

3 Untersuchungsmethoden

Um sich der Struktur eines adsorbierten Teilchens auf der Oberfläche zu nähern, seine Orientierung, die Stärke der Bindung, seine Beweglichkeit auf der Oberfläche zu bestimmen, bedient man sich heutzutage vielfältiger Methoden. Mit einigen Ausnahmen ist ihnen gemein, daß die Informationen durch Exposition der Probe von elektromagnetischer Strahlung, Elektronen oder Ionen in den verschiedenen Energiebereichen gewonnen werden. Dabei können ebenso irreversible Veränderungen des Adsorbat-Substrat-Systems auftreten, wie sie beispielsweise bei der Zufuhr thermischer Energie in Thermodesorptionsexperimenten (s. unten) beobachtet wurden. Durch (lokales) Erhitzen kann es zu chemischen Reaktionen oder einfach nur zur Desorption des zu untersuchenden Teilchens kommen. Dieser Umstand muß auf jeden Fall bei der Auswertung der gewonnenen Daten bezüglich ihrer Aussagefähigkeit berücksichtigt werden.

Im folgenden werden die Untersuchungsmethoden vorgestellt, die bei der Aufklärung der Systeme 1,4-Dioxan/Ag(110) und 1,3,5-Trioxan/Ag(110) zur Anwendung kamen.

3.1 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Die Thermodesorptionsspektroskopie gehört aufgrund des relativ geringen experimentellen Aufwandes zu den ältesten Methoden in der Oberflächenchemie/-physik. Dennoch liefert sie eine Fülle von Informationen zur Kinetik und Energetik von Adsorptionssystemen. Mit Hilfe verschiedener statistisch-mechanischer Beschreibungen (Bragg-Williams-Näherung, quasi-chemische Näherung) konnten in den letzten Jahren gute Fortschritte bei der Deutung der experimentellen Daten im Hinblick auf Anordnung und Wechselwirkungsenergien adsorbierter Spezies untereinander und mit der Oberfläche erzielt werden.

Bei einem TD-Experiment wird der sauberen Oberfläche bei einer konstanten Temperatur eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Stoffes zur Adsorption angeboten. Danach wird der Kristall gleichförmig mit einer konstanten Heizrate β ($\beta = dT/dt$) erhitzt, wobei es bei

bestimmten Temperaturen zu einem Bruch der Adsorbat-Substrat-Bindungen kommt, so daß die Teilchen desorbieren und abgepumpt werden. Die Anzahl der desorbierenden Teilchen wird als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert und aufgezeichnet. Diese Auftragung bezeichnet man als Thermodesorptionsspektrum.

Ein typischer experimenteller Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Probe wird nach der Belegung mit dem Adsorbat vor dem hinter einer Lochblende befindlichen Massenspektrometer positioniert. Damit vermeidet man eine Verfälschung der Ergebnisse durch desorbierende Teilchen aus der Umgebung der Probe, z.B. der Probenhalterung oder der Rückseite der Probe.

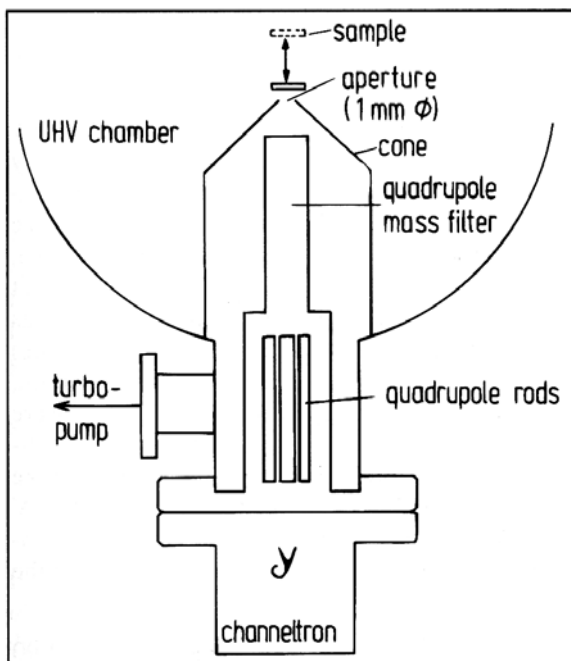


Abb. 3.1 Typischer Aufbau eines TD-Experiments [70].

Betrachtet man die Flußbilanz in einem UHV-Rezipienten, so führen Desorption von der Probe und eine gewisse Leckrate (Desorption von anderen Komponenten des UHV-Systems, Diffusion und Permeation aus bzw. durch die Kammerwände) zu einer Erhöhung der Teilchenzahl in dem System, während Adsorption und Pumpen eine Verringerung der Teilchenzahl bedingen. Die Leckrate sowie die Adsorption sind, verglichen mit der Desorption von der Probe und der Pumpgeschwindigkeit, nur von geringem Einfluß und werden daher im weiteren nicht berücksichtigt. Es ergibt sich somit für die Nettoflußrate:

$$\frac{dN_g}{dt} = \frac{dN_{des}}{dt} - \frac{dN_{pu}}{dt} = \frac{Ad\sigma(t)}{dt} - \frac{S_{eff}N(t)}{V} \quad (Gl. 3.1)$$

N	= Zahl der Teilchen [Tlch.]
N_g	= Teilchen der Gasphase
N_{pu}	= Teilchen, die abgepumpt werden
N_{des}	= desorbierende Teilchen
A	= Oberfläche der Probe [m ²]
$\sigma(t)$	= zeitabh. Oberflächenkonzentration [Tlch./m ²]
S_{eff}	= effektive Pumpgeschwindigkeit [m ³ /s]
V	= Volumen der UHV-Kammer [m ³]

Durch Substitution von N mit Hilfe des idealen Gasgesetzes $N = pV / kT$ (k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur der Gasphase, p = Kammerdruck, V = Volumen der UHV-Kammer) und Umstellen der Gleichung 3.1 nach $d\sigma / dt$ folgt:

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \frac{V}{AkT} \left(\frac{dp}{dt} + \frac{S_{eff}}{V} p \right) \quad (Gl. 3.2)$$

Bei sehr großer Pumpgeschwindigkeit ist der Partialdruck über der Probe proportional zur Desorptionsrate:

$$\sigma(t) = \frac{S_{eff}}{AkT} \int p dt \quad (Gl. 3.3)$$

Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung der Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl. 3.5) zur Interpretation der TD-Spektren. Sie ergibt sich, ausgehend von der kinetischen Ratengleichung für den Prozeß der Desorption gemäß $N_{ad} \rightarrow N_{gas}$, zu

$$-\frac{d[N]}{dt} = -k[N] \quad (Gl. 3.4)$$

$[N]$	= Teilchenkonzentration
k	= Geschwindigkeitskonstante

Unter Einbeziehung der Arrhenius-Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante $k = k_0 \exp(-\Delta E_{Des}^* / RT)$ und Verwendung des konventionellen Symbols ($k_0 = v$) folgt:

$$r_{Des} = -\frac{d\sigma(t)}{dt} = v_{(x)} \sigma^x \exp\left(-\frac{\Delta E_{Des}^*}{RT}\right) \quad (Gl. 3.5)$$

ΔE_{Des}^* = Aktivierungsenergie der Desorption [J/mol]

x = Reaktionsordnung

$v_{(x)}$ = Frequenzfaktor

R = Gaskonstante [J/mol K]

Die Auswertung der TD-Spektren

Zur Auswertung der TD-Spektren sind im Laufe der Jahre eine Reihe von Verfahren entwickelt worden. Einen Überblick liefern z.B. Christmann [70], King [71] und de Jong et al. [72].

Eine Information, die dem TD-Spektrum entnommen werden kann, ohne daß es großer Auswertungen bedarf, ist die **Anzahl der Desorptionszustände** in Abhängigkeit von der Dosis sowie die Masse/Ladungs- (m/z-) Verhältnisse, bei denen sie beobachtet werden können. Dabei ist – wie oben bereits erwähnt – zu berücksichtigen, daß diese erst durch die Zufuhr thermischer Energie induziert werden können und damit nur mit Vorsicht auf die *Adsorptionszustände* geschlossen werden kann. Dies muß im Einzelfall durch Anwendung anderer Untersuchungsmethoden bzw. auch durch Variation einzelner Parameter bei der Adsorption, beispielsweise der Temperatur, geklärt werden.

Bei der Desorption handelt es sich zumeist um einen mehrstufigen Prozeß, bei dem ein Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Durch Analyse der **Desorptionsordnung** x können – mit aller gebotenen Vorsicht – Vorstellungen zum Desorptionsmechanismus entwickelt werden.

Verschiebt sich das Maximum des TD-Signals mit steigender Bedeckung nicht, so handelt es sich um eine Desorption erster Ordnung. Rechnungen von Redhead [73] belegen einen

asymmetrischen Verlauf in den Desorptionskurven bezüglich des Maximums, dessen Lage von der Wahl der Heizrate abhängig ist. Eine Desorption, bei der der geschwindigkeitsbestimmende Schritt das Aufbrechen der Adsorbat-Substrat-Bindung ist, würde mit dieser Desorptionsordnung im Einklang stehen. Sollte vorher eine Rekombination erfolgen, so müßte diese im Vergleich zum Aufbrechen der Bindung zur Oberfläche schnell sein, was nur bei einer Rekombination zweier immobilisierter, benachbarter Teilchen zu erwarten wäre. Zumeist ist dieser Schritt aber der langsamste Teilprozeß, da die Teilchen in einer mobilen Adsorptionsschicht auf der Oberfläche diffundieren und nur dadurch erst die Rekombination möglich wird. Diese führt im TD-Spektrum zu einer Desorption zweiter Ordnung, d.h. das TD-Signal verschiebt sich mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen. Hier ergeben die Rechnungen von Redhead einen symmetrischen Verlauf bezüglich des Temperaturmaximums. Die Desorption aus Multilagen erweist sich oft als konzentrationsunabhängig und erfolgt dann nach nullter Ordnung. Charakteristisch für den Verlauf dieser für verschiedene Bedeckungen aufgenommenen TD-Kurven sind eine gemeinsame Tieftemperaturflanke und der rasche Abfall nach Erreichen des Maximums sowie das Verschieben der Maximaltemperatur mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen.

Diese Desorptionsordnungen sind relativ häufig. Daneben sind auch gebrochene Desorptionsordnungen möglich, wenn z.B. die Desorption bevorzugt von den Rändern zweidimensionaler Inseln erfolgt oder attraktive ($x > 1$) bzw. repulsive ($x < 1$) Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht vorliegen.

Eine weitere interessierende Größe ist der **absolute Bedeckungsgrad** θ_{abs} , der wie folgt definiert ist:

$$\theta_{abs} = \frac{N_{ad}}{N_{OF-Atome}} \quad (Gl. 3.6)$$

θ_{abs} = absoluter Bedeckungsgrad

N_{ad} = Zahl adsorbierter Teilchen pro Flächeneinheit

$N_{OF-Atome}$ = Zahl der Oberflächenatome pro Flächeneinheit

Er ist proportional zur Fläche unter den Desorptionskurven (s. Gl. 3.3). Seine Bestimmung gelingt zumeist in Kombination mit weiteren Methoden wie LEED oder Messung der Austrittsarbeitsänderung ($\Delta\Phi$). Liegt z.B. aber keine geordnete Adsorbatstruktur vor – erkennbar durch die Überstrukturreflexe im LEED-Bild – ist auch die Einführung des **relativen Bedeckungsgrades** θ_{rel} hilfreich, bei dem die Fläche des TD-Signals der vollständig ausgebildeten Monolage gleich eins gesetzt wird und alle anderen Flächen dazu in Relation gesetzt werden.

