100} L. Vegard; *Zeitschrift Kristall* **77** (1931) 411
- {101} C. Than; *Liebigs Ann. Chem. Suppl.* Bd **5** (1867) 236
- {102} P. Klason; *J. Prakt. Chem.* **36** (1887) 64
- {103} Dr. A. Klemenc, „Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen“ Wien, Springer Verlag, 2. Auflage, 1948
- {104} M. Fild, W. Sundermeyer und O. Glemser; *Chem. Ber.* **97** (1964) 620
- {105} A. Stock, W. Siecke und E. Pholand; *Ber. deut. Chem. Ges.* **57** (1924) 720
- {106} D.R. Stranks und G.M. Harris; *J. Am. Soc.* **75** (1953) 2015
- {107} persönliche Mitteilung Prof. Dr. Willner, Institut für Anorganische Chemie der Hannover
- {108} P.F. Zittel, L.A. Darnton und D.D. Little; *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 5991
- {109} Fa. Aldrich, Produktinformation, 1995
- {110} Landolt-Börnstein, Band 1 IV, Atom- und Molekularphysik, Kristalle, Hrsg. K.H. Hellwege, Springer Verlag, 6. Auflage, 1955
- {111} Fa. Messer-Griesheim, Produktinformation
- {112} Stock und Kuss; *Ber. Deut. Chem. Ges.* **50** (1917) 159
- {113} Landolt-Börnstein, Band 2, II.a-Teil, Gleichgewicht Dampf-Kondensat und Osmotische Phänomene Hrsg, K. H. Hellwege, Springer Verlag, 6. Auflage 1960, Berlin
- {114} Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Kohlenstoff, Teil C, Band 1, Springer Verlag, Weinheim, 1970

- {115} Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Kohlenstoff, Teil D, Band 4, Springer Verlag, Berlin, 1977
- {116} A.N. Nesmeyanov: „Vapor pressure of the chemical elements“, ed. R. Gray, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1963
- {117} Landoldt-Börnstein, Band 4 IIc, Technik Leichtmetalle, Sonderwerkstoffe, Halbleiter und Korrosion, Hrsg. H. Borchers und E. Schmidt, Springer Verlag, 6. Auflage, 1965
- {118} Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Cäsium, System Nr. 25, Verlag Chemie GmbH, Berlin, 1938
- {119} M. Warskulat, Dissertation, „FT-IR Spektroskopie adsorbierter Monoschichten an Graphit“, Hannover, 1990
- {120} P.R. Griffiths und J.A. DeHaseth: „Fourier Transform Infrared Spectrometry“, John Wiley & Sons, 1986,
- {121} J.D. Jackson: „Klassische Elektrodynamik“, Walter de Gruyter Berlin New York 1983
- {122} B.N.J. Perrson; *Solid State Communications* **30** (1979) 163
- {123} M. Henzler, W. Göpel: „Oberflächenphysik des Festkörpers“, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1. Auflage, 1991
- {124} G. Ertl, J. Küppers: „Low Energy Electrons and Surface Chemistry“, 2. Auflage, 1985, VCH Weinheim
- {125} D.P. Woodruff und T.A. Delchar, „Modern techniques in surface science“, Cambridge University Press, Cambridge, 1986
- {126} U. Scheithauer, G. Meyer und M. Henzler; *Surf. Sci.* **178** (1986) 441
- {127} U. Scheithauer, Dissertation, „Präzisionsbestimmung von Oberflächenstrukturparametern mit einem neu entwickelten hochauflösenden SPA-LEED Instrument“, Hannover, 1986
- {128} Gebrauchsanweisung SPA-LEED System, Leybold AG, Köln, 1991
- {129} TurboPascal 5.0 Program: „Spaleed“ von J. Falta (1988) Institut für Festkörperphysik, Appellstraße 2, Hannover - überarbeitet von H. Weiß (1993) Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Hannover
- {130} D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J.P. Toennies und H. Weiß; *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 634
- {131} H. Onishi, C. Egawa, T. Aruga und Y. Iwasawa; *Surf. Sci.* **191** (1987) 479
- {132} J. Schimmelpfennig, S. Fölsch und M. Henzler; *Surf. Sci.* **250** (1992) 198
- {133} Bei dem vorgestellten Rezipienten (UHV-Apparatur I) handelt es sich um einen Eigenbau der Universitäts-Werkstatt Erlangen, der in der Universitäts-Werkstatt Hannover stark modifiziert worden ist.
- {134} N.I. Nefedov: „X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces“; VSP, Utrecht, Netherlands; 1988
- {135} A. Einstein; *Ann. Phys.* Teil IV **17** (1905) 132
- {136} M.T. Athony und M.P. Seah; *Surf. Interface Anal.* **6** (1984) 107
- {137} D.S. Urch und M.J.S. Urch: „ESCA (Mg)-Auger Table“, Leybold-Heraeus GmbH (1981)
- {138} D.S. Urch und M.J.S. Urch: „ESCA (Al)-Auger Table“, Leybold-Heraeus GmbH (1982)
- {139} U. Müller: „Anorganische Strukturchemie“; Teubner Studienbücher; Stuttgart, 2. Auflage, 1991
- {140} D. Briggs, M.P. Seah: „Practical Surface Analysis (Volume 1) - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy“; 2. Edition; John Wiley & Sons; 1990
- {141} K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg, „ESAC - Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy“, Uppsala, 1967
- {142} M.P. Seah und W.A. Dench; *Surf. Interface Anal.* **1** (1979) 2

