

4 Meßmethoden

4.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen, deren Energien etwa 20 bis 200 eV betragen und deren de Broglie-Wellenlängen $\lambda = h/(m \cdot v)$ der Größenordnung der Gitterkonstanten von Festkörpern entspricht, ist eine wichtige Methode zur Untersuchung von Kristalloberflächen [16]. Für eine qualitative Auswertung von Beugungsbildern an Hand der Reflexpositionen ist eine rein geometrische Betrachtung im Rahmen der kinematischen Theorie ausreichend, denn sie berücksichtigt nur Einfachstreuprozesse und setzt einen geringen Rechenaufwand voraus [17]. Die intensive Wechselwirkung niederenergetischer Elektronen mit Materie bewirkt eine sehr geringe Eindringtiefe von nur etwa 3 bis 10 Å. Da nur wenige Atome an der Oberfläche zur Reflexion beitragen und die Beugungsphänomene nur die zweidimensionale Periodizität der Oberfläche widerspiegeln, bleibt die Periodizität der Kristallstruktur in der Richtung zum Kristallinneren ohne Einfluß. Das die Beugungsphänomene beschreibende reziproke Gitter ist nur in der Ebene parallel zur beugenden Oberfläche diskret. Senkrecht zur Oberfläche, auf die sich die Periodizität der Kristallstruktur nicht auswirken kann, ist das reziproke Gitter nicht mehr diskret, sondern kontinuierlich und besteht aus Stäben senkrecht zur Oberfläche. In der Ewaldschen Konstruktion gibt es gebeugte Strahlen in den Richtungen auf die Punkte, an denen die reziproken Gitterstäbe die Ausbreitungskugel durchstoßen. Der Radius dieser Kugel entspricht der reziproken Wellenlänge und ist für niederenergetische Elektronen mit den Längen der reziproken Gittervektoren vergleichbar. Wird das Beugungsbild auf einem kugelförmigen Leuchtschirm abgebildet, so erhält man eine unverzerrte Projektion des zweidimensionalen Gitters der Oberfläche und dadurch direkte Informationen über dessen Periodizität.

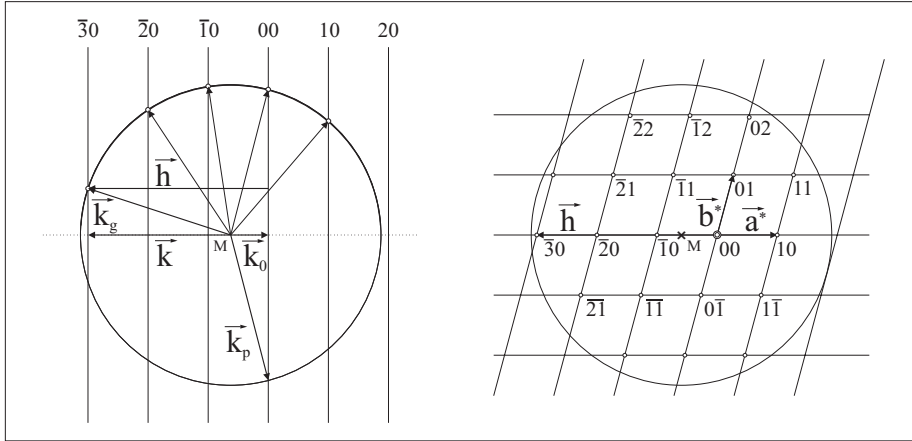


Abbildung 12: Die Beugung niederenergetischer Elektronen in der Ewaldschen Konstruktion. Gezeigt sind der Schnitt durch die Einfallsebene sowie ein Schnitt parallel zur Oberfläche [16].

