

2 Die Untersuchungsmethoden

Im folgenden Abschnitt sollen die Untersuchungsmethoden samt ihren theoretischen Grundlagen vorgestellt werden. Das Rhodium/Graphit - System wurde mit den UHV - Oberflächenmethoden

STM Rastertunnelmikroskopie

XPS Röntgenphotoelektronenspektroskopie

UPS Ultravioletphotoelektronenspektroskopie

untersucht; die Experimente an dem Rhodium/Rhenium - System unter Verwendung der Methoden

STM Rastertunnelmikroskopie

AES Augerelektronenspektroskopie

LEED Beugung niederenergetischer Elektronen

TDS Thermodesorptionsspektroskopie

XPS Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS - Experimente an dem Rh/Re - System wurden an einer dritten UHV - Kammer von Frau Astrid Mohr im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit werden die dort diskutierten Ergebnisse vorgestellt.

Auf eine ausführliche Beschreibung der experimentellen Bedingungen sowie der Apparatur möchte ich aber verzichten und verweise auf die entsprechende Arbeit [Moh98].

2.1 Die Rastertunnelmikroskopie (STM)

2.1.1 Grundsätzliches zur STM - Abbildung

Als Binnig und Rohrer [Bin82] 1982 ihre Entwicklung des Tunnelmikroskops und die ersten Ergebnisse präsentierten, sollte es keine vier Jahre mehr dauern, bis sie dafür mit dem Physiknobelpreis ausgezeichnet wurden. Es war im wahrsten Sinne des Wortes für jeden sichtbar, welche bahnbrechende Arbeit ihnen in ihrem Labor am Zürichsee gelungen war. Erstmals war es möglich, dreidimensionale Bilder von Oberflächen und Adsorbatstrukturen (geordnete und ungeordnete) im Realraum abzubilden und dabei einzelne Atome aufzulösen.

Im Experiment wird für die Aufnahme der Bilder eine feine Metallspitze (z.B. W oder Pt/Ir), an deren Ende sich im günstigsten Fall ein einziges Atom befindet, auf einen Abstand von wenigen Ångström mit einem Piezomotor an die zu untersuchende Oberfläche angenähert.

Die physikalische Grundlage der Rastertunnelmikroskopie bildet der quantenmechanische Tunneleffekt. Tunnelspitze und Probe sind nur durch eine schmale Potentialbarriere voneinander getrennt. Wird eine Spannung U_T zwischen die leitende Probe und die leitende Spitze gelegt, so fließt bei hinreichend geringem Abstand z ein Tunnelstrom I_T , der exponentiell mit z abnimmt (siehe Abb. 1).

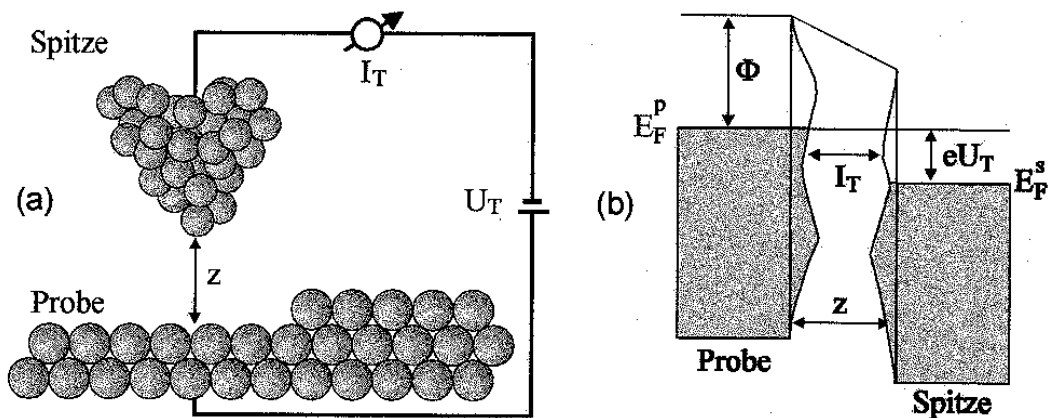


Abbildung 1: (a) Prinzip des Rastertunnelmikroskops. (b) Darstellung der energetischen Verhältnisse im Bereich des Tunnelkontakts für zwei planparallele Metallelektroden bei angelegter Tunnelspannung. Die grau eingezeichneten Bereiche symbolisieren die elektronische Zustandsdichte $N(E)$ der besetzten Niveaus von Probe und Spitze; lediglich die Elektronen im Energiefenster eU_T tragen zu I_T bei.

In dem Modell zweier planparalleler Elektroden ergibt sich folgende Proportionalitätsgleichung für den Tunnelstrom [Win92]

$$I_T \propto \frac{U_T}{z} \cdot \exp(-Az\sqrt{\Phi}) \quad (2.1)$$

in der Φ die mittlere oder effektive Austrittsarbeit von Spitze und Probe ist. Sie kann mit

Die Untersuchungsmethoden

$\Phi = \frac{1}{2} (\Phi_{\text{Probe}} + \Phi_{\text{Spitze}})$ definiert werden und entspricht der Barrierenhöhe, die ein Elektron aus der Probe (Spitze) bei dem Tunnelprozeß in die Spitze (Probe) überwinden muß. A ist eine Konstante, die den Wert $1.025 \text{ \AA}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ besitzt [Sim63].

Grundsätzlich gibt es in der Rastertunnelmikroskopie zwei verschiedene Möglichkeiten zur Abbildung einer Oberfläche:

a) den *constant current mode*; in diesem Modus wird die Tunnelspitze lateral über die Oberfläche geführt, während durch entsprechende Regelung die vertikale Position der Spitze so nachgeführt wird, daß der Tunnelstrom $I_T = \text{const.}$ bleibt. Die entscheidende Regelgröße ist die Tunnelspannung U_z . U_z ist proportional zu z , so daß das aufgezeichnete Bild der Auftragung z über x entspricht, wobei x die Rasterfläche ist.

b) den *constant height mode*; das Rastern erfolgt bei weitestgehend abgeschalteter Regelung, d.h. $U_z = \text{const.}$ I_T wird so nachgeregelt, daß der Abstand z zur Probe konstant bleibt. Eine Auftragung von I_T über x ergibt das Höhenprofil (siehe Abb. 2).