Wie viele der bei einer bestimmten Dosis auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen auch tatsächlich adsorbieren, wird durch den **Haftkoeffizienten** s (Haftwahrscheinlichkeit) ausgedrückt. Für eine erfolgreiche Adsorption sind z.B. die chemische Natur des adsorbierenden Stoffes und des Substrats, die Struktur der Oberfläche, die angebotene Gasmenge, die Temperatur und vieles mehr entscheidend. Die Abhängigkeit von der angebotenen Gasmenge drückt sich darin aus, daß mit zunehmender Bedeckung θ die Zahl der freien Adsorptionsplätze abnimmt. Im Idealfall der Langmuir-Adsorptionsisotherme (Voraussetzungen: Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht, keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen, Adsorption erfolgt streng lokalisiert) besitzen die ersten auftreffenden Teilchen eine Anfangshaftwahrscheinlichkeit s_0 ($0 \leq s_0 \leq 1$); mit zunehmender Bedeckung nimmt der Haftkoeffizient s proportional zu θ ab, bis bei $\theta = 1$ die Oberfläche gesättigt ist und keine weitere Adsorption erfolgt:

$$s = s_0(1 - \theta) \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Häufig findet sich in der Realität jedoch kein linearer Zusammenhang. So wurde bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf verschiedenen Übergangsmetallen [70] beobachtet, daß sich die Haftwahrscheinlichkeit über einen weiten Bedeckungsbereich konstant verhält, um dann bei einer mittleren Bedeckung plötzlich stark bis auf $s = 0$ (Sättigung der Oberfläche) abzufallen. Kisliuk [74, 75] interpretierte dieses nichtlineare Verhalten mit der Existenz eines sogenannten "precursor state", eines Vorläuferzustandes, in dem die ankommenden Teilchen in einer flachen Potentialmulde nahe der Oberfläche eingefangen werden, um dann aufgrund ihrer immer noch vorhandenen Mobilität auf der Oberfläche einen freien Adsorptionsplatz zu suchen. Unter dieser Annahme formulierte Kisliuk unter Einführung einer Konstanten K die Haftwahrscheinlichkeit zu

$$s = \frac{s_0}{1 + \frac{\theta}{1-\theta} K} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Für $K = 1$ geht die Gleichung 3.8 in die Gleichung 3.7 über.

Aus der Auftragung der Anzahl der desorbierenden Teilchen über die Anzahl der auftreffenden Teilchen (berechnet über die dem Kristall angebotene Dosis mit Hilfe der kinetischen Gastheorie) bzw. aus der Auftragung dazu proportionaler Größen (θ bzw. $\int p dt$ vs. Dosis) kann der Haftkoeffizient aus der (Tangenten-) Steigung ermittelt werden.

Für die Berechnung der **Aktivierungsenergie der Desorption** ΔE_{Des}^* gibt es verschiedene Verfahren, die unter Anwendung einiger Näherungen oft zu recht brauchbaren Ergebnissen führen. Dies gilt auch bezüglich von Aussagen über den **Frequenzfaktor** ν .

Ausgehend von der Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl. 3.5) und mit einer linearen Temperaturrampe $T = T_0 + \beta t$ wird zur Bestimmung der Temperatur T_{max} , für die die Desorptionsrate maximal ist, die erste Ableitung nach der Temperatur gebildet:

$$\frac{\Delta E_{Des}^*}{RT_{max}^2} = \frac{1}{\beta} \cdot \nu_x \cdot x \cdot \sigma^{x-1} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{Des}^*}{RT_{max}}\right) \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Handelt es sich um eine Desorptionskinetik erster Ordnung, bei der die Aktivierungsenergie unabhängig vom Bedeckungsgrad ist, kann für den Bereich $10^{13} > \nu_1/\beta > 10^8$ [K⁻¹] die gute Näherungs-Formel von *Redhead* [73] angewendet werden:

$$\frac{\Delta E_{Des}^*}{RT_{max}} = \ln\left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta}\right) - 3,64 \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Die Größe des Frequenzfaktors liegt im Bereich typischer Schwingungsfrequenzen und wird daher oft zu 10^{13} s^{-1} angenommen. Die Methode von Redhead ermöglicht die Bestimmung der

Desorptionsenergie mit Hilfe eines einzigen Spektrums und wird daher oft zur ersten Abschätzung herangezogen.

Durch *Variation der Heizrate* β läßt sich sowohl die Desorptionsenergie als auch der Frequenzfaktor ν ermitteln. So ergibt sich z.B. für eine Desorptionskinetik erster Ordnung durch Umstellung der Gleichung 3.9

$$\ln\left(\frac{T_{max}^2}{\beta}\right) = \frac{\Delta E_{Des}^*}{RT_{max}} + \ln\left(\frac{\Delta E_{Des}^*}{\nu_1 R}\right) \quad (Gl. 3.11)$$

und durch Auftragung von $\ln(T_{max}^2/\beta)$ vs. T_{max}^{-1} aus der Steigung die Desorptionsenergie und durch entsprechendes Einsetzen aus dem Achsenabschnitt der Frequenzfaktor. Analog wird bei anderen Desorptionsordnungen vorgegangen.

Ein sehr gängiges Verfahren ist die *Auswertung nach King* (Isosterenmethode). Dabei werden für eine festgelegte Restbedeckung aus einer dosisabhängigen Serie von TD-Spektren Wertepaare von Desorptionsrate und zugehöriger Temperatur entnommen. Die Auftragung von $\ln r_{Des}$ vs. T^{-1} (Arrhenius-Plot) liefert entsprechend der umgeformten Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl. 3.5) aus der Steigung die Desorptionsenergie und bei bekannter Desorptionskinetik aus dem Achsenabschnitt den Frequenzfaktor.

Neben den hier vorgestellten Methoden gibt es noch weitere Verfahren zur Auswertung der TD-Spektren wie z.B. die von Habenschaden und Küppers [76] oder Chan, Aris und Weinberg [77, 78].

3.2 Messung der Austrittsarbeitsänderung ($\Delta\Phi$)

Mit der Adsorption eines Teilchens auf der Oberfläche kommt es zu Änderungen der elektronischen Eigenschaften von Adsorbat und Substrat, da die Wechselwirkungen von beiden häufig mit einer Ladungsverschiebung verbunden sind. Diese können mit verschiedenen Methoden zur Messung des Elektronenaustrittspotentials [79, 80] quantitativ erfaßt werden.

Auch auf extrem reinen Festkörperoberflächen, d.h. in Abwesenheit jeglicher Adsorbate, baut sich aufgrund der unsymmetrisch wirkenden Kräfte an der Phasengrenze eine Dipolschicht auf. Bei Metallen ist es den Elektronen möglich, sich ein wenig über die durch die positiven Atomrümpfe festgelegte Oberfläche hinaus zu entfernen ("spill-out"-Effekt). Aus der Asymmetrie der Oberflächenladungsverteilung resultiert das Oberflächenpotential χ . Es ist von der geometrischen Anordnung der Gitterbausteine (Grad der Kristallisation und Indizierung der Oberfläche) abhängig und somit keine stoffspezifische Eigenschaft.

Die Reichweite der Dipolschicht, der chemischen sowie der Bildladungskräfte wird bei Abwesenheit von Überschlußladungen (entsprechend einem äußeren Potential $\psi = 0$), wie sie beispielsweise durch Anlegen einer externen Spannung erzeugt werden können, näherungsweise mit einer Entfernung von 10^{-4} cm von der Oberfläche [70] festgelegt.

Um nun ein Elektron aus dem Leitungsband des Metalls vom Fermi-Niveau bis zu diesem Abstand zu entfernen, muß eine Arbeit, die sogenannte Austrittsarbeit $e_0\Phi$ (e_0 = Elementarladung), verrichtet werden. Sie beinhaltet sowohl den chemischen Anteil, der aus der Änderung der chemischen Umgebung beim Transport über die Phasengrenze resultiert und durch die Einführung des chemischen Potentials μ berücksichtigt wird, als auch den elektrischen Anteil bei Überwindung des Oberflächenpotentials χ (N_A = Avogadro-Konstante):

$$e_0\Phi_i = \mu_i / N_A - e_0\chi_i \quad (\text{Gl. 3.12})$$

Rekonstruktion oder die Anwesenheit von Adsorbaten verändert die Struktur der Oberfläche und damit das Oberflächenpotential, was sich auf die Größe der Austrittsarbeit auswirkt. Da das chemische Potential der Elektronen im Festkörper eine stoffspezifische Eigenschaft ist und somit durch die Adsorption nicht beeinflußt wird, ist die Änderung der Austrittsarbeit gleich der Änderung des Oberflächenpotentials mit umgekehrtem Vorzeichen: $\Delta\Phi = -\Delta\chi$.

Die Ladungsverhältnisse auf der Oberfläche werden durch die adsorbierte Spezies modifiziert (Abb. 3.2).

Bei van der Waals-Wechselwirkungen, wie sie bei der Physisorption auftreten, kommt es im allgemeinen zu einer schwachen Polarisierung der adsorbierten Teilchen. Alternativ kann es

auch zu einem geringfügigen Ladungstransfer kommen; auf jeden Fall ist jedoch das resultierende Dipolmoment klein.

Bei Adsorption von Alkaliatomen auf Metalloberflächen (bspw. Na/W) übertragen diese ihre Außenelektronen auf das Substrat, so daß eine positiv geladene Adsorptionsschicht entsteht. Es hat sich gezeigt, daß die effektive Länge des Dipols durch den Abstand dieser positiven Ladungen zur Oberfläche gegeben ist. Umgekehrt ist auch die Übertragung von Ladung vom Substrat auf die adsorbierten Teilchen möglich. So kommt es bei der Chemisorption von molekularem Sauerstoff [14, 21] zur Bildung von negativ geladenen Ionen, da die Elektronenaffinität des Sauerstoffs größer ist als die Elektronenaustrittsarbeit des Metalls.

Bei der kovalenten Bindung führt die Wechselwirkung von Elektronen des Metalls mit denen vom Adsorbat zur Entstehung von bindenden (und antibindenden) Orbitalen. Das dadurch induzierte Dipolmoment ist durch die Elektronegativität der Bindungspartner bestimmt, die im Extremfall zur ionischen Bindung (s. oben) führen kann.