-
- {143} M.P. Seah; *Surf. Interface Anal.* **2** (1980) 222
- {144} M.P. Seah; *Surf. Sci.* **272** (1972) 703
- {145} M.P. Seah; *Surf. Interface Anal.* **9** (1986) 85
- {146} C.J. Powell, A. Jablonski, S. Tanuma und D.R. Penn; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **68** (1994) 605
- {147} S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn; *Surf. Interface Anal.* **17** (1991) 911
- {148} S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn; *Surf. Interface Anal.* **17** (1991) 927
- {149} C.J. Powell; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47** (1988) 197
- {150} S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn; *Surf. Sci. Lett.* **192** (1987) L849
- {151} D.R. Penn; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9** (1976) 29
- {152} J. Szajman, J.G. Jenkin, R.C.G. Lecky und J. Liesegang; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **19** (1980) 393
- {153} J. Szajman, J. Liesegang, R.C.G. Lecky und J.G. Jenkin; *Phys. Rev. B* **18** (1978) 4010
- {154} J.G. Jenkin, R.C.G. Lecky und J. Liesegang; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **12** (1977) 1
- {155} F.L. Battye, J. Liesegang, R.C.G. Lecky und J.G. Jenkin; *Phys. Rev. B* **13** (1976) 2646
- {156} C.D. Wagner, L.E. Davis, und W.M. Riggs; *Surf. Interface Anal.* **2** (1980) 53
- {157} A. Barrie und F.J. Street; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7** (1975) 1
- {158} M. Venschott, Dissertation, „Untersuchungen von Alkalimetall-Atom-Clustern auf NaCl(100) mit optischer und mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie“, Hannover, 1992
- {159} J. Chastain: „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy“; Perkin-Elmer Corporation; Eden Prairie, Minnesota, USA; 1992
- {160} Modifiziertes Programm zur Korrektur der Röntgensatellitenbanden, Ursprungsprogramm „Mgsat.pas“ bzw. „Alsat.pas“ von Dr. T. Seyller, Erlangen, 1994
- {161} G.K. Wertheim und A. Rosencwaig; *Z. Naturfor. A* **27a** (1972) 816
- {162} T. Robert und G. Offergeld; *Chem. Phys. Lett.* **29** (1974) 606
- {163} S. Prgnataro; *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 1179
- {164} A. Filipponi, S. DiNardo, M. Passacantando, L. Lozzi, S. Santucci und P. Picozzi; *Phys. Rev. B* **48** (1993) 13430
- {165} C.J. Allan, U. Gelius, D.A. Allison, G. Johansson, H. Siegbahn und K. Siegbahn; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1** (1972/73) 131
- {166} W. Lassmann, Dissertation in Vorbereitung
- {167} G. Binning, C.F. Quate und C. Gerber; *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930
- {168} G. Binning; *Ultramicroscopy* **42-44** (1992) 7
- {169} S. Wiesner, Dissertation in Vorbereitung
- {170} Produktinformation der Firma SAES Getters, Mailand, 1986
- {171} H. Tang, X. Bouju, C. Joachim, C. Griard und J. Devillers; *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 359
- {172} H. Tokutaka, M. Prutton, I.G. Higginbotham und T.E. Gallon; *Surf. Sci.* **21** (1970) 233
- {173} W. Moddemann und C. Cothorn; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **6** (1975) 253
- {174} R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley und D.D. Wagman; „Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements“, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973
- {175} I. Lubezky und M. Folman; *Trans, Faraday Soc.* **67** (1971) 222
- {176} H. Yamada und W.B. Person; *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2519
- {177} A. Crossley und D.A. King; *Surf. Sci.* **68** (1977) 528