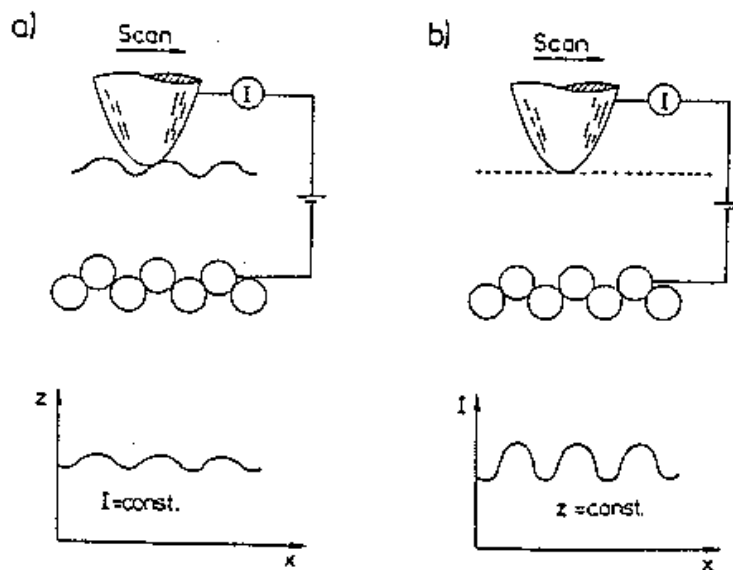


Abbildung 2: a) Rastern bei konstanter Stromdichte ($I_T = \text{const.}$) liefert U_z . b) Rastern bei konstanter Höhe mit $U_z = \text{const.}$ [Hen91].

2.1.2 Theoretische Beschreibung des Abbildungsverhaltens des STM und ihre Problematik

Für die Interpretation der STM - Bilder wurden diverse theoretische Konzepte entwickelt. Eine der erfolgreichsten ist die Theorie von Tersoff und Hamann (TH - Theorie) [Ter83, 85], in der der Tunnelprozeß nach einer Störungstheorie erster Ordnung beschrieben wird. Diese stützt sich auf die sogenannte „Transfer – Hamilton - Näherung“ von J. Bardeen [Bar61] und ergibt für den Tunnelstrom

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} [f(E_\mu) - f(E_\nu)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu + eU_T - E_\mu) \quad (2.2)$$

In dieser Gleichung ist $f(E)$ die Fermifunktion, M ist das Tunnelmatrixelement zwischen den beiden als unabhängig angenommenen Elektroden, E_μ und E_λ sind die Eigenwerte der Energien der beiden Eigenfunktionen der Probe sowie der Spitze ψ_μ, ψ_λ . Beide Energieeigenwerte sind auf das Fermienergielevel $E_{\mu F}$ bezogen (entsprechend für E_λ).

In der Näherung kleiner Tunnelspannungen ($eU_T \ll \Phi$) und kleiner Temperaturen ($T \rightarrow 0$) läßt sich der Ausdruck vereinfachen zu

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} e^2 U_T \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (2.3)$$

Das Matrixelement läßt sich nach Bardeen [Bar61] in der Näherung unabhängiger Elektroden berechnen.

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar}{2m_e} \int dS \cdot \left(\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^* \right) \quad (2.4)$$

Die Lösung dieses Integrals erweist sich in der Praxis als sehr schwierig, da die genaue geometrische und damit elektronische Struktur der Tunnelspitze unbekannt ist. Unter der Annahme, daß die Zustandsdichte der Spitze strukturlos und die Spitze selbst eine sphärische Symmetrie (d. h. ausschließlich s - artige Orbitale) besitzt, vereinfacht sich Gl. (2.5) zu

$$I_T = \sum_{\mu} |\Psi_\mu(r_T)|^2 \delta(E_\mu - E_F) \equiv \rho(r_T, E_F) \quad (2.5)$$

$\theta(r_T, E_F)$ ist der Ausdruck für die lokale Zustandsdichte der Elektronenwellenfunktionen (**LDOS: Local Density of States**) der Probe in zentraler Position r_T der sphärischen Tunnelspitze und am Fermienergielevel E_F . Die Abbildungen des Rastertunnelmikroskops der Flächen

Die Untersuchungsmethoden

konstanten Tunnelstroms sind nach dieser ersten Näherung als Flächen lokaler Zustandsdichten am Fermi-niveau der Probe zu interpretieren. Speziell bei der Abbildung sauberer Metalloberflächen ist diese Näherung gut erfüllt.

Die Größe des Tunnelstroms nach Gleichung (2.5) hängt vollständig von der idealisierten Vorstellung einer sphärischen Tunnelspitze, d. h. von den damit im Zusammenhang stehenden s -artigen Wellenfunktionen in der TH - Theorie, ab. Tatsächlich ist die Struktur der Nadelspitze und auch die Position des Probenpunktes r_T für die Abbildung von größter Bedeutung. Dem wird in der von Lang entwickelten Theorie Rechnung getragen ([Lan85, 86, 87.1, 87.2]).