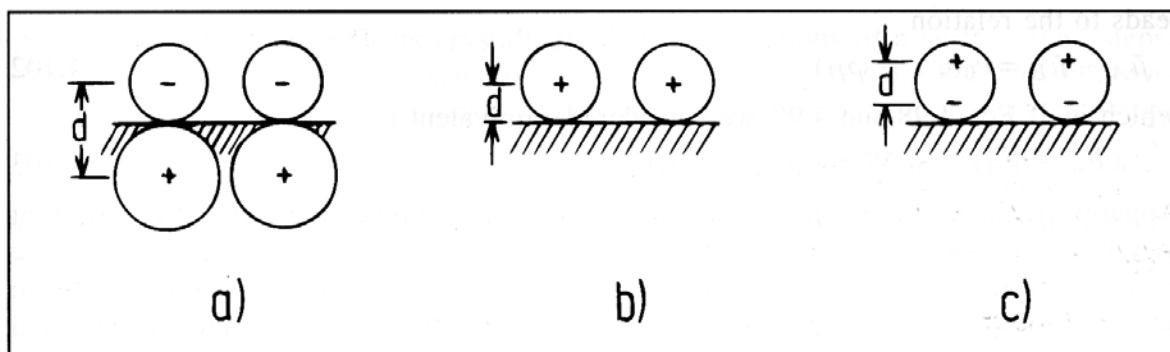


Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Anordnung der Dipole auf einer adsorbatbelegten Oberfläche für die a) physisorptive, b) ionische und c) kovalente Bindung; d gibt den Abstand der Ladungsschwerpunkte an [79].

Die durch das Adsorbat induzierte Veränderung des Oberflächenpotentials korreliert im einfachsten Falle direkt mit der Summe aller Dipole auf der Oberfläche. Für eine konstante Konzentration von adsorbierten Teilchen ist die Austrittsarbeit proportional zu der Größe der einzelnen Dipolmomente. Unter diesen Voraussetzungen kann mit Hilfe der Helmholtz-Gleichung bei bekannter absoluter Bedeckung das Anfangsdipolmoment μ_0 berechnet werden:

$$\Delta\Phi = 4\pi\mu_0\sigma f^* \quad (\text{Gl. 3.13})$$

mit

$$f^* = 1/4\pi\varepsilon_0$$

$$\varepsilon_0 = \text{Dielektrizitätskonstante}$$

$$\sigma = \text{Oberflächenkonzentration}$$

In vielen Fällen, vor allem bei höheren Oberflächenkonzentrationen, müssen jedoch auch Depolarisationseffekte berücksichtigt werden, z.B. bei höheren Konzentrationen oder stark geladenen Oberflächenspezies. Die Topping-Gleichung bezieht den Polarisationsgrad α mit ein:

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi\sigma\mu_0}{1 + 9\alpha\sigma^{3/2}} f^* \quad (\text{Gl. 3.14})$$

Die Auftragung von $\sigma/\Delta\Phi$ vs. $\sigma^{3/2}$ oder analog $\theta/\Delta\Phi$ vs. $\theta^{3/2}$ sollte bei Gültigkeit von Gleichung 3.14 zu einer Geraden führen; aus ihrer Steigung kann der Polarisationsgrad α und aus ihrem Achsenabschnitt das Anfangsdipolmoment μ_0 ermittelt werden.

Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen zur Austrittsarbeitsänderung wurde die Schwingkondensatormethode nach Kelvin [81] angewendet. Sie stützt sich auf die Änderung des Kontaktpotentials und liefert die relative Austrittsarbeitsänderung bei Adsorption bzw. Desorption.

Der als Referenzelektrode verwendete Kelvin-Schwinger (Abb. 3.3) besteht aus einem beweglichen Glasarm, an dessen Ende ein zum Ring gebogener und gegen Gasadsorption inerter Golddraht angebracht ist. Er wird ca. 1 mm über der Probe positioniert. Durch das Verbinden der beiden Metalle gleichen sich ihre elektrochemischen Potentiale an, d.h.

$$\eta_{\text{Probe}} = \eta_{\text{Kelvin-Schwinger}} \quad (\text{Gl. 3.15})$$

mit

$$\eta_i = \mu_i + zF\varphi_i \quad (\text{Gl. 3.16})$$

- z = Anzahl der Ladungsträger
 F = Faradaykonstante
 φ = inneres Potential oder Galvani-Potential
 $\varphi = \chi + \psi$

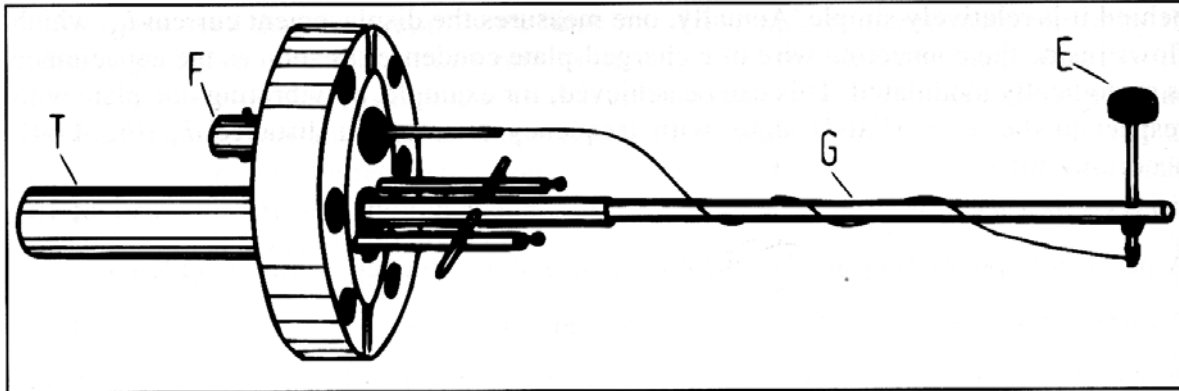


Abb. 3.3 Aufbau des Kelvin-Schwingers [70]. *G*: vibrierender Glasarm, *E*: Referenzelektrode aus Gold, *F*: BNC-Stecker, *T*: Edelstahlrohr.

Dabei fließen die Elektronen von dem Metall, in dem sie die höhere Energie besitzen, zu dem Metall mit der niedrigeren Energie, bis die Fermi-Kanten sich angeglichen haben. In unserem Beispiel in Abbildung 3.4 a) also von Metall A zu Metall B. Als Konsequenz lädt sich A gegenüber dem ursprünglichen Zustand positiv, B negativ auf. Damit entstehen zwei entgegengesetzt gerichtete äußere Potentiale Ψ_A und Ψ_B . Es resultiert daraus das Kontaktpotential $\Psi_A - \Psi_B = \Delta\Psi = V_{AB}$, auch Voltaspannung genannt.

Zur Messung des Kontaktpotentials mit der als Plattenkondensator konzipierten Anordnung läßt man die Elektrode des Kelvin-Schwingers periodisch schwingen, wodurch eine periodische Änderung der Kapazität bewirkt wird, die wiederum einen zeitabhängigen Verschiebungsstrom $I(t)$ bedingt:

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = V_{AB} \frac{dC}{dt} = V_{AB} C_0 \omega \cos \omega t \quad (\text{Gl. 3.17})$$

- Q = Ladung
 C = Kapazität des Plattenkondensators

t = Zeit

Durch Anlegen einer externen Spannung V_{ex} kann V_{AB} kompensiert und der Verschiebungsstrom unterdrückt werden (Abb. 3.4 b). Bei Adsorption ändert sich, wie oben bereits ausgeführt, die Austrittsarbeit und damit auch das Kontaktpotential. Denn der in Gleichung 3.18 gezeigte mathematische Zusammenhang zwischen Φ_i und Ψ_i ergibt sich durch Anwendung der Beziehung 3.16 unter Berücksichtigung von $\Psi_i = \varphi_i - \chi_i$ und Substitution mit Hilfe der Gleichung 3.12:

$$e_0\Phi_i = \eta_i / N_A + e_0\Psi_i \quad (Gl. 3.18)$$

Für die Änderung der Austrittsarbeit $e_0 \Delta\Phi$ folgt

$$e_0(\Phi_A - \Phi_B) = e_0(\Psi_A - \Psi_B) = e_0V_{AB} \quad (Gl. 3.19)$$

Die zur Kompensation benötigte Zusatzspannung entspricht damit unmittelbar der Austrittsarbeitsänderung.

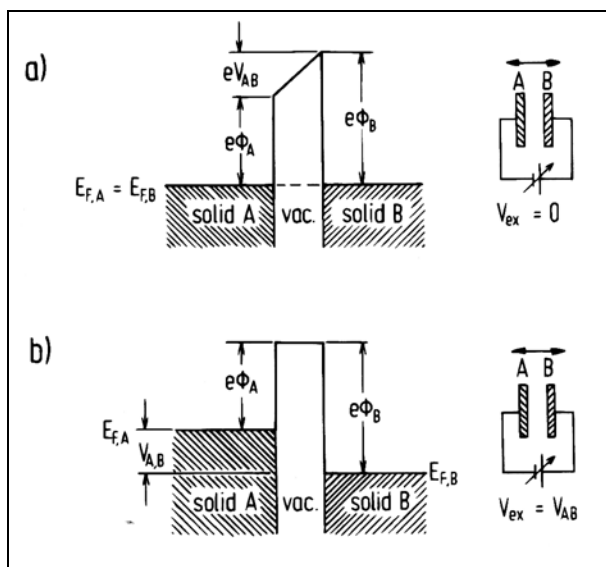


Abb. 3.4 Physikalisches Prinzip der Kelvin-Methode [70]; a) Zustandekommen des Kontaktpotentials durch unterschiedliche Austrittsarbeiten; b) Kompensation des Kontaktpotentials durch Anlegen einer externen Spannung.

3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie der kantennahen Feinstruktur (NEXAFS)

Schon seit den 20er Jahren wird die Röntgen*emissions*spektroskopie zur Strukturaufklärung eingesetzt. Da der Absorptionskoeffizient eines Atoms in einem Molekül bzw. in einem Festkörper eine Feinstruktur aufweist, die sich bis zu einer Energie von mehreren hundert Elektronenvolt oberhalb der Absorptionskante erstreckt, ist eine chemische Analyse von Festkörpern oder adsorbierten Molekülen auch über die Röntgen*absorption*sspektroskopie möglich. Die experimentellen Voraussetzungen waren allerdings erst mit der Bereitstellung von Synchrotronstrahlung und einer sehr empfindlichen Elektronendetektion gegeben. Die in den 70er Jahren entwickelte Methode wurde als "Extended X-ray Absorption Fine Structure" kurz EXAFS bzw., wenn es sich um Strukturen der Oberfläche handelt, als "Surface EXAFS" (SEXAFS) bezeichnet. Bei den EXAFS-Messungen wurde die *kantennahe* Feinstruktur zwar routinemäßig mitgemessen, jedoch bedurfte es weiterer Jahre, bis ihre Analyse zur Entwicklung einer eigenständigen Meßmethode – der "Near-Edge-X-ray Absorption Fine Structure-" (NEXAFS-) Spektroskopie – führte. Die ersten Messungen dieser Art wurden 1980 am Stanford Synchrotron Radiation Lab [1] durchgeführt.

Die Feinstruktur im kantennahen Bereich wird durch intramolekulare Elektronenübergänge adsorbierter Moleküle erzeugt, bei denen die 1s Elektronen in die unbesetzten bzw. teilweise besetzten antibindenden Molekülorbitale von π^* - und σ^* -Symmetrie angeregt werden. Durch das Auftreten bestimmter Resonanzen kann auf die Bindungen im Molekül und auf Bindungen zur Oberfläche (z.B. Bindungsordnung, Bindungslänge) geschlossen werden. Ferner ist in vielen Fällen die Bestimmung der Orientierung des adsorbierten Moleküls auf der Oberfläche durch Analyse der Resonanzintensitäten in Abhängigkeit vom Winkel der einfallenden Synchrotronstrahlung zur Probe möglich.