Aus Abbildung (12) kann man die entsprechende Beugungsbedingung

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{h} \quad (1)$$

entnehmen, wobei \vec{k}_0 die Projektion des Primärstrahlvektors \vec{k}_p und \vec{k} die Projektion des Vektors \vec{k}_g des gebeugten Strahls auf die Ebene der Kristalloberfläche bedeutet. $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$ ist ein Gittervektor des zweidimensionalen, reziproken Gitters der Oberfläche, in Abbildung (12) für den $\bar{3}0$ Reflex gezeichnet. Die Beugung niederenergetischer Elektronen ermöglicht es, beispielsweise auch Oberflächenrekonstruktionen zu erkennen, in denen Atome in der Oberfläche gegenüber Atompositionen im Volumen veränderte Positionen einnehmen. Neben diesen rein geometrischen Betrachtungen, die nur eine Bestimmung der Einheitszelle erlauben, ist es auch möglich, quantitative Aussagen, wie beispielsweise Atompositionen innerhalb der Elementarzelle, zu gewinnen, wenn die Intensität der Beugungsreflexe als Funktion der Elektronenenergie bestimmt wird. Grundlage dieser quantitativen Bestimmung ist die dynamische Streutheorie, die sehr komplex ist und einen bedeutend höheren mathematischen Aufwand erfordert, da sie auch mehrfach gebeugte Strahlen berücksichtigt [17].

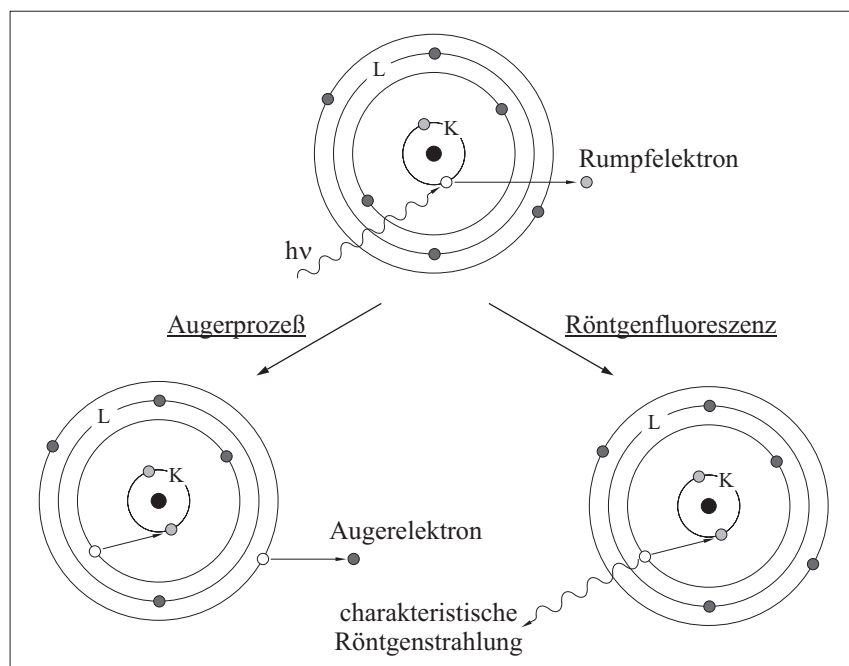


Abbildung 13: Darstellung des Augerprozesses.

4.2 Augerelektronenspektroskopie

Die Augerelektronenspektroskopie erlaubt den qualitativen und quantitativen Nachweis einer Atomart und findet bei der Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche Verwendung [18, 19]. Durch Beschuß mit Elektronen, die eine Primärenergie von etwa 1.5 bis 10 kV haben, wird ein Rumpfelektron eines Atoms herausgeschlagen. Als Folgeprozeß findet die Relaxation dieses angeregten Zustandes statt. Das entstandene Loch wird durch ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale aufgefüllt. Dabei wird Energie frei, die durch Lichtabstrahlung, die sogenannte Röntgenfluoreszenz, oder durch Emission eines weiteren Elektrons, des Augerelektrons, abgegeben wird.

Aus einem Augerprozeß resultiert demnach ein doppelt positiv geladenes Ion. Ein Augerelektron wird entsprechend der an der Emission beteiligten Atomshalen benannt. Zunächst wird die Schale angegeben, in der durch den Primärstrahl ein Loch erzeugt wird.

Danach folgt die Angabe der Schale, aus der das Elektron stammt, das dieses Loch auffüllt, und zuletzt der Schale, aus der das Augerelektron kommt. Die kinetische Energie der Augerelektronen ist unabhängig von der eingestrahlten Primärenergie und wird nur durch die elementspezifischen Energieunterschiede der elektronischen Zustände bestimmt. Obwohl das hochenergetische Elektron tief in den Festkörper eindringt, können nur Elektronen aus oberflächennahen Schichten den Festkörper verlassen. Bedingt durch diese geringe Ausdringtiefe der emittierten Elektronen von etwa 10 nm ist die Augerelektronenspektroskopie ein oberflächenempfindliches Verfahren [20]. Die hohe Primärenergie und der damit verbundene hohe Probenstrom von etwa 10 μA verursachen jedoch, insbesondere bei Oxiden, Zerstörungen der Oberfläche. Wird beispielsweise das TiO_2 diesem Elektronenbeschuß ausgesetzt, so ist eine signifikante Abnahme der Intensität des Sauerstoffsignals im Vergleich zur Intensität des Titansignals zu beobachten. Es werden demzufolge Oberflächensauerstoffatome herausgeschlagen und die Oberfläche reduktiv zerstört.

