

## 2.4. Austrittsarbetsänderungsmessungen ( $\Delta\Phi$ )

Auf die Teilchen in der Oberfläche des Festkörpers wirken aufgrund der fehlenden Koordinationspartner unsymmetrische Kräfte. Als Folge tritt das Elektronengas über die positiv geladenen Atomrümpfe hinaus, und es resultiert eine asymmetrische Ladungsverteilung. Diese ist für das Oberflächenpotential verantwortlich.

Soll ein Elektron aus dem Festkörper emittiert werden, muß zum einen seine Bindungsenergie, also das chemische Potential  $\mu$ , zum anderen das zuvor genannte Oberflächenpotential  $\chi$  überwunden werden. Die Summe aus beiden wird als Austrittsarbeit  $\Phi$  bezeichnet.

$$e_0\Phi = \mu - e_0\chi$$

Sie ist als die Arbeit definiert, die erforderlich ist, um ein Elektron vom Fermi-Niveau bis auf einen Abstand von etwa  $10^{-6}$  m von der Oberfläche zu entfernen, also bis zur Reichweite der Bildladungseffekte.

Während das chemische Potential eines Festkörpers eine Materialeigenschaft ist, hängt das Oberflächenpotential von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Die asymmetrische Ladungsverteilung bzw. die Dipolschicht an der Oberfläche ist verschieden für verschieden indizierte Oberflächen, also abhängig von deren Struktur. Zum anderen, was wichtiger für unsere Untersuchungen ist, wird sie durch die Adsorption von Teilchen beeinflusst. Da das chemische Potential hingegen von der Adsorption unbeeinflusst bleibt, können wir durch Messungen der Austrittsarbetsänderung während der Adsorption oder Desorption Rückschlüsse auf die Vorgänge an der Oberfläche ziehen:

$$\Delta\Phi = -\Delta\chi$$

Das Maß der Änderung der Austrittsarbeit wird durch die Dichte der adsorbierten Teilchen ( $N_{max}^{ad} \Theta$ , mit  $N_{max}^{ad}$ : maximale Teilchenzahl und  $\Theta$ : Bedeckung) und deren individuelles Dipolmoment  $\mu_{ad}$  bestimmt. Die in der Helmholtz – Gleichung

$$\Delta\chi = \frac{\epsilon}{(\epsilon_{r,s} \cdot e_0)} \mu_{ad} \cdot N_{\epsilon(max)}^{ad} \Theta$$

ausgedrückte lineare Abhängigkeit gilt jedoch nur für kleine Bedeckungen. Für höhere Bedeckungen spielen Depolarisierungseffekte eine Rolle [Top27].

Die Adsorption von Teilchen auf die Oberfläche kann die Austrittsarbeit sowohl erhöhen als auch erniedrigen. Neben der Richtung des Adsorbat-Substrat-Dipols spielt auch seine Lage eine Rolle. Ein Dipol, dessen Richtung mit der der Dipolschicht der reinen Oberfläche übereinstimmt, erhöht nur dann die Austrittsarbeit, wenn er sich oberhalb der Bildladungsebene befindet. Eine sehr raue Oberfläche kann aber auch Adsorptionsplätze unterhalb der Bildladungsebene bieten. Das heißt, ein und derselbe Adsorbat-Substrat-Komplex mit entsprechendem Dipol kann auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen die Austrittsarbeit sowohl erhöhen als auch erniedrigen.

Die Austrittsarbeit kann mit Hilfe thermischer (Richardson-Dushman) [Riv69], photoelektrischer (Fowler) [Sim58] und feldelektrischer (Fowler-Nordheim) [Gom61] Elektronenemission gemessen werden. Außerdem kann das Kontaktpotential  $V$  zwischen der Probe und einem Referenzmaterial betrachtet werden. Dabei macht man sich zunutze, daß bei Kontakt zweier verschiedener Leiter so lange ein Elektronenübergang stattfindet, bis das elektrochemische Potential beider Materialien gleich ist. Es resultiert eine Potentialdifferenz, die der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Materialien entspricht.