Ein grundlegendes Verständnis der Strukturen nahe der Absorptionskante wurde mit Hilfe des umfangreichen Datensatzes aus der experimentell weniger aufwendigen "Inner shell electron energy loss Spectroscopy" (ISEELS) für Moleküle in der Gasphase entwickelt. Ihre Ergebnisse ermöglichten bereits die Verifizierung der von Kossel 1920 aufgestellten Theorie [82], der eine Vorstellung über den Emissionsmechanismus der Röntgenstrahlung entwickelte. In einem ersten Schritt wird ein Elektron aus einer inneren Elektronengruppe z.B. der K-Schale im Atom entfernt. In einem zweiten Schritt ist die Auffüllung der Elektronenlücke durch ein

Elektron der nächstliegenden Gruppe (L-Schale) am wahrscheinlichsten. Die damit verbundene Energieänderung des Atoms wird als K-Strahlung sichtbar; der wahrscheinlichste Übergang entspricht der stärksten Linie im K-Spektrum: die $K\alpha$ -Linie. Mit den Übergang aus energetisch höher liegenden Schalen gibt es eine Reihe von Spektrallinien, die zusammen die K-Reihe bilden. Die Theorie von Kossel bildeten die Grundlage für quantitative Rechnungen (1975 Dehmer, Dill [83]).

Während anfänglich die lokale elektronische Struktur von Molekülen mit kleiner Kernladungszahl (H, C, N, O, F) im Mittelpunkt des Interesses stand, wurde die NEXAFS-Methode inzwischen auch z.B. auf die Untersuchung von Übergangsmetallverbindungen (an der K-Kante von 2p-Elementen in Übergangsmetallen, an der L- und M-Kante von 3d und 4d-Übergangsmetallen) und Verbindungen von Bor, Silicium und Phosphor angewendet [84]. Einen umfassenden Überblick zur Theorie und experimentellen Praxis dieser Methode liefert das Buch "NEXAFS Spectroscopy" von Stöhr [85].

Die folgenden Betrachtungen der verschiedenen Anregungsmöglichkeiten von K-Schalen-Elektronen basieren allerdings auf der Grundlage "einfacher" Moleküle, beispielsweise zweiatomiger bzw. unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome pseudozweiatomiger Moleküle (z.B. Ethan) mit kleiner Z-Zahl, bei denen langreichweitige Wechselwirkungen aufgrund konjugierter Bindungen ausgeschlossen werden können. Die Anregung der 1s-Elektronen kann in gebundene Zustände unterhalb der Ionisierungsenergie ($1s \rightarrow \pi^*$, Rydberg-Zustände), in quasi-gebundene Zustände oberhalb der Ionisierungsenergie ($1s \rightarrow \sigma^*$) und ins Kontinuum erfolgen. Bei mehratomigen Molekülen erfolgt die Anregung entsprechend in die energieärmsten unbesetzten Zustände des Moleküls (LUMO⁵, LUMO +1).

In Abbildung 3.5 sind der Potentialverlauf und das entsprechende Absorptionsspektrum an der K-Kante eines zweiatomigen Moleküls dargestellt.

⁵ lowest unoccupied molecular orbital

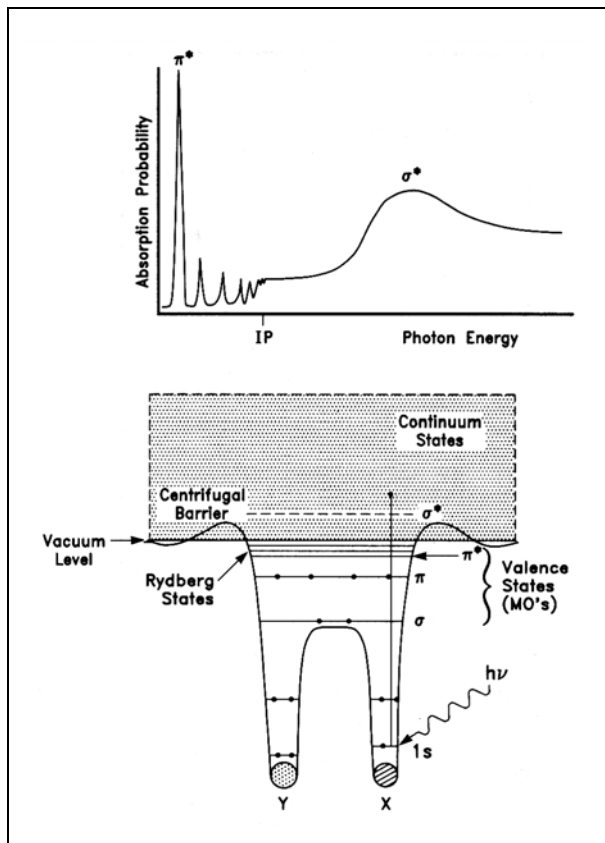


Abb. 3.5 Potentialverlauf für ein zweiatomiges Molekül und das dazugehörige K-Schalen-Absorptionsspektrum. Unterhalb des Vakuumniveaus liegen die Rydberg-Zustände, oberhalb beginnt das Kontinuum. Zusätzlich existieren halbgefüllte und leere Molekülorbitale von π^* - und σ^* -Symmetrie.

a) Die π^* -Resonanz

Für ein neutrales Molekül im Grundzustand liegen die leeren antibindenden Zustände normalerweise oberhalb des Vakuum-Energie-Niveaus. Durch die Anregung eines 1s-Elektrons entsteht ein "Loch", die dadurch bedingten attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen führen zur Anhebung des 1s-Niveaus bei gleichzeitiger Absenkung des π^* -Niveaus unterhalb der Ionisierungsenergie. So sind die Übergänge in die π^* -Zustände – man spricht auch von dem Übergang in einen gebundenen Endzustand – die energetisch niedrigsten Resonanzen im NEXAFS-Spektrum. Vernachlässigt man die experimentell bedingte Verbreiterung der Signale und betrachtet die natürliche Linienbreite, wie sie sich aus der Lebensdauer des angeregten Zustandes und der Schwingungsanregung des Moleküls ergibt, so handelt es sich bei den π^* -Resonanzen mit Halbwertsbreiten von ca. 100 meV um sehr scharfe Übergänge.

b) Die Rydberg-Resonanz und die gemischte Rydberg/Wasserstoff-Resonanz

Zwischen den π^* -Resonanzen und dem Ionisierungspotential erscheinen die scharfen Übergänge der Rydberg-Orbitale. Bei Anwesenheit von Wasserstoffatomen kann es zu einer Hybridisierung der antibindenden Orbitale mit den Orbitalen der Rydberg-Zustände kommen. Dies führt aufgrund der kompakteren Natur des Endzustandes zu einer Erhöhung in der Intensität. Diese Zunahme ist um so stärker, je mehr Wasserstoffatome beteiligt sind.

Die Ausprägung dieser Resonanzen bei *adsorbierten Molekülen* gibt Auskunft über die Stärke der Bindung zur Oberfläche. Bei chemisorbierten Molekülen werden die reinen Rydberg-Zustände ausgelöscht, während die Zustände der gemischten Orbitale aufgrund ihrer mehr lokalisierten Natur, ähnlich denen der π^* - und σ^* -Resonanzen, im NEXAFS-Spektrum erhalten bleiben.

c) Die σ^* -Resonanz

Bei der σ^* -Resonanz handelt es sich um einen Übergang in einen quasi-gebundenen Zustand oberhalb der Ionisierungsenergie. Die Stabilität dieser Zustände läßt sich durch die Annahme einer Barriere des Molekülpotentials (Abb. 3.5) erklären. Diese ergibt sich, wenn man die Schrödinger-Gleichung mit sphärischen Koordinaten formuliert. Die Form und die Höhe der Potentialbarriere sind abhängig vom winkelabhängigen Moment des Endzustandes und damit von der Bahndrehimpulsquantenzahl l . Allerdings wird die Notwendigkeit der Potentialbarriere für die Existenz des quasi-gebundenen Zustandes recht kontrovers diskutiert [86, 87, 88].

Unabhängig davon handelt es sich bei diesen Übergängen um sehr breite Resonanzen, die daher auch als "Shape-Resonanzen" bezeichnet werden. Je höher sie im Kontinuum liegen, desto breiter sind sie, da ihre Zerfallswahrscheinlichkeit mit steigender Energie zunimmt. Ihre asymmetrische Form mit einem Schweif zu höheren Energien erklärt sich ebenfalls auf der Grundlage einer Potentialbarriere: Mit steigender kinetischer Energie des angeregten Elektrons erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron durch die Potentialbarriere "tunnelt". Folglich kommt es bei höheren Photonenenergien zu einer Abnahme der Röntgenabsorptionsintensität. Auch die angeregten Molekülschwingungen führen zu einer asymmetrischen Verbreiterung der σ^* -Resonanz, da durch den im Vergleich zur Kernbewegung schnell erfolgenden elektronischen Übergang über die mögli-

chen Kern-Kern-Bindungsabstände der Moleküle im Grundzustand gemittelt wird. Aus der absoluten Energieposition der Resonanz im NEXAFS-Spektrum können unter Berücksichtigung des entsprechenden Molekülpotentials Rückschlüsse auf die Bindungslänge des Moleküls und damit auch über die vorliegende Bindungsordnung (Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung) gezogen werden (s. unten).

Die intramolekularen Übergänge gehorchen den Dipolauswahlregeln, d.h. ein Übergang ist nur dann erlaubt, wenn das Übergangsdipolmoment μ_{EA} von Null verschieden ist:

$$\mu_{EA} = \langle \Psi_E | \hat{\mu} | \Psi_A \rangle \neq 0 \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Ψ_A = Wellenfunktion des Anfangszustandes

Ψ_E = Wellenfunktion des Endzustandes

$\hat{\mu}$ = Dipoloperator mit $\hat{\mu} = e\hat{r}$

Das Dipolmatrixelement kann über die Beziehung

$$\hat{p} = m\hat{v} = -i\hbar\nabla = \frac{im(E_E - E_A)}{\hbar}\hat{r} = \frac{i\hbar}{E_E - E_A}\nabla V \quad (\text{Gl. 3.21})$$

\hat{p} = Summe der Impulsoperatoren der Elektronen mit $\hat{p} = \sum \hat{p}_i$

\hat{v} = Summe der Geschwindigkeitsoperatoren der Elektronen mit $\hat{v} = \sum \hat{v}_i$

∇ = Summe der Gradientoperatoren (Nabla-Operatoren) mit $\nabla = \sum \nabla_i$

\hat{r} = Summe der Ortsoperatoren mit $\hat{r} = \sum \hat{r}_i$

V = Potentielle Energie

(entsprechend der potentiellen Energie im Hamilton-Operator)

E_A = Energie des Anfangszustandes

E_E = Energie des Endzustandes

in verschiedenen Formen dargestellt werden.