4.3 Thermische Desorptionsspektroskopie

Die thermische Desorptionsspektroskopie findet in der Oberflächenphysik Verwendung und beschreibt das Aufbrechen chemischer Bindungen sowie die Desorption adsorbierter Teilchen von der Oberfläche mittels thermischer Anregung. Die Probe wird mit einem Adsorbat belegt, anschließend geheizt und die bei einer bestimmten Temperatur desorbierenden Teilchen werden mittels eines Massenspektrometers detektiert. Auf diese Weise lassen sich Adsorbatzustände und deren Oberflächendichte sowie die Bindungsenergien adsorbierter Teilchen charakterisieren.

4.3.1 Aufnahme von thermischen Desorptionsspektren

Ein thermisches Desorptionsspektrum ist die graphische Darstellung des Partialdrucks einer oder mehrerer Massen in Abhängigkeit von der Temperatur. Es enthält eine Vielzahl von Informationen über das Adsorbatverhalten eines Atoms oder Moleküls auf der Oberfläche, deren zuverlässige Bestimmung jedoch zum Teil nur mit erheblichem experimentellen und theoretischen Aufwand möglich ist. Neben der Art der desorbierenden Spezies und der Desorptionstemperatur sind dieses die adsorbierte Menge, die Ordnung des Desorptionsvorgangs sowie die Aktivierungsenergie des Desorptionsprozesses. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie, die in den meisten Fällen gleichgesetzt wird mit der Bindungsenergie eines Adsorbats an der Oberfläche, ist möglich, wenn die Ordnung des Desorptionsvorgangs und die Desorptionstemperatur bekannt sind. Aussagen zur absoluten Bedeckung hingegen sind mit einem erhöhten experimentellen Aufwand verbunden.

Die temperatur- und bedeckungsabhängige Desorptionsrate r eines Atoms oder Moleküls von der Oberfläche kann durch die folgende, einfache Ratengleichung beschrieben werden:

$$r(\theta) = -\frac{d\theta}{dt} = k \theta^n \quad (2)$$

θ bezeichnet die Bedeckung, n gibt die Reaktionsordnung an und k wird als Geschwindigkeits- oder Ratenkonstante bezeichnet. Diese Konstante ist temperaturabhängig und kann durch die Arrheniusgleichung

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E_{A,des}}{RT}\right) \quad (3)$$

angegeben werden. $E_{A,des}$ bezeichnet die Aktivierungsenergie der Desorption, kurz Desorptionsenergie, ν den präexponentiellen Faktor, R die Gaskonstante und T die Temperatur. Die quantitative Auswertung von Desorptionsspektren basiert im allgemeinen auf der Polanyi-Wigner-Gleichung. Diese Gleichung beschreibt die Abnahme des Bedeckungsgrads

der Oberfläche während eines Experiments und ergibt sich durch Einsetzen der Arrheniusgleichung (3) in die Ratengleichung (2)

$$r(\theta_i) = -\frac{d\theta_i}{dt} = \nu_n \theta_i^n \exp\left(\frac{-E_{A,des}}{RT}\right) \quad (4)$$

θ_i gibt den Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Molekül i an, n beschreibt die Desorptionsordnung und ν_n ist der präexponentielle Faktor einer Desorption n -ter Ordnung.