Lang benutzt das *Atom - on - Jellium* Modell zur Beschreibung sowohl der Proben- als auch der Spitzenoberfläche. Das *Jellium* - Modell stellt eine Näherung dar, in welcher das Gitter der Ionenrümpfe innerhalb eines Metalls durch einen halbunendlichen konstanten Hintergrund positiver Ladungen beschrieben wird. Dieser wird durch eine entsprechende Zahl von Elektronenladungen kompensiert. Nun lassen sich die Metalloberfläche und ihre chemische Wechselwirkung mit einem Kontinuum von Zuständen der Tunnelspitze, ohne die Orbitalgeometrie einer gerichteten Adatom - Bindung zu berücksichtigen, verstehen. Die Wellenfunktionen der beiden voneinander getrennt behandelten Elektroden werden selbst-konsistent innerhalb der Dichte - Funktional - Theorie berechnet (*Local - Density - Approximation, LDA - Theorie*) [Hoh64], [Lan73]. Die LDA - Theorie liefert ein Korrugationsprofil des Adatoms auf der *Jellium* - Oberfläche, das nicht mit der Geometrie der Struktur übereinstimmen muß. Der Fluß des Tunnelstroms wird durch ein Adatom verstärkt oder blockiert, und es kommt zu einer lokalen Veränderung der elektronischen Struktur der Oberfläche. Eine solche Veränderung der lokalen Zustandsdichte durch ein Adatom kann eine Abbildungsinversion, wie z. B. im Falle von Sauerstoff auf einer Ni(110) - Oberfläche [Kop91] oder einer Al(111) - Oberfläche [Bru93], hervorrufen. Durch seinen negativen Beitrag zu der lokalen elektronischen Zustandsdichte erscheint der adsorbierte Sauerstoff nicht als Erhebung, sondern als Vertiefung im STM - Bild („Kontrastumkehr“). Das Vorzeichen hängt u. a. von dem Adsorptionsplatz, der chemischen Wechselwirkung (in diesem Fall z.B. der Oxidbildung) mit dem Substrat und der Struktur der Tunnelspitze ab.

So erfolgreich die Rechnungen nach Lang im Falle der Kontrastbeschreibung einzelner Adsorbatatome im STM - Bild sein mögen, so vernachlässigen sie doch auch, trotz aller Verbesserungen gegenüber der TH - Theorie, die atomare Struktur der Tunnelspitze.

Diese wurde erst in den Arbeiten von Baratoff [Bar84] und Demuth [Dem88] angemessen berücksichtigt, indem die Bedeutung der nicht - s - förmigen Spitzenzustände für den Abbil-

ungsmodus herausgestellt wurde. Darauf aufbauend führte Chen ein Modell ein, das die atomare Auflösung auf einer Al(111) - Oberfläche unter Annahme eines d_z^2 - Zustandes am Apex der Nadel erklären konnte [Che88, 90, 91]. Das Modell basiert auf Symmetriebetrachtungen der elektronischen Zustände sowohl an der Spitze als auch an der Probenoberfläche und liefert damit einen Erklärungsversuch innerhalb der STM - Theorien auf atomarer Ebene.

Für die Simulation von STM - Bildern in der Theorie mußten realistische Modelle zur Beschreibung der Tunnelspitze entwickelt werden. Auf diesem Gebiet haben besonders Tsukada und seine Mitarbeiter Pionierarbeit geleistet, indem sie mit Hilfe verschiedener Clustermodelle für die Tunnelspitze STM - Bilder simulierten. Als Spitze wurde mit einem Cluster aus 10 - 20 Atomen (z.B. Pt₁₀, W₁₀ oder W₁₄) gerechnet, der gesondert von dem Kristallgitter des Spitzenfestkörpers behandelt wurde [Tsu90], [Iss90], [Kob90.1, 90.2]. Die elektronische Struktur wurde wieder selbstkonsistent mit der LDA - Methode berechnet.

Eine noch sehr neue und kontrovers diskutierte Theorie zur Berechnung von STM - Bildern, die die geometrische Struktur der Nadel wie der Oberfläche exakt berücksichtigt, hat P. Sautet abgeleitet. In Zusammenarbeit mit anderen praktisch arbeitenden Gruppen konnten diese im Experiment, besonders für Schwefeladsorbate auf Re(0001) [Sau93, 94], [Ogl91], [Barb94], [Hwa91] aber auch auf Mo(110) [Sau96] und Pt(111) [Sau97], bestätigt werden.

Der Tunnelprozeß wird darin als Streuphänomen behandelt: Die Tunnelbarriere ist ein zweidimensionaler Defekt in einem ansonsten periodischen Festkörper. Berechnet wird die Streumatrix für die Leitungselektronen. Deshalb heißt die Theorie auch **ESQC** – STM - Theorie (**E**lectron **S**cattering **Q**uantum **C**hemistry) [Sau91, 92]. Die Matrix enthält die für das Elektron möglichen Amplituden, das als Bloch - Welle nahe der Fermienergie beschrieben wird und an der Tunnelgrenzfläche entweder reflektiert (der häufigste Fall) oder transmittiert wird. Die Landauer - Näherung dient zur Extraktion des Tunnelstromes aus der Streumatrix [Lan70].

Eine weitere Schwierigkeit, die insbesondere die Abbildungshöhe eines Adsorbatatoms im STM betrifft (sie wird in den meisten Theorien ausgespart), ist die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Ihre Vernachlässigung wäre nur im Falle großer Tunnelabstände gerechtfertigt. Solange die Grundlage aller Theorien zur Berechnung von I_T diejenige von Tersoff und Hamann ist, die den Tunnelstrom für U_T gegen null berechnet (s. Gl. (2.3)), kann diese Theorie die Einflüsse bei atomarer Auflösung nicht korrekt beschreiben. In diesem Bereich treten oft, in Abhängigkeit von der Art des Substrates, ungewöhnlich große Abbildungshöhen auf, was bereits zu mehreren Erklärungsmodellen geführt hat. Einen Überblick hierüber geben

Die Untersuchungsmethoden

Ciraci und Doyen [Cir89, 90],[Doy90]. Die erhöhte Korrugation an Adsorbatatomen wird z.B. durch eine elastische Deformation der Oberfläche durch die Nadel erklärt, d.h. neben elektronischen (s. Kontrasterklärung im STM - Bild nach Lang [Lan85, 86, 87.1, 87.2]) spielen auch rein mechanische Effekte eine Rolle, deren Einfluß mit der Abnahme von z wächst.