Bei bekannter Symmetrie der Zustände kann man mit Hilfe der Gruppentheorie angeben, welche Übergänge erlaubt ($\mu_{EA} \neq 0$) bzw. verboten sind ($\mu_{EA} = 0$). Ein Übergang ist erlaubt, wenn die Symmetrierausart des direkten Produktes der Anfangs- und der Endwellenfunktion die Symmetrierausart des entsprechenden Operators – hier des elektrischen Dipoloperators mit seinen kartesischen Koordinaten x, y, z – enthält.

Dioxan z.B. besitzt die Symmetrie der Punktgruppe C_{2h} . Die Transformation der vier symmetrieäquivalenten $1s$ Orbitale vom Kohlenstoff, für die wir hier die gleiche Phase annehmen, erzeugt eine reduzible Darstellung mit den Komponenten $A_g + B_g + A_u + B_u$, die zwei symmetrieäquivalenten $1s$ Orbitale des Sauerstoffs eine mit den Komponenten $A_g + B_u$. Die Anregung der Elektronen erfolgt in das erste unbesetzte Orbital (LUMO) bzw. in die energetisch nachfolgenden Orbitale, wobei aufgrund der Lebensdauer und der überlagernden SEXAFS-Oszillationen nur das energetisch folgende Orbital (LUMO +1) betrachtet werden soll. Ersteres transformiert nach A_g , letzteres nach B_u .

Wird nun das direkte Produkt gebildet, so entsprechen die so erhaltenen irreduziblen Darstellungen A_u und B_u der Symmetrierausart des Dipoloperators. Die Übergänge sind daher dipolerlaubt. Beispiel (Tab. 3.1): Bei der Anregung des O $1s$ -Elektrons in das LUMO des Dioxans wird das direkte Produkt der irreduziblen Darstellung des O $|1s\rangle$ Anfangszustandes B_u mit der irreduziblen Darstellung des ersten unbesetzten Orbitals A_g gebildet: $B_u \times A_g = B_u$, die in der Punktgruppe C_{2h} wie die z -Komponente des Dipoloperators transformiert.

Übergang C $ 1s\rangle \rightarrow$ LUMO/LUMO +1		Übergang O $ 1s\rangle \rightarrow$ LUMO/LUMO +1	
	Symmetrie des Grundzustandes		Symmetrie des Grundzustandes
C_{2h}	$A_g \quad B_g \quad A_u \quad B_u$	C_{2h}	$A_g \quad B_u$
A_g (LUMO)	$A_g \quad B_g \quad \mathbf{A_u} \quad \mathbf{B_u}$	A_g (LUMO)	$A_g \quad \mathbf{B_u}$
B_u (LUMO+1)	$\mathbf{B_u} \quad \mathbf{A_u} \quad B_g \quad A_g$	B_u (LUMO+1)	$\mathbf{B_u} \quad A_g$

Tab. 3.1 Anwendung der Gruppentheorie zur Bestimmung erlaubter und verbotener Übergänge durch Bildung des direkten Produktes der irreduziblen Darstellungen von Anfangs- und Endzustand. Die fett gedruckten Symbole der irreduziblen Darstellungen A_u und B_u transformieren wie x und y bzw. z und sind daher dipolerlaubt.

Diese Betrachtungen gelten strenggenommen nur für das freie Molekül, da durch die Adsorption die Symmetrie erniedrigt wird. Es hat sich jedoch in der Praxis gezeigt, daß in der Regel die Wechselwirkung mit dem Substrat vernachlässigt werden kann.

Da die Orbitale der angeregten Zustände bezüglich der Molekülgeometrie eine bestimmte Richtung aufweisen, kann mit Hilfe polarisierter Synchrotronstrahlung, die in verschiedenen Winkeln zur Oberflächennormalen auf die Probe trifft, auf die Orientierung der adsorbierten Moleküle geschlossen werden. Wenn die Richtung des elektrischen Feldvektors in die Richtung der maximalen Amplitude des Endzustandorbitals zeigt, ist die Wechselwirkung und damit die Intensität der Resonanz maximal.

Die Intensität I einer Resonanz ist proportional zum Röntgenabsorptionswirkungsquerschnitt σ_x und damit zum Quadrat des Dipolmatrixelements:

$$I_{EA} \sim \left| \langle \Psi_E | \vec{e} \cdot \hat{p} | \Psi_A \rangle \right|^2 \quad (\text{Gl. 3.22})$$

\vec{e} = Einheitsvektor des elektrischen Feldes der auf die Probe treffenden Röntgenstrahlung

Für die Betrachtung der Winkelabhängigkeit der K-Schalenanregung ist es sinnvoll, die Moleküle in zwei Kategorien einzuteilen: Weisen die π^* - bzw. σ^* -Orbitale eines adsorbierten Moleküls in eine bestimmte Richtung, so behandelt man sie als vektorartige Orbitale, spannen sie dagegen eine Ebene auf, so werden sie als ebenartige Orbitale bezeichnet (Abb. 3.6).

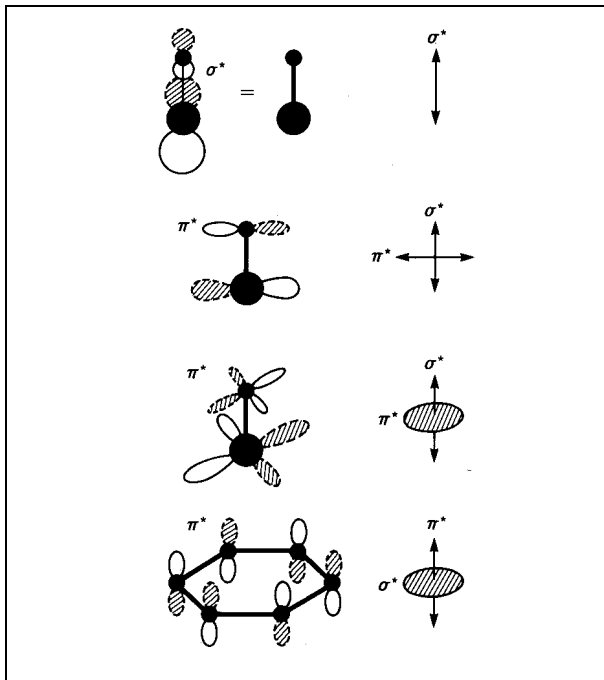


Abb. 3.6 Schematische Darstellung der räumlichen Orientierung von π^ - und σ^* -Orbitalen. Dabei wird grundsätzlich zwischen vektorartigen (Beispiel 1 und 2) und ebenartigen Orbitalen (Beispiel 3 und 4) unterschieden.*

Setzt man in das Dipolmatrixelement für das angeregte Atom im Molekül die 1s-Wellenfunktion des isolierten Atoms in die Wellenfunktion des Anfangszustandes Ψ_A und (für Atome der zweiten Periode) die Linearkombination der entsprechenden 2s und 2p Wellenfunktionen in die Wellenfunktion des Endzustandes Ψ_E ein, so ergibt sich in guter Näherung, daß die Richtung der p-Komponente des Endzustandes des angeregten Atoms in die gleiche Richtung weist wie das vektorielle Dipolmatrixelement. Das vektorielle Dipolmatrixelement ist dann ein Orbitalvektor \vec{O} , und für die Intensität der Resonanz bei Anregung eines K-Schalen-Elektrons in einen vektorartigen Endzustand gilt:

$$I_v \sim \cos^2 \delta \quad (Gl. 3.23)$$

δ = Winkel zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und dem Orbitalvektor \vec{O}

Die Polarisationsabhängigkeit der Übergangsintensität bei K-Schalenanregungen in ebenartige Orbitale erhält man aus Gleichung 3.22 durch Integration aller azimutalen Winkel ϵ der durch π^* - bzw. σ^* -Orbitalen aufgespannten Ebene:

$$I_p \sim \sin^2 \epsilon \quad (Gl. 3.24)$$

ε = Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor \vec{E} und der Flächennormalen \vec{N}

Da jedoch die Orientierung des adsorbierten Moleküls bezüglich der Oberfläche die eigentlich interessierende Größe ist, kann die Orientierung des Orbitalvektors (bzw. der Ebene) auch über den Polarwinkel α (γ) und den Azimutwinkel ϕ (ϕ) charakterisiert werden (Abb. 3.7 und Abb. 3.8).

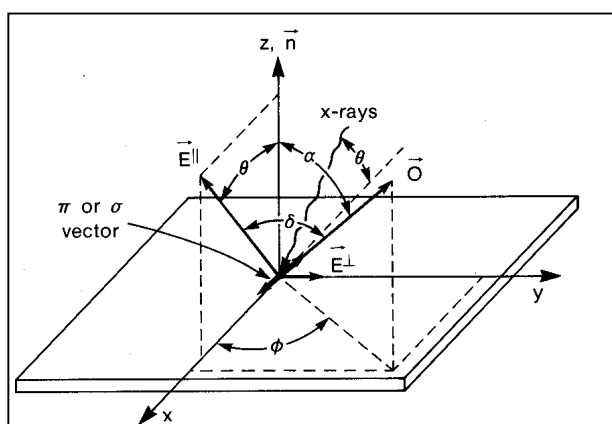


Abb. 3.7 Darstellung des Orbitalvektors, der elektrischen Feldvektoren der elliptisch polarisierten Synchrotronstrahlung und der Probe im kartesischen Koordinatensystem. Als xz -Ebene ist die Ebene parallel zum Speicherring definiert. Damit liegt die dominierende Komponente des elektrischen Feldvektors in der xz -Ebene. Die z -Achse ist ebenfalls die Probennormale und die azimutale Rotationsachse des Kristalls. Der Einfallswinkel θ der Röntgenstrahlung zur Probe, gleichbedeutend mit dem Polarwinkel θ von $E_{||}$, wird durch Drehung der Probe um die y -Achse verändert. Der Orbitalvektor ist durch den Polarwinkel α und den Azimutwinkel ϕ charakterisiert.

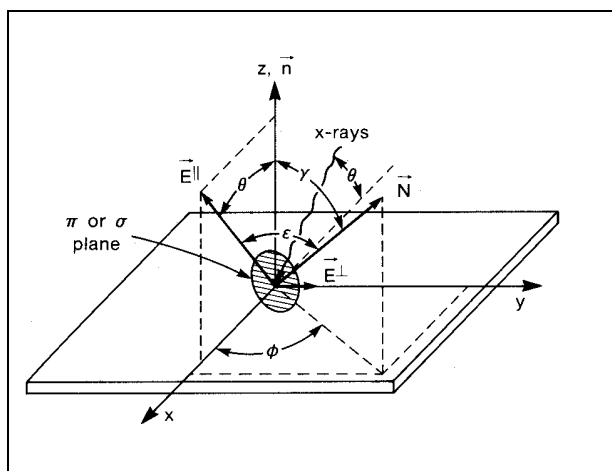


Abb. 3.8 Entsprechende Darstellung für ebenartige Endzustandsmolekülorbitale, die durch den Polarwinkel γ und den Azimutwinkel ϕ der Normalen dieser Ebene charakterisiert sind.