Eine einfache, auf der Polanyi-Wigner-Gleichung basierende Vorgehensweise der Auswertung ist die sogenannte Complete-Analysis-Methode [21]. Unter Voraussetzung eines konstanten Bedeckungsgrads θ_i erhält man durch Logarithmieren der Gleichung (4) die folgende Beziehung

$$\ln r(\theta_i) - n \ln \theta_i = \ln \nu(\theta_i) - \left(\frac{E_{A,des}(\theta_i)}{RT}\right) \quad (5)$$

Aus der graphischen Darstellung von $(\ln r(\theta_i) - n \ln \theta_i)$ gegen $(1/T)$ resultiert eine Gerade mit der Steigung $(-E_{A,des}/R)$ und dem Achsenabschnitt $(\ln \nu)$. Eine Annahme über die Desorptionsordnung ist bei dieser Methode nicht notwendig, allerdings ist eine Analyse in den meisten Fällen jedoch recht umfangreich. Die Unterscheidung der verschiedenen Desorptionsordnungen resultiert aus einer Verschiebung des Maximums mit der Anfangsbedeckung. Wie aus Abbildung (14) ersichtlich, tritt diese Verschiebung bei einer Desorption erster Ordnung nicht auf, wogegen eine Desorption zweiter Ordnung eine deutliche Verschiebung zeigt.

Eine Desorption nullter Ordnung wird beobachtet, wenn die Desorptionsrate unabhängig vom Bedeckungsgrad θ ist. Sie tritt üblicherweise bei der Multilagendesorption auf und läßt sich zur Eichung der Temperatur verwenden. Die Aktivierungsenergie der Desorption $E_{A,des}$ entspricht hierbei der Kondensationsenergie der desorbierenden Teilchen. Thermische Desorptionsspektren nullter Ordnung weisen eine gemeinsame Anstiegsflanke auf, die

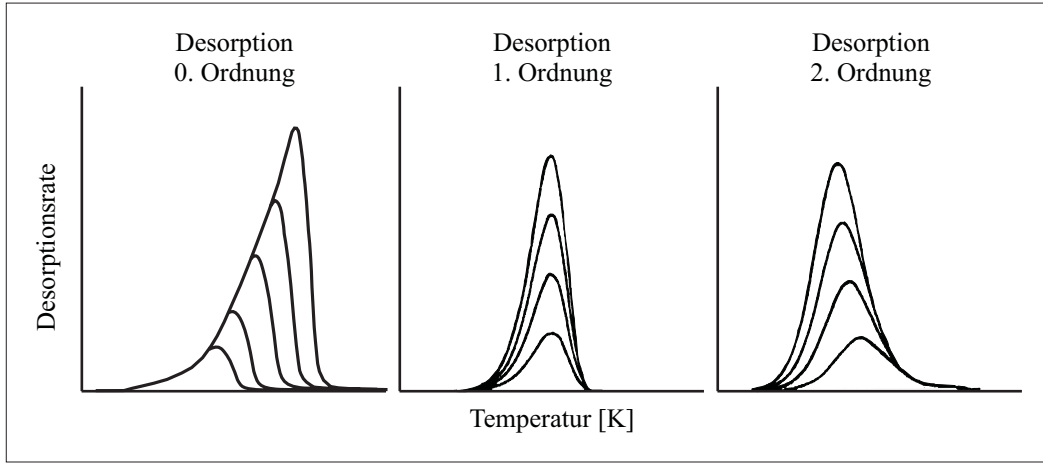


Abbildung 14: Thermische Desorptionsspektren für eine Desorption nullter, erster und zweiter Ordnung [22].

durch die Arrheniusabhängigkeit

$$r = r_0 \exp\left(-\frac{E_{A,des}}{kT}\right) \quad (6)$$

wiedergegeben werden kann. Es gilt in sehr guter Näherung $n(\theta) = const.$, da es bei der Multilagendesorption unbedeutend ist, aus welcher Lage das Molekül desorbiert. Durch Logarithmieren erhält man

$$\ln r = \ln r_0 - \left(\frac{E_{A,des}}{RT}\right) \quad (7)$$

und aus einer Auftragung von $(\ln r)$ gegen $(1/T)$ lassen sich die Desorptionsenergie $E_{A,des}$ und $(\ln r_0)$ bestimmen.