Neben diesen vertikalen Effekten, die zu Abbildungsartefakten führen können, gibt es aber auch Schwierigkeiten bei der lateralen Abbildung von Oberflächen. Durch eine thermische Drift der Tunnelspitze während des Rasterns können Verzerrungen der Atomabstände in dem betreffenden Bereich auftreten. Darüber hinaus kann ein sogenanntes Kriechverhalten der Piezokeramiken nach einer Wegänderung im Rasterbereich Verzerrungen hervorrufen. Dieser Effekt ist nichtlinear, weitreichend und nur schwer zu kompensieren. Aus diesem Grunde sind die Gitterparameter nicht immer direkt als Information aus den STM - Bildern zu erhalten. Die gemessenen Atomabstände sind im Durchschnitt mit einem Fehler von 10% behaftet. Bei Untersuchungen von Strukturen bekannter Ausdehnung lassen sich über die relativen Atomabstände innerhalb der Oberfläche die Gitterparameter mit einem Fehler von lediglich 1% bestimmen.

Die Bemühungen, trotz seiner Komplexität den Prozeß der Entstehung eines STM - Bildes theoretisch zu erfassen, haben in den vergangenen Jahren sehr stark zugenommen, und ihre ausführliche Behandlung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll.

Das möglichst genaue Verständnis des Tunnelprozesses ist andererseits Voraussetzung für die Interpretation der STM - Bilder, das Erkennen von Artefakten und eröffnet u. U. neue Möglichkeiten der Rastertunnelmikroskopie. So können durch gezielte Manipulationen mit dem STM Oberflächen oder Adsorbatstrukturen definiert verändert werden [Eig90], [Mey97]. Dies setzt eine genaue Kenntnis der Wechselwirkung von Spitze und Adsorbat oder Oberfläche voraus. Eine weitere Anwendung ergibt sich aus der Möglichkeit mit Hilfe, von Strompulsen Einkerbungen in der Oberfläche zu erzeugen oder chemische Reaktionen zu induzieren.

In späteren Kapiteln wird noch einmal auf die Clustermodelle von Tsukada bei der Beschreibung der Graphitoberfläche sowie auf die ESQC - Theorie im Zusammenhang mit S- und O-Strukturen auf der Re(0001) – Oberfläche zurückgekommen.

2.2 Die Photoelektronenspektroskopie

Mitte der 50er Jahre wurde ein Zusammenhang zwischen der Energie von Photoelektronen und der chemischen Umgebung der an der Anregung beteiligten Oberflächenatome gefunden.

Im Bereich der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) müssen die bahnbrechenden Beiträge der Gruppe um Kai Siegbahn (Univ. Uppsala) hervorgehoben werden (z.B. [Sie69]). Hier wurde die Bezeichnung **ESCA** (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis) geprägt und dokumentiert damit ihre Bedeutung für die Untersuchungen der Chemie und der Physik an Oberflächen. Mit Hilfe der ESCA – Methode kann die elektronische Struktur des kernnahen Bereichs der sondierten Atome erfaßt werden. Komplementär dazu findet die Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS) werden die Eigenschaften der Valenzelektronen sondiert.

Es existiert eine Vielzahl von Übersichtartikeln auf diesem Gebiet, aus denen weitere Einzelheiten entnommen werden können (u.a. [Ege87], [Bri77]).

2.2.1 Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA)

Das zur Durchführung der elektronenspektroskopischen Experimente verwendete Licht besitzt eine Primärenergie von 100 bis 1500 eV.

Die emittierten Photoelektronen besitzen eine charakteristische kinetische Energie E'_{kin} , die sich in erster Näherung wie folgt beschreiben läßt

$$E'_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}(k) - e\Phi_{\text{S}} \quad (2.6)$$

Hierin ist $E_{\text{B}}(k)$ die Bindungsenergie des Elektrons im k -ten Energiezustand, bezogen auf das Fermi - Niveau. $e\Phi_{\text{S}}$ ist die Austrittsarbeit, die aufgebracht werden muß, um das Elektron vom Fermi – Niveau auf das Vakuumniveau anzuheben.

Ist die Probe geerdet, durchläuft das Elektron eine Potentialdifferenz $e(\Phi_{\text{S}} - \Phi_{\text{A}})$ zwischen Probe und Analysator (Φ_{A} = Austrittsarbeit des Analysators). Gl. (2.6) beschreibt dann die E_{kin} nicht mehr korrekt, und der dort verwendete Ausdruck für die Austrittsarbeit muß durch einen Term ersetzt werden, der sowohl Φ_{S} als auch Φ_{A} berücksichtigt

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}(k) - e\Phi. \quad (2.7)$$

Diese Energiebilanzgleichung wurde zuerst von Einstein im Zusammenhang mit seiner Theorie des Photoeffektes abgeleitet, und stellt erstmals eine Verbindung zwischen E_{B} und $h\nu$ her [Ein05]. Sie gilt für alle Elektronen - Bindungsenergien, nicht ausschließlich für die der Rumpfniveaus.

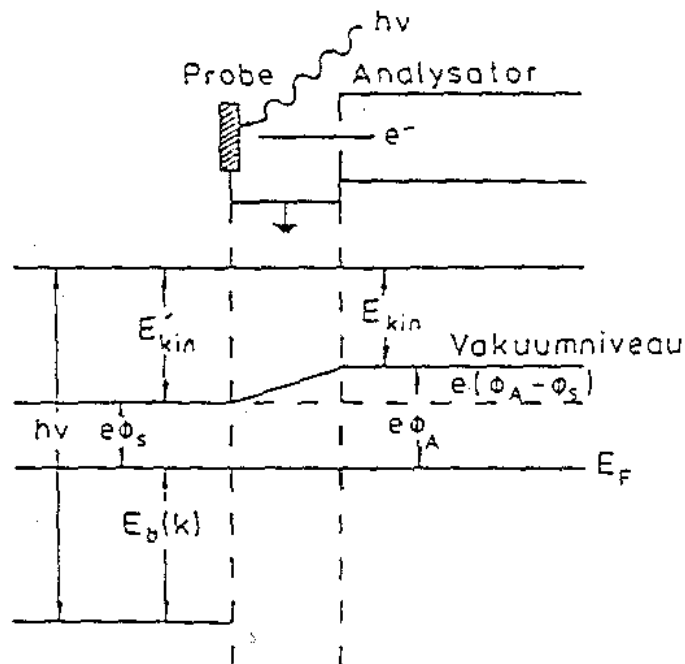


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Photoemissionsprozesses

Die Detektion der Elektronen erfolgt energiedispersiv. Die Interpretation der Spektren, unter Annahme einer Einteilchenanregung, stützt sich im einfachsten Fall auf das Koopman - Theorem. Dieses besagt, daß die elektronische Struktur des neutralen Atoms/ Moleküls mit der des ionisierten übereinstimmt, und daß die Ionisierungsenergie dann einfach der negativen Orbitalenergie entspricht.