- {178} D.A. King, „Vibrational Spectroscopy of Adsorbates“, Chemical Physics 15, Ed. R.F. Willis, Springer Verlag, 1980
- {179} D.A. King; *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **29** (1983) 11
- {180} K. Noda und G.E. Ewing; *Surf. Sci.* **240** (1980) 181
- {181} G. Held, Dissertation, „Oberflächenstrukturuntersuchungen mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED) bei geringer Probenbelastung: H, O und H₂O“, München, 1994
a.) G. Held und D. Menzel; *Surf. Sci.* **316** {1994} 92
b.) G. Held und D. Menzel; *Surf. Sci.* **327** (1995) 301
- {182} J. Suzanne, V. Panella, D. Ferry und M. Sidoumou; *Surf. Sci. Lett.* **293** (1993) L912
- {183} P. Audibert, M. Sidoumou und J. Suzanne; *Surf. Sci. Lett.* **1992** (1992) L467
- {184} R. Gerlach, A. Glebov, G. Lange, J.P. Toennies und H. Weiss; *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1490
- {185} I. Marklund und S. Andersson, *Surf. Sci.* **5** (1966) 197
- {186} K. Nishimori, H. Tokutaka, N. Ishiharada und K. Takashima; *Surf. Sci.* **44** (1994) 635
- {187} H. Tokutaka und M. Prutton, *Surf. Sci.* **11** (1968) 216
- {188} F. Träger, persönliche Mitteilung
- {189} D.S. Briggs: „Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy“ Heydn & Son Ltd., London, 1977
- {190} J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol und K.D. Bomben, edited by J. Chastain: „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy“, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, USA, 1992
- {191} J. Heidberg, S. Wiesner und O. Schönekas; *will be published elsewhere*
- {192} H. Shindo, M. Ohashi, K. Baba und A. Seo; *Surf. Sci.* **357-358** (1996) 111
- {193} M.A. Bredig und H.R. Bronstein, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 62
- {194} O. Schönekas und S. Wiesner, persönliche Mitteilung
- {195} J.P. Hardy, G.E. Ewing, R. Stables und C. Simpson; *Surf. Sci. Lett.* **159** (1985) L474
- {196} H. Häkkinen und M. Manninen; *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 10565
- {197} H. Häkkinen und M. Manninen; *Europhys. Lett.* **34** (1996) 177
- {198} H. Häkkinen, R.N. Barnett und U. Landman; *Europhys. Lett.* **28** (1994) 263
- {199} J. Kolehmainen, H. Häkkinen und M. Manninen; *Z. Physik D* **40** (1997) 306
- {200} H. Häkkinen und M. Manninen; *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1599
- {201} C. Kohl, F. Calvayrac, P.-G. Reinhard und E. Suraud; *Surf. Sci.* **405** (1998) 74
- {202} C. Kohl und P.-G. Reinhard; *Z. Physik D* **39** (1997) 225
- {203} P.-G. Reinhard, F. Calvayroc, E. Suraud; *Z. Physik D* **41** (1997) 151
- {204} C. Kohl, B. Montag und P.-G. Reinhard; *Z. Physik D* **38** (1996) 81
- {205} L. Mornas, F. Calvayroc, E. Suraud und P.-G. Reinrad; *Z. Physik D* **38** (1996) 73
- {206} C. Kohl, B. Fischer und B. Reinhard; *Phys. Rev. B* **56** (1996) 11149
- {207} U. Röthlisberger und W. Andreoni; *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 8129
- {208} U. Röthlisberger, W. Andreoni und P. Giannozzi; *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 1248
- {209} V. Bonacuc-Koutecky, P. Fantucci und J. Koutecky; *Phys. Rev. B* **37** (1988) 4369
- {210} V. Bonacuc-Koutecky, M.M. Kappes, P. Fantucci und J. Koutecky; *Chem. Phys. Lett.* **170** (1990) 26
- {211} T. Baumert, R. Thalweiser, V. Weiß und G. Gerber; *Z. Phys. D* **26** (1993) 131
- {212} H.-G. Ruban; *App. Surf. Sci.* **109/110** (1997) 575
- {213} F. Balzer, R. Gerlach, J.R. Manson und H.-G. Ruban; *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 7995
- {214} D.C. Silverman und M.E. Fajardo; *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 8964