Desorbieren die Adsorbatteilchen, ohne daß dabei Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eine Rolle spielen, so liegt im Belegungsbereich unterhalb einer Monolage eine Desorption erster Ordnung vor. Die Aktivierungsenergie der Desorption $E_{A,des}$ ist unabhängig von der Bedeckung der Oberfläche und kann beispielsweise nach dem Verfahren von Redhead [23] aus dem Temperaturwert T_{max} des Maximums der Desorptionskurve ermittelt werden. Unter Verwendung einer linearen Heizrate β , so daß $T(t) = T(0) + \beta t$

gilt, ergibt sich für $m = 1$ die folgende, einfache Beziehung für die Aktivierungsenergie der Desorptionsreaktion

$$E_{A,des} = R T_{max} \left(\ln \frac{\nu T_{max}}{\beta} - 3.64 \right) \quad (8)$$

Der Frequenzfaktor ν ist a priori nicht bekannt und wird nach einem Ansatz von Frenkel [24] zu 10^{13} s^{-1} angenommen. Dieser Wert entspricht näherungsweise der Frequenz einer Molekülschwingung gegen die Unterlage. Der Vorteil dieser in Kapitel (6.3.2) zur Auswertung angewandten Methode ist, daß sich die Desorptionsenergie $E_{A,des}$ bereits aus einem einzelnen Spektrum bestimmen läßt.

Eine Desorption höherer Ordnung, beispielsweise die rekombinative Desorption, bei der die Wechselwirkung zweier Adsorbateilchen für die Desorption nötig ist, zeichnet sich durch eine Bedeckungsabhängigkeit der Temperatur des Desorptionsmaximums aus. Die Desorptionsbanden sind symmetrisch und die Maxima verschieben mit steigender Bedeckung zu kleineren Temperaturen. Eine Bestimmung der Aktivierungsenergie erfordert Messungen mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden und ist daher nicht mehr so einfach möglich.

4.4 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoemission basiert auf dem von Einstein im Jahre 1905 formulierten photoelektrischen Effekt [25], bei dem die Energie eines Photons als Ganzes auf ein Elektron übertragen wird. Dieses führt dann zur Vernichtung des Photons und zur Anregung des Elektrons. Ist die Energie des absorbierten Photons hoch genug, dann hat das im Absorptionsprozeß angeregte Elektron genügend Energie, um die Austrittsarbeit Φ_{Probe} des Festkörpers zu überwinden. Es kann ins Vakuum austreten und als Photoelektron nachgewiesen werden. Wird das Elektron elastisch gestreut, so besteht zwischen der gemessenen kinetischen Energie des Photoelektrons E_{kin} , der Photonenenergie E_{Phot} und der Bindungsenergie E_{Bind} des

Elektrons der folgende Zusammenhang

$$E_{kin} = E_{Phot} - E_{Bind} - \Phi_{Probe} = h\nu - E_{Bind} - \Phi_{Probe} \quad (9)$$

Damit die Elektronen im Analysator jedoch nachgewiesen werden können, müssen sie dessen Austrittsarbeit, respektive Eintrittsarbeit Φ_A überwunden haben. Auf Grund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe Φ_{Probe} und Analysator Φ_A erfährt das Elektron eine Änderung seiner kinetischen Energie, die der Differenz ($E_\Delta = \Phi_{Probe} - \Phi_A$) beider Austrittsarbeiten entspricht. Die bei einem Photoionisationsprozeß beteiligten Energieniveaus sind Abbildung (15) zu entnehmen.

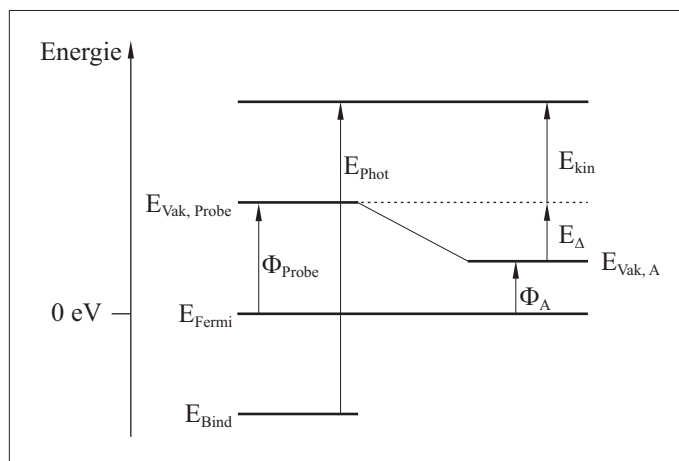


Abbildung 15: Schematische Darstellung der beim Photoionisationsprozeß beteiligten Energieniveaus.

Wird das Elektron hingegen inelastisch gestreut, so trägt es im Spektrum zum Untergrund oder zum Berg der Sekundärelektronen bei. Wie aus Abbildung (16) ersichtlich, ist die mittlere freie Weglänge eines Elektrons im Festkörper von seiner kinetischen Energie abhängig.

