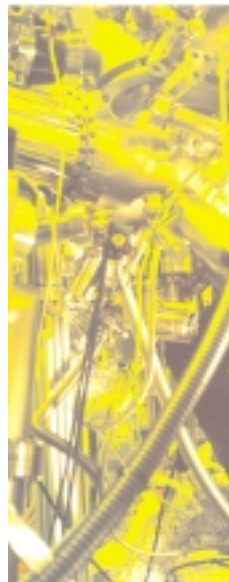


Instrumentierung für BESSY II
und
Untersuchung der temperaturprogrammierten Desorption von
CO, NO, H₂O von (100)-Einkristallspaltflächen der
Metalloxide NiO und MgO



im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin eingereichte Dissertation

vorgelegt von

Ralph Wichtendahl

aus Hannover

Mai 1999

Diese Arbeit wurde von Oktober 1995 bis Mai 1999 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Abteilung Chemische Physik unter Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Freund angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Freund
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann

Tag der Disputation: 1. Juli 1999

Danksagung

Zunächst möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund für die herausfordernde Themenstellung und die ausgezeichneten Ressourcen am Fritz-Haber-Institut danken.

Herrn Prof. Dr. K. Christmann danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Korreferates.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. habil. H. Kuhlenbeck für seine gelungene Mischung aus umfassender Betreuung und Gestaltungsfreiheit.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dipl.-Phys. U. Härtel für seinen Anteil am Gelingen dieser Arbeit durch den Bau der TPD-Steuerung, Herrn Dr. habil. R. Fink für die gute Zusammenarbeit im SMART- und Spektrometerprojekt, an dem auch Dr. M. Golden beteiligt ist, sowie Herrn Dr. C. Jung für seine Unterstützung bei BESSY und am PM6.

Herrn Dr. T. Klüner danke ich für die „Synergie“ bei den Rechnungen zu den Physisorbatsystemen.

Herrn Prof. Dr. A. Bradshaw und Herrn Dr. W. Engel danke ich für die Gastfreundschaft in Berlin im ersten Jahr dieser Arbeit, ebenso Herrn Prof. Dr. Schlögl für die Bereitstellung von Laborraum zum Aufbau der Spektroskopieapparatur.

Herrn Dr. D. Scholz danke ich für die Anfertigung der Spaltblenden für den Omega-Filter des SMART.

Weiterhin danken möchte ich allen Kollegen in der Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dipl.-Chem. B. Richter und Herrn Dr. J. Wilkes für die Unterstützung in der Endphase des Aufbaus der Spektroskopieapparatur, Herrn Dr. M. Bäumer, Herrn Dipl.-Ing. T. Dellwig, Herrn Dr. W. Drachsel, Herrn Dipl.-Phys. L. Gabella, Frau Dipl.-Phys. M. Rodrigo-Rodriguez, Herrn Dr. S. Stempel, Frau Dipl.-Min. B. Tepper und Herrn Dipl.-Chem. K. Wolter für die Unterstützung in den unzähligen kleinen Dingen des Laboralltages und gelegentlichen Umzügen.

Herrn Dipl.-Ing. G. Heyne und dem Elektroniklabor sowie Herrn P. Tesky, der Feinwerktechnik und Schlosserei danke ich für die zahlreichen bearbeiteten Aufträge.

Mein herzlicher Dank gilt allen, die mich in den wesentlichen, nicht-wissenschaftlichen Dingen unterstützt haben.

Akronymverzeichnis

AES	<i>Auger electron spectroscopy</i>
AFM	<i>atomic force microscope</i>
ALS	<i>Advanced Light Source, Berkeley</i>
ARUPS	<i>angle-resolved ultra-violet photoelectron spectroscopy</i>
BESSY	Berliner Elektronenspeicherringesellschaft für Synchrotronstrahlung
BSSE	<i>basis set superposition error</i>
CCD	<i>charge coupled device</i>
CI	<i>configuration interaction</i>
CIS	<i>constant initial state</i>
DFT	<i>density functional theory</i>
DMM	Digitalmultimeter
EDX	<i>energy disperive X-ray analysis</i>
EELS	<i>electron energy loss spectroscopy</i>
EMK	Elektromotorische Kraft
ESCA	<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
FLAPW	<i>fully linearized augmented plane wave</i>
GIXS	<i>grazing incidence X-ray scattering</i>
HAS	Heliumatomstreuung
HF	Hartree-Fock
ICISS	<i>impact collision ion scattering spectroscopy</i>
IFW	Institut für Werkstoffforschung, Dresden
IR	Infrarot
IRS	Infrarot-Spektroskopie
LEED	<i>low-energy electron diffraction</i>
LEEM	<i>low-energy electron microscope</i>
MCP	<i>micro channel plates</i>
MEM	<i>mirror electron microscopy</i>
MSP	<i>micro sphere plate</i>
NEXAFS	<i>near-edge X-ray absorption spectroscopy</i>
PEEM	<i>photoemission electron microscope</i>
PI	proportional und integral