Die gemessene kinetische Energie ist tatsächlich aber größer als die nach Gl. (2.7) berechnete, da sich das (N-1) - System nach dem Photoionisationsprozeß des N - Elektronensystems noch nicht wieder im Grundzustand befindet.

Die beim Einnehmen des Grundzustandes freiwerdende Relaxationsenergie kann zumindest teilweise auf das Elektron übertragen werden und ist damit in E_{kin} mitenthalten. Die Bindungsenergie des Rumpfelektrons ist demnach abhängig von dem Anfangs- und dem Endzustand des Systems (*initial und final state*) und damit besonders von dessen elektronischer Größe.

Entsprechend wird zwischen Anfangs- und dem Endzustand - Effekt (*initial* und *final state effects*) bei der Beschreibung der im XP - Spektrum auftretenden Verschiebungen unterschieden:

Anfangszustands - Effekte beruhen auf der Adsorbat – Substrat Wechselwirkung und der Größenabhängigkeit des elektronischen Ausgangszustandes des Systems (chem. Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat, Ladungstransfer, Hybridisierungseffekte)

Endzustands - Effekte sind für Verschiebungen der Bindungsenergie im XP - Spektrum verantwortlich, die auf die Änderung des Relaxationsprozesses, die Abschirmung des Rumpflochs und die Coulomb - Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Clustergröße des deponierten Materials zurückzuführen sind.

Der Relaxationseffekt wird in einen intra- und einen interatomaren Prozeß unterteilt. Es wird dabei zwischen den Relaxationsprozessen innerhalb eines Atoms und der zusätzlichen Relaxationsmöglichkeit, die in Festkörpern durch die Energieaufnahme des Gesamtsystems nach adiabatischer Anregung existiert, unterschieden. Die Nachbaratome beteiligen sich an der Abschirmung des Rumpflochs, und die Energie des Gesamtsystems wird abgesenkt. In beiden Fällen wird die entsprechende Energiedifferenz auf das Photoelektron übertragen.

Beide Effekte sind sehr wichtig für Untersuchungen des Übergangs vom isolierten Atom über die Clusterbildung bis hin zum Festkörper [Mas83], [Wer86].

Wie die Augerelektronenspektroskopie bietet die Röntgenphotoelektronenspektroskopie die Möglichkeit Aussagen über die Wachstumsmechanismen auf dem Gebiet der Dünnschichtphysik solcher Systeme zu treffen (z.B. [Kol94], [Sea79]). Die Intensität des Adsorbat- und des Substratsignals sind abhängig von der Aufdampfzeit des Metalladsorbats. Falls die Oberfläche von einer Monolage dieses Metalls gleichmäßig bedeckt wird, so wird ein lineares Verhalten der Intensitäten von der Zeit der Deposition erwartet, da lediglich Elektronen gleicher Austrittstiefe von der Oberfläche emittiert werden. Wird eine neue Metallschicht hinzugefügt, so sollte die Steigung des linearen Segments der Kurve abnehmen.

Sowohl die Schwächung des Substratsignals als auch die Zunahme der Signalintensität des Filmmaterials hängen in besonderer Weise davon ab, ob z. B. der Film zwei- oder dreidimensional aufwächst [Bib79]. Eine kurze Übersicht über das Verhalten beider Signalintensitäten in Abhängigkeit vom Wachstumsmodus findet sich in Abb. 4. Diese schematische Darstellung gilt auch für das Verhalten der Augerintensitäten.

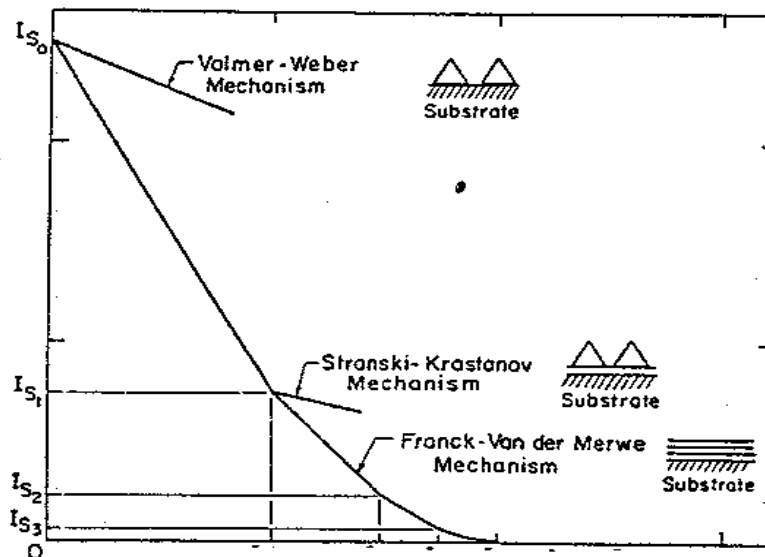


Abbildung 4: Auftragung der Substratintensitäten über diejenige des Adsorbates zur Identifizierung der Wachstumsmodi [Bib79].

2.2.2 Die Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS)

Für die UV - Photoelektronenspektroskopie gelten die gleichen physikalischen Grundlagen zur Beschreibung der Photoemission an Festkörpern wie für Röntgenphotoelektronenspektroskopie (z.B. [Wil76], [Ert85]). Die Energie des eingestrahlt Lichts liegt zwischen 10 und 100 eV und ist daher für eine Untersuchung der Valenzelektronen geeignet. Die aus den Messungen gewonnenen Informationen sind nicht elementspezifisch, sondern geben Auskunft über die Art der chemischen Bindung. In der Regel wird bei konstanter Photonenenergie die Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen gemessen. Die so erhaltene Energieverteilungskurve wird als **EDC (Energy Distribution Curve)** bezeichnet.