- {215} M. Henzler und S. Fölsch; *Surf. Sci.* **247** (1991) 269
- {216} U. Barjenbruch, S. Fölsch und M. Henzler; *Surf. Sci.* **211/212** (1989) 749
- {217} U. Malaske, H. Pfnür, M. Bäbeler, M. Weiß und E. Umbach; *Phys. Rev.* **B 53** (1996) 13115
- {218} V. Zielasek, Dissertation, „Strukturelle Untersuchungen epitaktischer Natriumchloridschichten mit gleichzeitig hoch impuls- und energieaufgelöster Elektronenbeugung“, Hannover, 1997
- {219} U. Malaske, Dissertation, „Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure und Wasser an epitaktischen Alkalihalogenidoberflächen“, Hannover, 1997
- {220} M. Böhl, Dissertation, „Elektronenspektroskopische Untersuchung zur Wirkung von Farbzentren auf die Adsorption von Wasser auf NaCl(100)-Oberflächen“, Hannover, 1993
- {221} C. Argile und G.E. Rhead; *Surf. Sci. Rep.* **10** (1989) 277
- {222} A. Backhaus, persönliche Mitteilung
- {223} O. Berg, R. Dasselkamp und G.E. Ewing; *Surf. Sci.* **277**(1992) 8
- {224} O. Berg und G.E. Ewing; *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 2653
- {225} R. Dasselkamp und G.E. Ewing; *J. Chem. Soc. Faraday Transact.* **86** (1990) 2369
- {226} O. Berg und G.E. Ewing; *Surf. Sci.* **220** (1989) 207
- {227} S. Picaud, S. Briquez und C. Girardet; *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 212
- {228} C. Girardet, C. Ramseyer, P.N.M. Hoang und S. Picaud; *Phys. Rev. B* **52** (1995) 2144
- {229} S. Birquez, A. Lakhliiti, S. Picaud und C. Girardet; *Chem. Phys.* **194** (1995) 65
- {230} S. Picaud, S.N.M. Hoang und C. Girardet; *Surf. Sci.* **322** (1995) 381
- {231} C. Girardet, S. Picaud, P.N.M. Hoang; *Europhys. Lett.* **25** (1994) 131
- {232} A. Klekamp, R. Reißner und E. Umbach, *Springer Ser. Surf. Sci.* **33** (1993) 35
- {233} V. M. Rozenbaum; *Phys. Lett. A* **176** (1993) 249
- {234} G.-Y. Liu, G.N. Robinson, G. Scoles und P.A. Heiney; *Surf. Sci.* **262** (1992) 409
- {235} W. Chen und W.L. Schaich; *Surf. Sci.* **220** (1989) L733
- {236} W. Hu, M.-A. Saberi, J. Jakalian und D.B. Jack; *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 2547
- {237} H. Höche und H. Bethge; *Journal of Crystal Growth* **33** (1976) 246
- {238} H. Höche; *Journal of Crystal Growth* **33** (1976) 255
- {239} H. Bethge, G. Kästner und M. Krohn; *Zeitschrift für Naturforschung* **15a** (1960) 271
- {240} H. Bethge und K. W. Keller; *Optik* **23** (1965/66) 462
- {241} H. Bethge; *Physics State Solid* **2** (1962) 3
- {242} H. Bethge; *Physics State Solid* **2** (1962) 775
- {243} M. Hustedt, Diplomarbeit, „Experimente zur hochauflösenden Polarisations-Fouriertransform-IR-Spektroskopie und -Diodenlaserspektroskopie an CO₂/NaCl(100) unter UHV-Bedingungen“, Hannover, 1992
- {244} R. Setton; *Bull. Soc. Chim.* **1958** (1958) 1400
- {245} M.E. Jacox und D.E. Milligan; *Chem. Phys. Lett.* **28** (1974) 163
- {246} Y. Yoshioka und K.D. Jordan; *Chem. Phys. Lett.* **84** (1981) 370
- {247} Z.H. Kafafi, R.H. Hauge, W.E. Billups, J.L. Margrave; *Inorg. Chem.* **23** (1984) 177
- {248} Z.H. Kafafi, R.H. Hauge, W.E. Billups, J.L. Margrave; *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3886
- {249} H.-J. Freund und R. P. Messmer; *Surf. Sci.* **172** (1986) 1
- {250} M. Bäumer, J. Libuda und H.-J. Freund; „*Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*“ R.M. Lambert und G. Pacchioni (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherland, 1997
- {251} P.J. Møller; „*Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*“, R. M. Lambert und G. Pacchioni (eds.), Kluwer Academic Publishers, 1997, Netherland