Dann erhält man unter Berücksichtigung des Polarisationsgrades P (mit $P = 1$ für linear polarisiertes Licht) der elliptisch polarisierten Synchrotronstrahlung die allgemeinen Beziehungen

$$I_v = A[PI_v'' + (1-P)I_v^\perp] \quad (Gl. 3.25)$$

A = winkelintegrierte Intensität

θ = Einfallswinkel der Röntgenstrahlung zur Probe

mit $I_v'' = \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi + 2 \sin \alpha \cos \alpha \sin \theta \cos \theta \cos \phi$ (Gl. 3.26)

$$I_v^\perp = \sin^2 \alpha \sin^2 \phi \quad (Gl. 3.27)$$

für die vektorartigen Endzustandsmolekülorbitale und

$$I_p = B[PI_p'' + (1-P)I_p^\perp] \quad (Gl. 3.28)$$

B = winkelintegrierte Intensität

mit $I_p'' = 1 - \cos^2 \theta \cos^2 \gamma - \sin^2 \theta \sin^2 \gamma \cos^2 \phi - 2 \sin \gamma \cos \gamma \sin \theta \cos \theta \cos \phi$ (Gl. 3.29)

$$I_p^\perp = 1 - \sin^2 \gamma \sin^2 \phi \quad (Gl. 3.30)$$

für die ebenartigen Endzustandsmolekülorbitale.

Durch die Symmetrie der Oberfläche gibt es oft mehrere azimutale Orientierungen des adsorbierten Moleküls, die äquivalent zueinander sind. Auf der Oberfläche existieren so verschiedene Domänen, über die bei den NEXAFS-Messungen gemittelt wird. Für eine zweifache azimutale Symmetrie der Oberfläche z.B. vereinfacht sich daher die Gleichung 3.26 im Falle eines vektorartigen Orbitals zu

$$I_v'' = \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi \quad (\text{Gl. 3.31})$$

und die Gleichung 3.29 im Falle eines ebenartigen Orbitals zu

$$I_p'' = 1 - \cos^2 \theta \cos^2 \gamma - \sin^2 \theta \sin^2 \gamma \cos^2 \phi \quad (\text{Gl. 3.32})$$

Bei bekannter Stellung des Orbitalvektors bzw. der durch die Endzustandsorbitale aufgespannten Ebene relativ zum Molekül kann durch die Ermittlung des Polar- und des Azimutwinkels mittels Gleichung 3.25 bzw. Gleichung 3.28 die Orientierung des Moleküls relativ zur Oberfläche bestimmt werden. Die Effekte sind besonders gut bei den intensitätsstarken π^* -Resonanzen zu beobachten.

Dagegen reagiert die σ^* -Resonanz besonders sensitiv auf den intramolekularen Abstand, da das σ^* -Orbital entlang der Molekülachse lokalisiert ist. Für einen Zusammenhang zwischen der Energieposition und der Bindungslänge wurden in der Vergangenheit verschiedene Ansätze von Seiten der Streutheorie und der MO-Theorie diskutiert [85]. Sette und Stöhr stellten dagegen eine empirische Korrelation auf, der ein großer Datensatz aus ISEELS-Untersuchungen zugrunde liegt:

$$\Delta\sigma = -aR + b \quad (\text{Gl. 3.33})$$

$\Delta\sigma$ = Energiedifferenz zwischen der Position der σ^* -Resonanz und dem 1s-Ionisierungspotential

R = Bindungslänge

Dieser einfache, jedoch viel kritisierte [89, 90] Zusammenhang konnte erfolgreich bei einer Vielzahl gasförmiger und adsorbierter (pseudo-) zweiatomiger Kohlenwasserstoffe angewendet werden. Dabei wurde einfach die Position der σ^* -Resonanz und des Ionisierungspotentials mit dem Lineal gemessen ("bond length with a ruler"). Moleküle, deren benachbarte Atome die gleiche Summe der Kernladungszahl Z aufweisen, werden in Gruppen zusammengefaßt und besitzen die gleiche Steigung a und den gleichen Achsenabschnitt b .

Ein experimentelles Problem bei der Messung von NEXAFS-Spektren besteht in der geringen Oberflächendichte der adsorbierten Spezies im Vergleich zu den ebenfalls zum Signal beitragenden Substratomen. Bei einem Röntgenabsorptionswirkungsquerschnitt σ_x für Kohlenstoff beispielsweise von ungefähr $1 \text{ Mb/Molekül} = 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ werden bei einer Oberflächendichte von $10^{15} \text{ Moleküle/cm}^2$ 10^3 Photonen pro Absorptionsereignis benötigt. Unter der Annahme, daß jedes Photoelektron pro Absorptionsereignis mit einer Effizienz von 10^{-3} detektiert wird, muß ein Photonenfluß von 10^9 Photonen/s gewährleistet sein, um eine Zählrate von 10^3 counts/s zu erreichen. An diesem Beispiel wird klar, daß erst durch den Einsatz der Synchrotronstrahlung und damit der Bereitstellung hoher Photonenintensitäten bei gleichzeitiger hoher Auflösung die experimentellen Voraussetzungen für die Entwicklung dieser Methode gegeben waren.

Für die experimentelle Realisierung wurde der prinzipielle Aufbau von Stöhr [85] übernommen. Die NEXAFS-Messungen wurden am Plangittermonochromator SX700/II (PM2) am Berliner Synchrotron Speicherring durchgeführt, der weiche Röntgenstrahlung hoher Photonenintensität über einen Energiebereich von 10 bis 1000 eV bereitstellt. Der Austrittsspalt dieser "beamline" wird mit Hilfe einer Lanthan-Aluminium-Probe durch die Einstellung der Lanthan $3d_{3/2}$ - und Lanthan $3d_{5/2}$ -Signale optimiert. Um Veränderungen der Photonenintensität, die teilweise auch durch den Monochromator bedingt sind, zu erfassen, befindet sich zwischen dem Austrittsspalt und der eigentlichen Probe ein Goldgitter mit einer Transmission von 78 %, das durch Messung des äußeren Photoeffekts eine geeignete Normierung der NEXAFS-Spektren ermöglicht. Das Herzstück dieses Aufbaus besteht aus einem "Double-Channelplate" vom Typ Chevron, der im nahezu rechten Winkel unterhalb der Probe angebracht ist und auf diese Weise die Messung der Elektronen im "total electron yield" (TEY) und im "partial electron yield" (PEY) erlaubt. Der so verstärkte Elektronenstrom fließt über eine "battery box", welche die Hochspannung für die Kollektorplatte liefert, in einen Stromverstärker, der das Meßsignal in eine Spannung umwandelt. Mit Hilfe eines Spannungs-Frequenz-Wandlers wird diese schließlich in computerlesbare TTL-Pulse übersetzt. Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Analyse der Daten liefert das Kapitel 4.1.

3.4 Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)

Eine sehr sensitive Methode zur Anregung von Schwingungen im Adsorbat, im Substrat (Gitterschwingungen) und adsorbierter Teilchen relativ zur Oberfläche wurde mit der Entwicklung der Hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie geschaffen, die Anfang der siebziger Jahre durch die Arbeiten von Ibach et al. [91] ihren Durchbruch erzielte. Im Gegensatz zu den bereits im Kapitel 3.3 erwähnten Anregungen von elektronischen Zuständen bei der Inner-shell-EEL-Spektroskopie geht es hierbei um die Anregung von Schwingungsmoden durch niederenergetische Elektronen, wobei die Energieverluste der inelastisch gestreuten Elektronen typischerweise im Bereich von 50 – 500 meV liegen. Die Effekte sind in der Regel jedoch relativ klein; der Anteil der inelastisch gestreuten Elektronen beträgt nur 1/100 – 1/1000 vom Anteil der elastisch gestreuten Elektronen.

Die Analyse der Energieverluste liefert im günstigsten Falle Informationen über die Geometrie des Adsorptionsplatzes, die Orientierung des Adsorbats sowie über eventuelle chemische Veränderungen (Zerfall, Konformationsänderungen, inter- oder intramolekulare Umlagerungen, intermediär vorkommende Spezies).

Ein freies Molekül mit N Atomen weist $(3N-6)$ (bzw. für lineare Moleküle $(3N-5)$) Schwingungsfreiheitsgrade auf. Nach Adsorption wandeln sich die drei Freiheitsgrade der Translation und der Rotation in Schwingungsmoden um, die als frustrierte Translation bzw. Rotation bezeichnet werden. Dies wird in Abbildung 3.9 am Beispiel der Eigenmoden des adsorbierten Kohlenmonoxids verdeutlicht. Die frustrierte Translation senkrecht zur Oberfläche ist mit der Molekül-Substrat-Schwingung gleichzusetzen. Ferner ist auch die Aufhebung der Entartung bei freien bzw. hochsymmetrisch koordinierten Molekülen (beim CO ein "on top"-Platz) durch die Besetzung von Adsorptionsplätzen niedrigerer Symmetrie (beim CO der Brückenplatz) zu beachten.

Die Besetzung von Positionen unterschiedlicher Symmetrie macht sich auch in einer Frequenzverschiebung bemerkbar. Im Vergleich zum freien Molekül kommt es in der Regel bei der Adsorption zur Absenkung der Eigenfrequenzen; durch den Ladungstransfer zur Oberfläche wird die intramolekulare Bindung und damit die Kraftkonstante der Schwingung geschwächt. So ist für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Metalloberfläche eine Abfolge von $\nu_{\text{Brücke}} < \nu_{\text{on top}} < \nu_{\text{Gas}}$ zu erwarten, was im Experiment [92] auch bestätigt wurde.

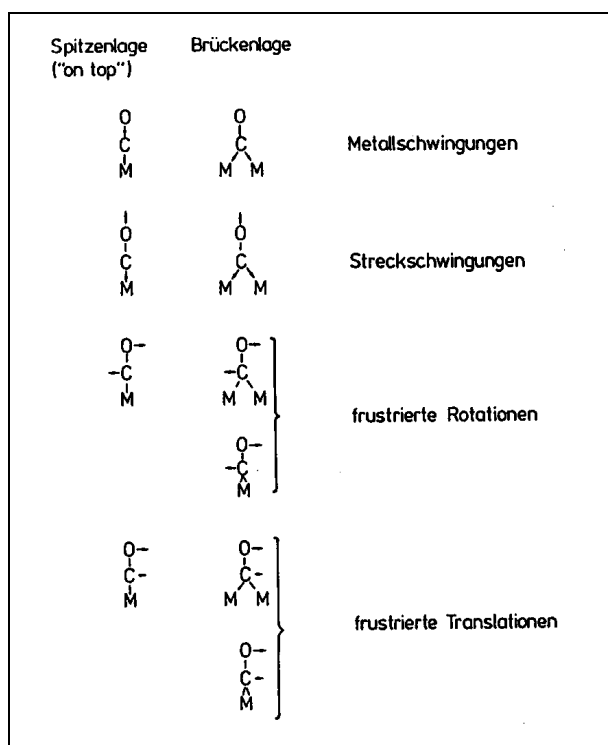


Abb. 3.9 Eigenmoden eines adsorbierten CO-Moleküls in "on top"- und Brückenposition [93].

Mit Hilfe dieser Kriterien kann die Geometrie eines Adsorptionsplatzes bestimmt werden. Ob jedoch eine Schwingungsmode überhaupt im Spektrum sichtbar ist, hängt von der Art der Anregung, den damit verbundenen Auswahlregeln und den experimentell gewählten Meßbedingungen ab. Für die Anregung der Schwingungen sind zwei verschiedene Mechanismen verantwortlich: die Dipolstreuung ("dipole scattering") und die Stoßstreuung ("impact scattering").