Eine theoretische Beschreibung des Photoemissionsprozesses an Festkörpern stammt von Berglund und Spicer [Ber64], das den Prozeß dreiteilt: 1. die Anregung des Elektrons, 2. sei-

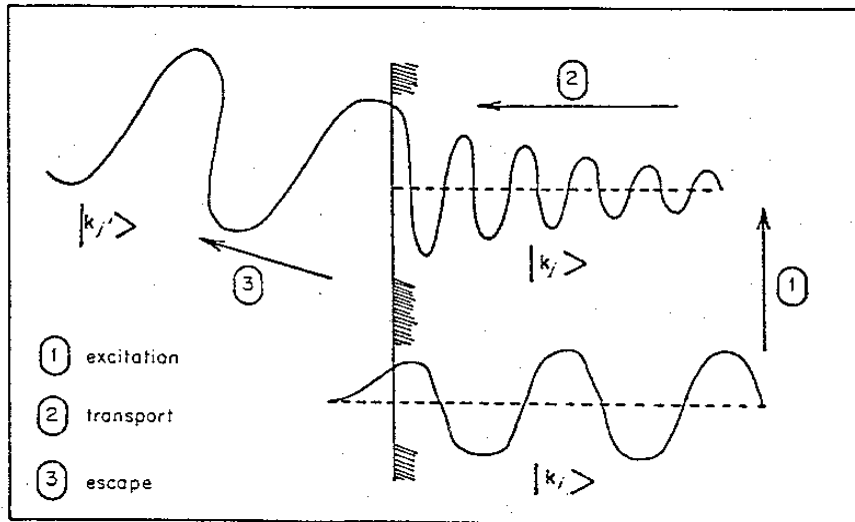


Abbildung 5: Schematische Darstellung des „Drei – Stufen“ – Modells für den Photoemissionsprozeß nach Berglund und Spicer [Ber64].

nen Transport an die Festkörperoberfläche und 3. seinen Austritt in das Vakuum (s. Abb. 5).

Im Metall befinden sich die Elektronen in einem Blochzustand $|K_i\rangle$ mit der Energie E_i . Sie werden in einem ersten Schritt durch ein Photon in das Leitungsband $|K_j\rangle$ angeregt und gelangen von dort aus zur Oberfläche, von wo aus sie schließlich in einem letzten Schritt den Kristall verlassen. Während des Transportes können sie durch Elektron/Elektron - oder Elektron/Phonon - Wechselwirkungen gestreut werden. Solche Transporteffekte führen zu einem Energieverlust der angeregten Elektronen. Bei hohen Photonenströmen kann das Elektron $|K_j\rangle$ mit einer Energie E_j mit einem nicht angeregten Elektron des Grundzustandes $|K_i\rangle$, E_i wechselwirken. Die beiden Elektronen werden in neue Leitungsbänder $|K_{j'}\rangle$, $E_{j'}$, $|K_{i'}\rangle$, $E_{i'}$ gestreut und bilden ein sogenanntes Sekundärelektronenpaar. Besitzen die Sekundärelektronen genügend Energie, um die Oberfläche zu verlassen, können sie gegen ein äußeres Potential anlaufen bzw. erscheinen sie in der EDC mit der nach Gl. 2.7 zu berechnenden kinetischen Energie.

Die Intensität der photoemittierten Elektronen wird sowohl von der Zustandsdichte im Anfangs- als auch im Endzustand bestimmt (**JDOS**; *Joint Density of States*). Um getrennte In-

formationen über Anfangs- und Endzustände des Systems zu erhalten, muß das Experiment modifiziert werden. Wird bei konstanter kinetischer Energie der photoemittierten Elektronen unter Variation der Photonenenergie gemessen, so wird bei konstantem Endzustand die Energieverteilung der Anfangszustände ermittelt. Diese Methode wird entsprechend *Constant Final State (CFS)* genannt. Umgekehrt lassen sich unter Konstanthaltung der Anfangsenergie und der Variation der Photonenenergie die Zustandsdichten der Endzustände untersuchen. Dieses Verfahren wird *Constant Initial State (CIS)* genannt.

2.3 Die Augerelektronenspektroskopie (AES)

In Konkurrenz zu dem Röntgeneffekt steht der Augerprozeß, benannt nach seinem Entdecker P. Auger [Aug25]. In ihm wird die Relaxationsenergie nach der Primärionisation eines Atoms (1-3 keV) strahlungslos auf Sekundärelektronen übertragen, die das Atom mit einer charakteristischen kinetischen Energie verlassen können (s. Abb. 6).