- {252} J. Nerlov, S.V. Christensen, S. Weichel, E.H. Pedersen und P.J. Møller; *Surf. Sci.* **371** (1997) 321
- {253} P.J. Møller, Vortrag, „Coadsorption of small molecules on ultrathin metal layers deposited on metal-oxide crystal surfaces“ Institut für Theoretische Chemie, Hannover, 25.7.1997
- {254} P.J. Møller, S.A. Komolov, E.F. Lazneva und E.H. Pedersen; *Surf. Sci.* **323** (1995) 102
- {255} P.J. Møller, S.A. Komolov und E.F. Lazneva; *Surf. Sci. Lett.* **290** (1993) L677
- {256} J. Nerlov, S.V. Hettmann, M. Shimomura und P.J. Møller; *Surf. Sci.* **401** (1998) 56
- {257} R.N. Compton, P.W. Reinhardt und C.D. Cooper; *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 3821
- {258} M. Borsier und R. Setton; *Comptes rendus Serie C* **267** (1968) 1700
- {259} Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Natrium, 4. Ergänzungsband 8. Auflage, VCH Weinheim, 1967
- {260} Stadler Standard Spectra Collection, Stadler Inc., Philadelphia, USA, 1980
- {261} B.M. Trakhtbrot; *Sov. Phys. Solid State* **28** (1986) 315
- {262} A.F. Carley, M.W. Roberts und A.J. Strutt; *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 9175
- {263} R. Mattes, W. Stork und J. Kahlenberg; *Spectrochim. Acta A* **33** (1977) 643
- {264} S.J. David und B.S. Ault; *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1048
- {265} S.J. David und B.S. Ault; *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 4618
- {266} H. Dautzenberg und B. Phillip; *Z. Anorg. Allg. Chemie* **375** (1970) 113
- {267} J. Roger, J.N. Pons und M. Stern; *Revue de Chimie minérale* **19** (1982) 663
- {268} A. Müller, N. Mohan, P. Christophliemk, I. Tossidis und M. Dreiger; *Spectrochim Acta A* **29** (1973) 1345
- {269} A. Müller und B. Krebs; *Spectrochim Acta A* **22** (1966) 1535
- {270} A. Müller und B. Krebs; *Z. Anorg. Allg. Chemie* **347** (1966) 261
- {271} A. Fayt und R. Vandenhoute; *Molec. Phys.* **31** (1976) 1861
- {272} A. Foord, J.G. Smith und D.H. Wiffen; *Molec. Phys.* **29** (1975) 1685
- {273} A.G. Maki, E.K. Plyler und E.D. Tidwell; *J. Res. Nat. Bur. St. A* **66** (1962) 163
- {274} W. Klebsch, K. Yamada und G. Winnewisser; *Z. Naturforsch.* **38a** (1983) 157
- {275} L.S. Masukidi, J.-G. Lahaye und A. Fayt; *J. Mol. Spectrosc.* **154** (1992) 137
- {276} T.R. Walsh, T.E. Meehan und F.P. Larkins; *J. Phys. B* **29** (1996) 207
- {277} M. Coville und T.D. Thomas; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **71** (1995) 21
- {278} M.R.F. Siggel, C. Field, L.J. Sæthre, K.J. Børve und T.D. Thomas; *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 9035
- {279} H. Henseler, Dissertation, Polarisations-FTIR-Spektroskopie und SPA-LEED zur Wechselwirkung von Schwefeldioxid mit den Oberflächen CsF(100), NaCl(100), MgO(100) und MgO(110) sowie zur Adsorption von CO₂, N₂O, CO und H₂O an CsF(100), Hannover, 1998
- {280} J. Oppermann, Dissertation, Untersuchungen zur Adsorption und Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure an NaCl(100)- und Si(111)-Einkristalloberflächen mittels Polarisationsabhängiger-FTIR-Spektroskopie, SPA-LEED, XPS und AFM, Hannover, 1998
- {281} J. Hrbek, M. Kuhn und J.A. Rodriguez; *Surf. Sci. Lett.* **267** (1996) L423
- {282} J. Hrbek, S. Li, J.A. Rodriguez, D.G. van Campen, H.H. Huang und G.-Q. Xu; *Chem. Phys.* **267** (1997) 65