PID	proportional, integral und differential
PIR	Polarisationsabhängige Infrarotspektroskopie
PISAM	<i>Photon Induced Scanning Auger Microscope</i>
PGM	Plangittermonochromator
PM-6	Plangittermonochromator bei BESSY I
PY(D)	<i>partial yield (detector)</i>
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
RHEED	<i>reflection high energy electron diffraction</i>
RHF	<i>restricted Hartree-Fock</i>
SAM	<i>scanning Auger microscope</i>
SCF	<i>self-consistent field</i>
SEM	<i>scanning electron microscope</i>
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SEXAFS	<i>surface-extended X-ray adsorption spectroscopy</i>
SFG	<i>sum frequency generation</i>
SGM	<i>spherical grating monochromator</i>
SMART	<i>Spectro-Microscope for All Relevant Techniques</i>
SOI	<i>silicon on insulator</i>
SPA-LEED	<i>spot-profile analysis LEED</i>
SSRL	<i>Stanford Synchrotron Research Laboratories</i>
STM	<i>scanning tunnelling microscope</i>
TDS	<i>temperature desorption spectroscopy, siehe TPD</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TPD	<i>temperature programmed desorption</i>
TY	<i>total yield</i>
UHV	ultra-hoch Vakuum
UPS	<i>ultra-violet photoelectron spectroscopy</i>
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuum-Ultraviolett
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i>
XPEEM	<i>X-ray photoemission electron microscope</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

Inhaltsverzeichnis

1	Eine Einleitung — Metalloxide	11
I	Grundlagen	21
2	TPD	23
2.1	Auswertung nach Redhead	25
2.2	Anstiegsflanken-Analyse	26
2.3	Isosteren-Analyse	27
2.4	Temperatureichung	27
2.5	Eichung des Massenspektrometers	29
3	Hartree-Fock-Theorie	31
4	Spektroskopie im mikroskopischen Maßstab	35
4.1	Zusammenführung von Spektroskopie und Mikroskopie	35
4.2	Mikrospektroskopie	36
4.3	Spektromikroskopie	38
II	Aufbauten	41
5	Experimentiersystem für Oberflächenanalytik	43

6	Monochromator PM-6	47
6.1	PM-6	47
6.2	Tandemkonzept für BESSY II	48
7	Spektrometer	53
7.1	Konzept	53
7.2	Messkammer	54
7.3	Präparationskammer	60
7.4	Ausrichtung der Analysatoren	64
7.4.1	Detektor für Röntgenabsorptionsspektroskopie (PYD)	64
7.4.2	Elektronenenergieanalysator	66
7.4.3	Fluoreszenzdetektor	67
7.5	Probenwechselsystem	67
8	SMART	69
8.1	Kurzbeschreibung des SMART	69
8.2	Isolation des Mikroskops	71
8.2.1	Anforderungen	71
8.2.2	Konzept	73
8.3	Präparationskammer	74
9	Laborapparatur	79
10	Allgemeine Komponenten	81
10.1	Partial-Yield-Detektor	81
10.2	I-Null-Detektor	83
10.3	TPD-System	84
10.3.1	Temperatursteuerung	85
10.3.2	Annäherungskontrolle	87

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	9
10.3.3 Anordnung des QMS und Feulnercup	87
10.3.4 Gasdosiersystem	88
Die Pinholemethode	88
Berechnung der Dosis	89
Ende der Exposition	90
10.4 Schleuse	91
10.5 Spaltzange	92
10.5.1 MCP-LEED	92
III Spektrometermessungen	95
11 Oxidationsverhalten von Tantalaggregaten	97
IV Physisorbate auf Metalloxiden: CO, NO und H₂O auf MgO und NiO	101
12 Probenaufbau	103
13 Literaturübersicht	107
13.1 MgO(100)	107
13.1.1 Die Oberfläche von MgO(100)	107
13.1.2 CO-Adsorption auf MgO(100)	109
13.1.3 NO-Adsorption auf MgO(100)	112
13.1.4 H ₂ O-Adsorption auf MgO(100)	112
13.2 NiO(100)	115
14 Messungen	119
14.1 CO und NO auf MgO(100)	119
14.1.1 CO-Adsorption	119

Perfekte MgO(100)-Oberfläche	119
Defektbehaftete MgO(100)-Oberfläche	122
Vergleich zu anderen Messungen	123
14.1.2 NO-Adsorption	123
Perfekte MgO(100)-Oberfläche	123
Defektbehaftete MgO(100)-Oberfläche	126
Vergleich zu anderen Messungen	127
Rechnungen zu dem System NO/MgO(100)	127
14.2 CO und NO auf NiO(100)	129
14.2.1 CO-Adsorption	129
14.2.2 LEED von CO/NiO(100)	133
14.2.3 NO-Adsorption	134
14.3 Wasseradsorption auf MgO(100) und NiO(100)	136
14.3.1 H ₂ O/MgO(100)	136
14.3.2 H ₂ O/NiO(100)	138
14.4 Diskussion	139
15 Zusammenfassung	147