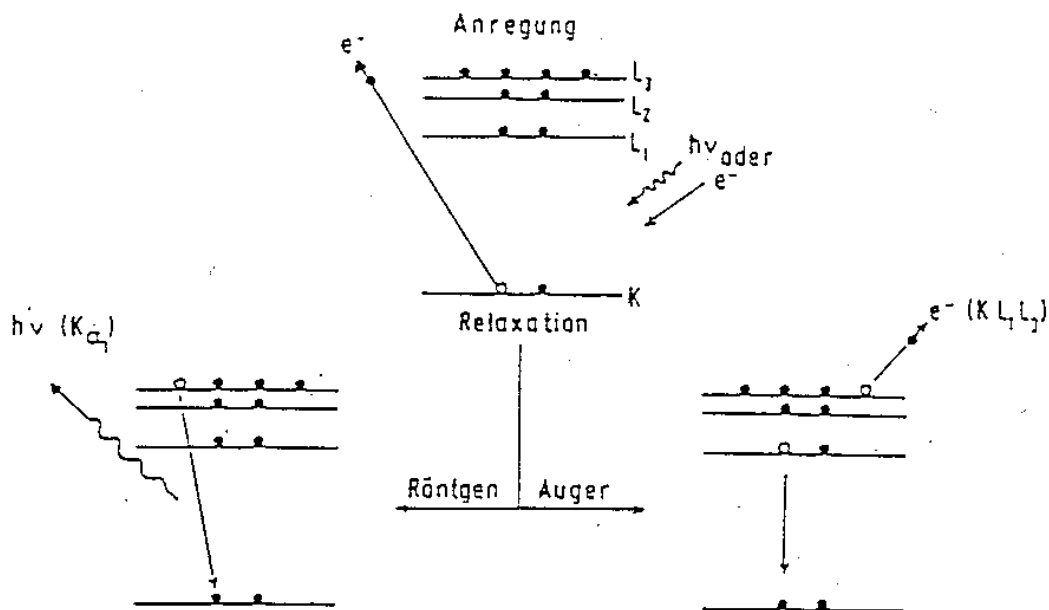


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Auger- und Röntgenprozesses

Diese kinetische Energie ist für den jeweiligen Elektronenübergang und das entsprechende Element charakteristisch. Die Identifizierung erfolgt anhand tabellierter Augerspektren [Han76]. Die Augerelektronenspektroskopie (AES) wird aus diesem Grunde als Standardme-

thode in der Oberflächenphysik/-chemie zur Elementanalyse im Oberflächenbereich eingesetzt [Chr91], [Ert85].

Die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Methode ergibt sich aus der geringen Austrittstiefe der Augerelektronen (ca. 10 \AA), deren Energie zwischen 30 und 1000 eV liegt. Die maximale Augerelektronenausbeute wird erreicht, wenn die Anregungsenergien ungefähr dem dreifachen Wert der Ionisierungsenergie entsprechen.

Im Rahmen der Untersuchungen dünner Filme liefert die AES ebenfalls Informationen über den Wachstumsmechanismus der adsorbierten Metalle [Arg89], [Oss85]. Wird die Substratoberfläche im Submonolagenbereich mit einem Metall bedampft, so geht die Zunahme des Augersignals des Filmmaterials mit der Abnahme des Substratsignals einher. Der Quotient aus dem Adsorbatsignal und der Summe aus Film- und Substratsignal ergibt aufgetragen gegen die Bedeckung eine Gerade, wobei die Einzelintensitäten mit einem spezifischem Wichtungsfaktor (Anregungsquerschnitt) geeicht werden müssen. Nach Komplettierung der ersten Lage wächst die zweite auf, wobei Teile der ersten abgedeckt werden. Das Augersignal des Adsorbates nimmt zwar weiterhin an Intensität zu, der Anstieg der Geraden verläuft aber flacher, da die aus der ersten Adsorbatschicht stammenden Elektronen eine Dämpfung erfahren. Diese Dämpfung erfahren die Elektronen der jeweiligen Schicht nach Abschluß jeder weiteren Monolage, und in der beschriebenen Quotientendarstellung ergeben sich Geradenstücke verschiedener Steigungen. Die einzelnen Steigungsbrüche entsprechen einer abgeschlossenen Monolage.

Findet ein Filmwachstum nach dem Volmer – Weber Mechanismus statt, so verläuft die Ab- bzw. Zunahme der Substrat- bzw. Adsorbatintensitäten langsamer als bei dem FM – Wachstum. Es gibt keine linearen Steigungssegmente mehr, und die Kurve besitzt einen wurzelfunktionsähnlichen Verlauf.

Bei der Mischform des Stranski – Krastanov Wachstums wird dieser wurzelfunktionsähnliche Verlauf nach der entsprechenden Anzahl von Geradenstücken beobachtet.

2.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (**LEED**; *Low Energy Electron Diffraction*) dient zur qualitativen Bestimmung von periodischen Oberflächenstrukturen und deren quantitativer Analyse [Chr91], [Ert85].

Die Untersuchungsmethoden

Grundlage der Methode ist die elastische Streuung langsamer Elektronen (30 und 500 eV) an einem zweidimensionalen periodischen Strukturelement der Probe. In diesem Energiebereich besitzen die Elektronen (nach de-Broglie $\kappa = h/p = h/mv$) eine Wellenlänge der Größenordnung atomarer Abstände.

Die Voraussetzung für eine konstruktive Interferenz der gebeugten Wellen ist die Erfüllung der Laue-Bedingungen. Für den zweidimensionalen Fall lauten sie

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi h$$

$$\vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi k$$

h, k sind hierin die Millerschen Indizes

\vec{a}_1, \vec{a}_2 die Basisvektoren des realen Oberflächengitters

$\Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ der Streuvektor, wobei

\vec{k} der Wellenvektor des einfallenden Elektrons ist und

\vec{k}_0 der Wellenvektor der gebeugten Elektronenwelle

Die Beugungsmaxima der konstruktiv interferierenden Elektronenwellen werden auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Durch die Verwendung langsamer Elektronen findet die Streuung ausschließlich an den obersten Atomlagen statt. So kann ein reziprokes Abbild des zweidimensionalen realen Oberflächengitters entstehen (siehe Abb. 7).

Die Intensität der Untergrundstreuung und die Schärfe der Reflexe sowie die Existenz von Zusatzreflexen nach Adsorption von Atomen oder Molekülen (sog. Überstrukturen), enthalten Informationen über die zweidimensionale Oberflächenstruktur. Überstrukturereflexe bilden sich dann aus, wenn die Adsorbatschichten geordnet sind und ihre Einheitszelle von der des Substratgitters abweicht. Aus der Lage und der Intensität dieser Reflexe lassen sich Größe und Periodizität des Adsorbatgitters bestimmen [Woo64].