Lebenslauf:

Persönliche Daten

Familienname: Dohrmann
Vorname: Jörg
Geboren am/in: 20. April 1968 in Lingen (Ems)
Familienstand: verheiratet mit Esther Tobschall

Ausbildung

1974-1978 Grundschole in Lingen (Ems)
1978-1980 Orientierungsschole in Lingen (Ems)
1980-1985 Kreisrealschole in Lingen (Ems)
1985-1988 Gymnasium in Lingen (Ems)

07.1988-09.1989 Wehrdienst

10.1989-10.1994 Studium der Chemie, Universität Hannover
05.1994-10.1994 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel: „Fourier-Transmission-Infrarot-Spektroskopie und Beugung langsamer Elektronen an den Adsorbatsystemen OCS und CS₂ auf NaCl(100)“ im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter der Anleitung von Prof. Dr. J. Heidberg

11.1994-04.1998 Anfertigung meiner Dissertation im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter der Anleitung von Priv.-Doz. Dr. H. Weiß

11.1994-12.1995 Anstellung als Wissenschaftliche Hilfskraft o. g. Institut
01.1996-12.1997 Anstellung als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am o. g. Institut

Hiermit versichere ich, Jörg Dohrmann, an Eidesstatt, daß ich die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt habe. Desweiteren versichere ich, daß der Inhalt dieser Arbeit nicht als Diplomarbeit, Dissertation oder ähnliche Arbeit verwendet worden ist.

Hannover, den 30. April 1998