Das Feld des ankommenden und des gestreuten Elektrons kann als das einer Punktladung betrachtet werden, das bei Annäherung an die Metalloberfläche durch Influenz im Leiter eine Bildladung mit entgegengesetzten Vorzeichen induziert. Diese Bildladung bewegt sich mit dem Primärelektron in exakter Spiegelposition. Die resultierende Feldstärke ist dabei senkrecht zur Oberfläche gerichtet und von großer Reichweite. Auf diese Weise können nur Schwingungen der adsorbierten Spezies angeregt werden, deren Dipolmoment mit einer Komponente senkrecht zur Oberfläche verknüpft ist (Abb. 3.10). Diese Art der Wechselwirkung wird als Dipolstreuung bezeichnet. Sie zeigt ihre maximale Empfindlichkeit bei streifenden Einfall und eine näherungsweise proportionale Intensität mit der Bedeckung. Die inelastisch gestreuten Elektronen weichen nur geringfügig von der Richtung des gebeugten Elektrons ab [91].

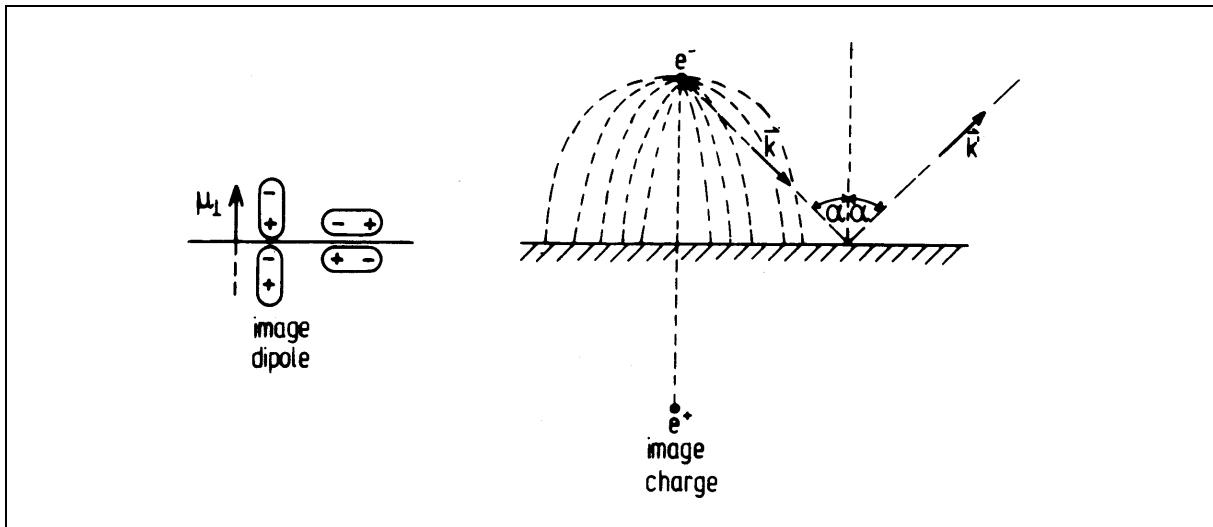


Abb. 3.10 Die Dipolstreuung. a) Darstellung der möglichen Ausrichtungen eines Dipols mit den entsprechenden Bilddipolen: Bei paralleler Ausrichtung kompensiert sich das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche zu null. b) Schematische Darstellung zum Streumechanismus (Wellenvektoren des einfallenden bzw. des gestreuten Elektrons k bzw. k' , Streuwinkel α . [70].

Bei der Stoßstreuung trifft ein Elektron auf ein auf der Oberfläche befindliches Teilchen, wobei es z.B. kurzzeitig in einem unbesetzten Orbital eingefangen wird, ehe es sich per Repulsion wieder entfernt. Diese Wechselwirkung ist nur von kurzer Reichweite und zeigt gegenüber der Dipolstreuung bei wesentlich geringerer Empfindlichkeit eine breite Winkelverteilung (Abb. 3.11). Die Auswahlregeln besagen, daß bei paralleler Ausrichtung der Streuebene zur Spiegelebene der entsprechenden Schwingung alle Schwingungsmoden, die antisymmetrisch dazu sind, nicht angeregt werden können. Ist die Streuebene dagegen senkrecht zur Spiegelebene orientiert und die anzuregende Schwingung antisymmetrisch zur dieser Ebene, so ist nur in der off-spekularen Richtung die Anregung zu beobachten.

Mit Hilfe dieser Auswahlregeln ist die Unterscheidung eines Adsorptionsplatzes gleicher Symmetrie durch Drehen der Streuebene um 90° möglich [94]. Die Zuordnung, ob eine Schwingungsmoden durch Dipol- oder Stoßstreuung angeregt wird, kann durch Messung der Intensität in Abhängigkeit vom Detektionswinkel erfolgen.

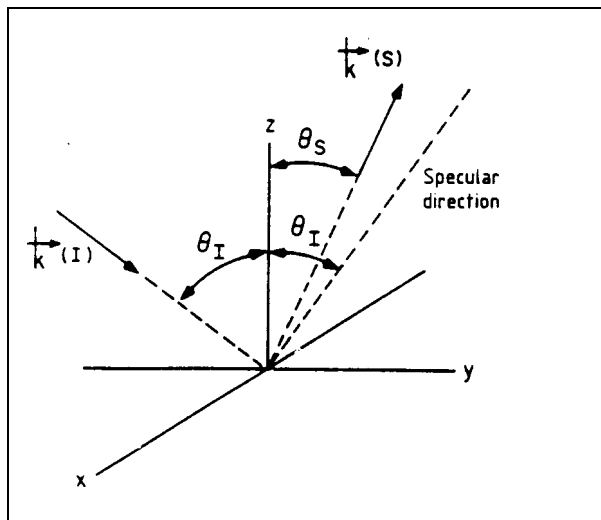


Abb. 3.11 Schematische Darstellung der Stoßstreuung [91].

Die experimentellen Voraussetzungen für die HREEL-Spektroskopie wurden von Ibach et al. [95] mit der Modifizierung des von Ehrhardt et al. [96] entwickelten Spektrometers geschaffen. Der konzeptionelle Aufbau (Abb. 3.12) läßt sich im wesentlichen in vier Teile gliedern: der Elektronenquelle bestehend aus einer Wolframkathode, einem Wehneltzylinder und einem zur Fokussierung dienenden Linsensystem, dem Monochromator, dem meist drehbaren Elektronenanalysator und dem Channeltron als Detektor. Es kommen je nach Ausführung des Spektrometers sphärische 127°-Analysatoren oder auch entsprechende Doppelmonochromatoren bzw. -analysatoren zum Einsatz.

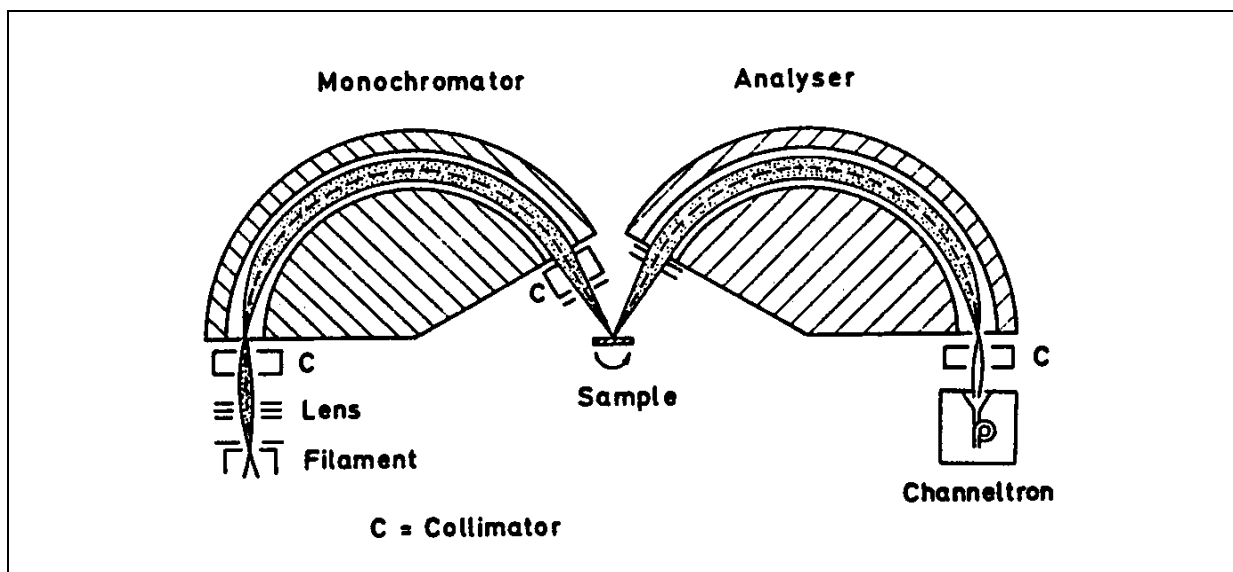


Abb. 3.12 Aufbau eines HREEL-Spektrometers [97].

3.5 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Das Phänomen der Elektronenbeugung – erstmalig 1925 von Davisson und Germer [98] beobachtet – wird heute in der Oberflächenchemie/-physik zur Bestimmung der Periodizität von Oberfläche und falls vorhanden der geordneten Adsorbatstruktur ausgenutzt. Durch Verwendung von Elektronen mit einer Energie von 20 bis 500 eV liegt ihre de Broglie-Wellenlänge im Bereich atomarer Abstände, so daß die Atome der Oberfläche eines Kristalls als periodisch regelmäßig angeordnete Streuzentren betrachtet werden können. Die Beugungsreflexe, die auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden können, entstehen durch Überlagerung der gestreuten Elektronenwellen. Unter der Voraussetzung, daß die Elektronen senkrecht auf die Probe treffen, lautet die Bedingung zur konstruktiven Interferenz für den eindimensionalen Fall:

$$n\lambda = a_1 \sin\varphi \quad (\text{Gl. 3.34})$$

- n = Beugungsordnung
- λ = Elektronenwellenlänge
- a_1 = Atomabstand
- φ = Streuwinkel.

Abbildung 3.13 illustriert die Verhältnisse am Beispiel einer adsorbatbedeckten Oberfläche für den eindimensionalen Fall.

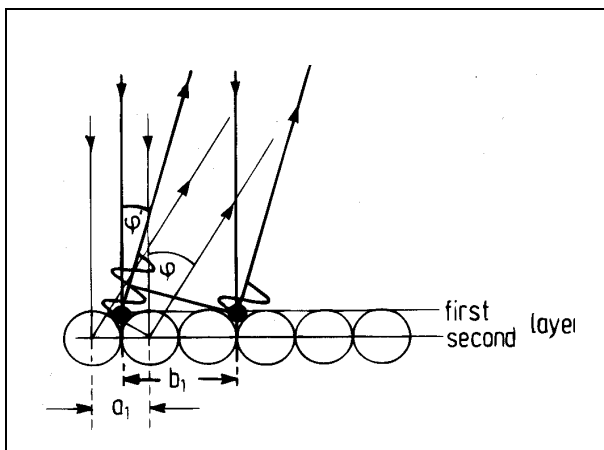


Abb. 3.13 Schematische Darstellung der Elektronenwellen auf einer adsorbatbedeckten Oberfläche für den eindimensionalen Fall, wobei die Substratatome als offene Kreise mit einem Abstand a_1 und die Adsorbatatome als schwarze Kreise mit dem Abstand b_1 dargestellt sind [70].