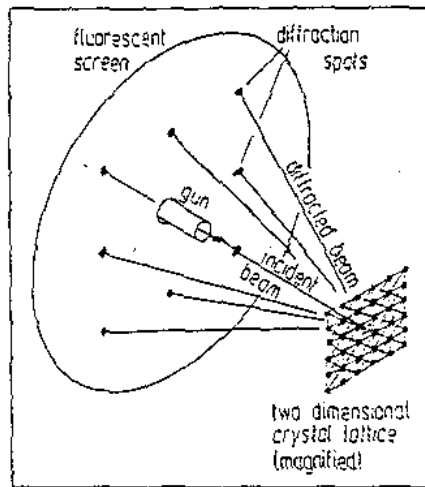


Abbildung 7a): Darstellung des Beugungs- und Bildeffektes auf einer Oberfläche mit einem zweidimensionalen Kristallgitter [Hen91]

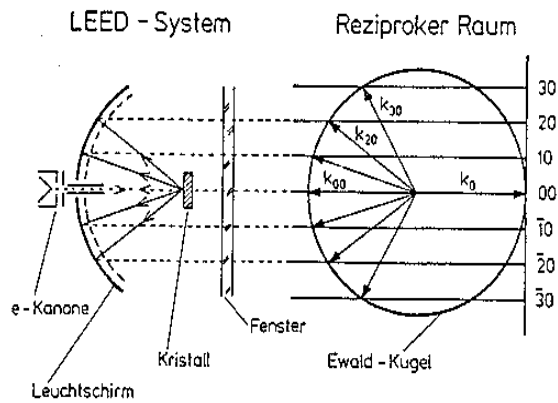


Abbildung 7b): Zusammenhang zwischen dem LEED – Beugungsbild und dem reziproken Raum (k – Raum) [Hen91].

2.5 Die Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) von Gasen und Metallen liefert Informationen über die Anzahl der Adsorptionszustände und deren Population, die Aktivierungsenergie der Desorption einzelner Bindungszustände, die Ordnung der Desorptionsreaktion und den Präexponentialfaktor [Ehr63], [Red62], [Kin75], [Men75], [Pet72].

Die Aufnahme des Spektrums erfolgt nach der Adsorption einer definierten Dosis eines oder mehrerer Gase oder eines Metalls auf einem zuvor gereinigten Trägermaterial. Durch kontrolliertes Heizen der Probe mit einer linearen Heizrate wird das Adsorbat wieder desorbiert und die Änderung des Partialdruckes der gewünschten Spezies mit einem Massenspektrometer verfolgt. Die so erhaltene Druck/Zeit - Kurve wird als Thermodesorptionsspektrum bezeichnet. Unter der Annahme einer genügend hohen Heizrate und Pumpgeschwindigkeit läßt sich der Zusammenhang zwischen Desorptionsrate und Druckanstieg im Rezipienten durch Gl.2.8 herstellen

Die Untersuchungsmethoden

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V}{AkT_g} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{S}{V} \cdot P \quad (2.8)$$

N = Anzahl der adsorbierten Teilchen

P = Partialdruckzunahme der desorbierenden Teilchen

T_g = Temperatur der Gasphase

V = Volumen des Rezipienten

S = effektive Saugleistung

A = Oberfläche des Substrates

k = Boltzmannkonstante

Für eine hohe effektive Saugleistung und eine nicht zu hoch gewählte Heizrate kann der Term dP/dt vernachlässigt werden, und die Desorptionsrate ist dann direkt proportional zu der Druckzunahme im Rezipienten.

Die Teilchenzahl ist wiederum direkt proportional zu der Fläche der TD - Kurven $\int P dt$. Aus dieser läßt sich dann der Bedeckungsgrad Θ bestimmen, für den gilt $\Theta = N/N_{ad}$. N_{ad} sind die auf der Oberfläche zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze und N die Zahl der adsorbierten Teilchen. Im einfachsten Fall desorbiert das Teilchen direkt aus dem chemisorbierten Zustand nach den formalen Gleichungen

Über einen Arrheniusansatz für die Geschwindigkeitskonstante läßt sich die sogenannte Polanyi – Wigner - Gleichung für die Desorptionsrate schreiben

$$r_{Des} = -\frac{dN}{dt} = vN^\xi \exp\left(-\frac{E_{Des}}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

ξ = die Reaktionsordnung der Desorption

μ = Präexponential- oder Frequenzfaktor

E_{des} = Aktivierungsenergie für die Desorption

Wird die Temperatur mit einer Heizrampe $\beta = dT/dt$, variiert, so kann die Zeit in Gl. 2.9 durch die Temperatur ersetzt werden. Durch Einsetzen des Bedeckungsgrades für die Teilchenkonzentration ergibt sich dann

$$r_{Des} = -\frac{d\Theta}{dT} = \frac{v}{\beta} \Theta^\xi \exp\left(-\frac{E_{Des}}{k_B T}\right) N_{ad}^{\xi-1} \quad (2.10)$$

In Abhängigkeit von dem Desorptionsmechanismus lassen sich Desorptionen nullter, erster und zweiter Ordnung unterscheiden. Mitunter können auch gebrochenzahlige Desorptionsordnungen auftreten.

Gl. 2.10 zeigt, daß eine Reaktion nullter Ordnung unabhängig von der Konzentration der adsorbierten Teilchen ist. Ein Beispiel hierfür ist die Desorption aus der Multilage eines Adsorbats.

Reaktionen zweiter Ordnung treten dann auf, wenn die Rekombination zweier getrennt adsorbierter Teilchen die Desorptionsrate bestimmt.

Eine Abschätzung der Desorptionsenergie erfolgt nach Überlegungen von P. A. Redhead z. B. für eine Kinetik erster Ordnung mit Hilfe der Formel

$$\Delta E_{\text{Des}}^* = RT_{\text{max}} \left(\ln \frac{\nu T_{\text{max}}}{\beta} - 3.64 \right), \quad (2.11)$$

wobei für den von der Bedeckung unabhängigen Frequenzfaktor ν der Wert 10^{13} s^{-1} angenommen wird.

Reaktionen 1. Ordnung treten z. B. bei Adsorbaten mit lateralen Wechselwirkungen oder der Desorption aus einem Einphasengebiet (Desorption vollständig lokalisierter oder frei beweglicher Teilchen) auf.

Gebrochenzahlige Reaktionsordnungen werden z.B. für die Desorption von Rändern zweidimensionaler Inseln gefunden.

Eine detaillierte Beschreibung und Weiterentwicklung der Methoden zur Auswertung der TD - Spektren für die Metalldesorption findet sich bei Schlatterbeck [Schl98] und Wagner [Wag98].