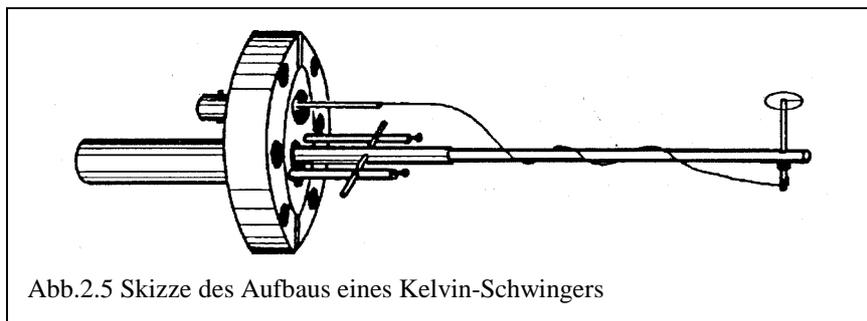


Abb.2.5 Skizze des Aufbaus eines Kelvin-Schwingers

Die Austrittsleistungsänderung wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe einer solchen Kontaktpotential-Methode, der sogenannten Kelvin-Methode gemessen. Dabei werden die Probe und eine Referenz in Form eines Kondensators angeordnet. Die Referenz besteht aus einem inerten Material, also einem Material mit unveränderlicher Austrittsarbeit, wie z.B. Gold, oxidiertes Wolfram oder Tantal. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale von Probe und Referenz besteht ein elektrisches Potential  $V$ . Der Kondensator mit der Kapazität  $C$  lädt sich auf. Es resultiert eine Ladung  $Q$ :

$$Q = C V$$

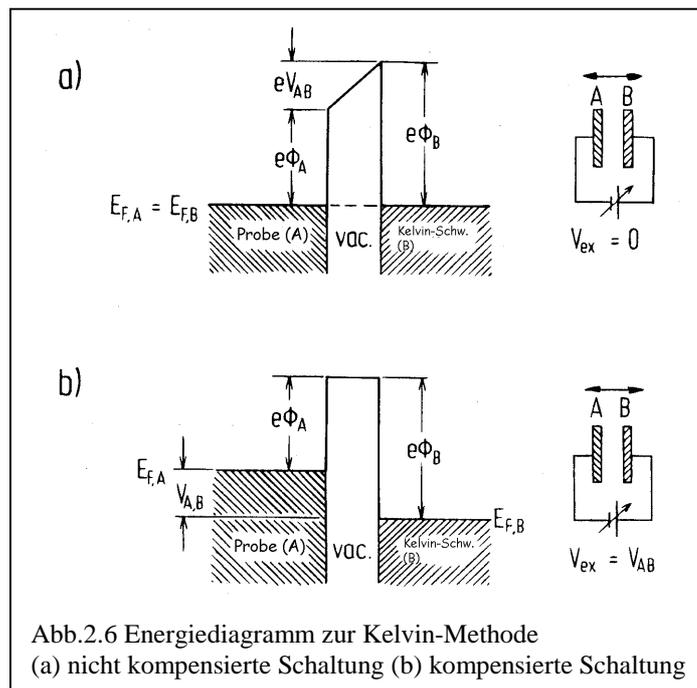
Während der Messung schwingt die Referenzelektrode mit etwa 100 Hz. Der Kelvin-Schwinger besteht dazu aus einem beweglichen Glasarm, an dessen einem Ende die

Referenzelektrode angebracht wird. Am anderen Ende befindet sich ein Permanentmagnet. So kann von außen mit Hilfe einer Spule ein sich veränderndes Magnetfeld erzeugt werden, mit dem der Glasstab in Schwingungen versetzt wird (siehe Abb. 2.5).

Da die Kapazität eines Kondensators vor allem durch den geometrischen Aufbau bestimmt wird, resultiert aus der damit verbundenen Änderung des Plattenabstandes zwischen Probe und Referenz auch eine periodische Kapazitätsänderung. Die Folge ist ein Verschiebungsstrom  $i(t)$ :

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = \left( \frac{dC}{dt} \right) V = \frac{dC}{dt} (V - V_{ex})$$

Nun wird mit Hilfe einer externen Gegenspannung  $V_{ex}$  das Kontaktpotential  $V$  auf Null kompensiert. Der Kondensator ist somit feldfrei, und die Schwingung induziert keinen Verschiebungsstrom mehr. Die zur primären Kompensation notwendige Gegenspannung entspricht der Austrittsarbeitsdifferenz von Probe und Referenz.



Beeinflusst nun eine Veränderung des Oberflächenpotentials durch Adsorption oder Desorption von Teilchen die Austrittsarbeit, fließt erneut ein Verschiebungsstrom. Die jetzt zur Kompensation erforderliche Gegenspannung ist gleich dieser Austrittsarbeitsänderung (Abb.2.6). Wird eine selbstkompensierende Lock-In-Technik verwendet, kann so die induzierte Austrittsarbeitsänderung unmittelbar als Funktion der Zeit gemessen werden.