Ordnet sich ein Adsorbat unter Ausbildung einer Überstruktur periodisch auf der Oberfläche an, so erscheinen im LEED-Bild Zusatzreflexe. Die erzeugten Beugungsbilder werden in der Regel nach der Nomenklatur von Wood [99] beschrieben, bei der die Verhältnisse der Adsorbatgittervektoren zu den Substratgittervektoren angegeben werden. Ist die Überstruktur bezüglich des Substratgitters verdreht, so wird dies durch Angabe des Winkels φ berücksichtigt:

$$\left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\varphi \quad (\text{Gl. 3.35})$$

$$|\vec{b}_1|, |\vec{b}_2| \quad = \text{Adsorbatgittervektoren}$$

$$|\vec{a}_1|, |\vec{a}_2| \quad = \text{Substratgittervektoren.}$$

Das LEED-Bild ist ein reziprokes Abbild der zweidimensionalen realen Oberflächenstruktur. Daher kann man die Bedingungen für konstruktive Interferenz auch mit dem Laue-Formalismus beschreiben

$$a_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi h \quad (\text{Gl. 3.36})$$

$$a_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi k \quad (\text{Gl. 3.37})$$

mit $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$

$$h, k \quad = \text{Miller-Indices}$$

$$\vec{k} \quad = \text{Wellenvektor der einfallenden Elektronenwelle}$$

$$\vec{k}_0 \quad = \text{Wellenvektor der gestreuten Elektronenwelle.}$$

Die Meßanordnung (Abb. 3.14) besteht aus einer Elektronenquelle und einer Abbildungsoptik. In unserem Falle handelt es sich um eine Reverse-view-Vier-Gitter-LEED-Optik, die auch zur Energieanalyse bei der Auger-Elektronenspektroskopie eingesetzt werden kann. Sie ist aus einem als Kollektor dienenden konzentrischen Leuchtschirm und vier ebenfalls kon-

zentrischen feinmaschigen Gittern aufgebaut. Das bezüglich der Probe innerste Gitter liegt auf Erdpotential und erzeugt damit einen feldfreien Raum zwischen Probe und Analysator, der den Elektronen eine geradlinige Ausbreitung ermöglicht. Die nächsten beiden Gitter liegen auf einem Abbremspotential, so daß nur *elastisch* gestreute Elektronen zum Kollektor gelangen, das vierte Gitter ist wiederum geerdet. Mit der integrierten Elektronenkanone wird die im Krümmungsmittelpunkt der LEED-Optik positionierte Probe mit einem gebündelten Strahl monoenergetischer Elektronen beschossen, die an der Kristalloberfläche gebeugt werden und durch das Gitter zum Leuchtschirm gelangen. Um sie dort durch Nachbeschleunigung sichtbar zu machen, liegt der Fluoreszenzschirm auf einem positiven Potential von ca. 5 kV.

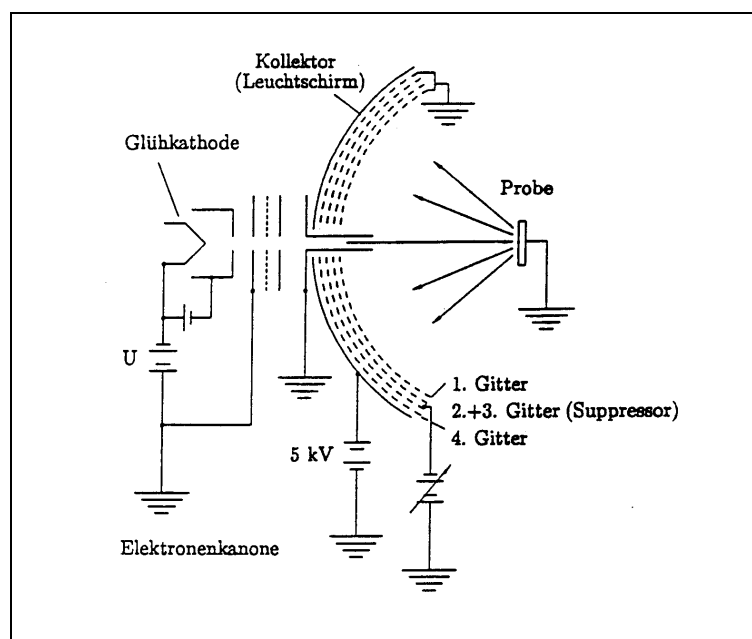


Abb. 3.14 Anordnung eines Gegenfeldanalysators für LEED.

3.6 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Durch Beschuß eines Atoms mit Elektronen, die eine Energie von 1 bis 5 keV aufweisen, können Elektronen aus einer inneren Schale herausgeschlagen werden. Das entsprechende Loch wird spontan, d.h. ohne äußere Einwirkung durch ein Elektron der äußeren Schale wieder aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann einmal in Form von Röntgenstrahlung abgegeben (Röntgeneffekt) oder auf ein weiteres Elektron übertragen werden, das emittiert wird. Im letzteren Fall handelt es sich um den nach seinen Entdecker benannten Auger-Prozeß [100]. Abbildung 3.15 zeigt eine schematische Gegenüberstellung der beiden Prozesse.

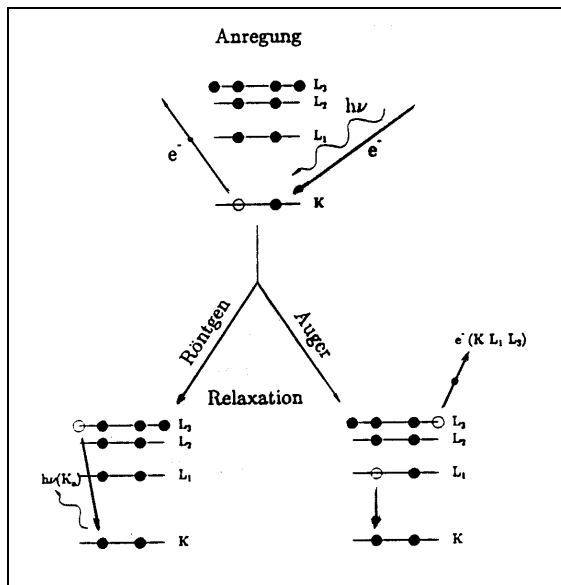


Abb. 3.15 Schematische Darstellung des Auger- und des Röntgeneffekts.

Die Energie des emittierten Auger-Elektrons ist bei diesem Prozeß lediglich von den beteiligten Energieniveaus eines gegebenen Atoms abhängig. Damit ermöglichen die charakteristischen Auger-Linien eine Identifizierung von Elementen, ihre Intensität gibt Aufschluß über die Elementkonzentration. Durch die geringe Austrittstiefe aufgrund der geringen freien Weglänge der Elektronen (im Festkörper typischerweise 10 Å) ist die Messung sehr oberflächensensitiv. Bei streifendem Einfall kann die Meßempfindlichkeit noch weiter gesteigert werden. Die Nachweisgrenze für Elemente liegt unter 1 %. Aus diesen Gründen ist die AES in den letzten zwei Jahrzehnten zu einer beliebten Methode der Oberflächenanalyse geworden.

Die Energie des Auger-Elektrons berechnet sich zu:

$$E_{kin} = E_1 - E_2 - E_3 \quad (Gl. 3.38)$$

E_{kin} = kinetische Energie des Auger-Elektrons

E_1 = Bindungsenergie des kernnahen Elektrons

E_2 = Bindungsenergie des Elektrons, welches das Loch auffüllt

E_3 = Bindungsenergie des Auger-Elektrons.

Die Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen wird am besten mit Hilfe eines Zylinderspiegelanalysators durchgeführt. Ebenfalls ist die Detektion, wie in der vorliegenden Arbeit geschehen, mit Hilfe einer Vier-Gitter-LEED-Optik möglich, die bereits im Abschnitt 3.5 vorgestellt wurde. Die Elektronenkanone ist üblicherweise senkrecht zum Elektronendetektor montiert. Die Auger-Messungen können jedoch auch mit Hilfe der LEED-Elektronenkanone – also bei senkrechtem Einfall der Elektronen – durchgeführt werden, was aber zu Lasten der Oberflächenempfindlichkeit geht. Der experimentelle Aufbau wird in Abbildung 3.16 dargestellt. Das innerste erste Gitter der LEED-Optik liegt auf Erdpotential. Am zweiten und dritten Gitter liegt eine Modulationsspannung an, das vierte ist wiederum geerdet und verhindert somit eine kapazitive Kopplung der beiden Abbremsgitter mit dem Kollektor. Elektronen, deren Energie größer als eine bestimmte Schwellenenergie ist, fliegen durch die Gitter zu dem Kollektor und erzeugen einen Strom. Der Lock-In-Verstärker arbeitet im 2f-Modus, d.h. er ist auf die doppelte Modulationsfrequenz des Oszillators abgestimmt. Man erhält bei dieser Art der Messung als Signal die erste Ableitung der kinetischen Energie der Auger-Elektronen. Der Vorteil des differenzierten Spektrums gegenüber dem nicht abgeleiteten Spektrum liegt in der Unterdrückung des strukturlosen, aber stark mit der Energie variierenden Untergrundes, der hauptsächlich durch die im Festkörper inelastisch gestreuten Primärelektronen entsteht. Als Energielage einer Auger-Linie wird im differentiellen Spektrum üblicherweise das Signalminimum angegeben.

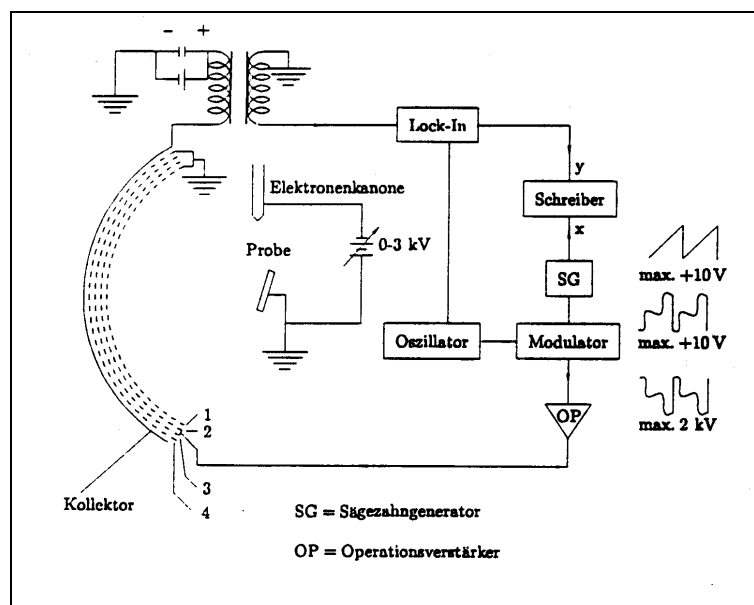


Abb. 3.16 Anordnung eines Gegenfeldanalysators für die AES.