Ein charakteristisches Photoelektron mit einer kinetischen Energie zwischen 30 und 100 eV hat eine freie Weglänge von weniger als 10 \AA , bevor es inelastisch gestreut wird und

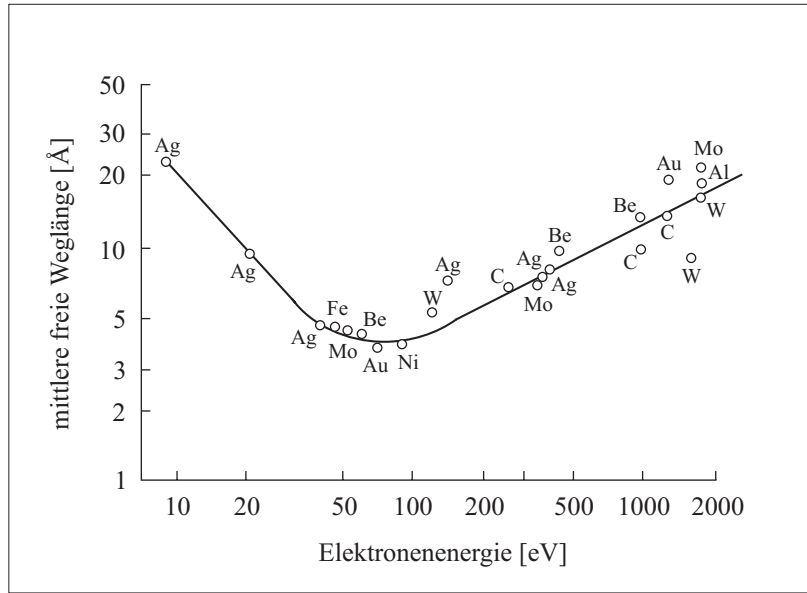


Abbildung 16: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in unterschiedlichen Materialien als Funktion der kinetischen Energie [19].

für die Spektroskopie verloren ist [25]. Selbst bei niedrigeren oder höheren kinetischen Energien bis 2000 eV wird ein Wert von 30 Å nicht überschritten. Im Photoelektronenspektrum sind demnach nur Elektronen sichtbar, die aus oberflächennahen Bereichen der Probe stammen, worauf die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission beruht. Die restlichen Elektronen werden stark gestreut und erleiden Energieverluste. Sie können den Festkörper zwar verlassen, tragen allerdings keinerlei Informationen über den Anfangszustand und treten im Spektrum als Untergrund oder Sekundärelektronen in Erscheinung. Die Bestrahlung mit Licht läßt sich als kleine Störung betrachten und ist mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung beschreibbar. Diese Störung, charakterisiert durch das Photonenfeld, wird als ebene Welle mittels Vektorpotential \vec{A} und der Amplitude \vec{A}_0 eingeführt

$$\vec{A}(x; t) = \vec{A}_0 \exp(-i\omega t + iq\vec{r}) \quad (10)$$

Die Intensität einer Photoemissionsbande hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit zwi-

schen dem Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$ mit der Energie E_i und dem Endzustand $|\Psi_f\rangle$ mit der Energie E_f ab. Nach der Absorption des Photons ergibt sich für die Energie des Endzustandes

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (11)$$

und die Übergangswahrscheinlichkeit kann durch Fermis Goldene Regel wie folgt beschrieben werden

$$\frac{dW}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (12)$$

H bezeichnet den Störoperator

$$H = \frac{e}{m} \vec{A}(x; t) \vec{p} \quad (13)$$

und \vec{p} ist der Impulsoperator

$$\vec{p} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \vec{\nabla} \quad (14)$$

Die räumliche Ausdehnung des Orbitals des emittierten Photoelektrons ist vergleichsweise gering gegenüber der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts, so daß das elektromagnetische Feld am Ort des Orbitals als konstant angesehen werden kann. Unter Verwendung dieser sogenannten Dipolnäherung vereinfacht sich Gleichung (12) zu

$$\frac{dW}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m} \right)^2 |\langle \Psi_f | \vec{A}_0 \vec{p} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (15)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Elektronenprozeß wird folglich größtenteils durch das Matrixelement $|\langle \Psi_f | \vec{A}_0 \vec{p} | \Psi_i \rangle|$ bestimmt.

Durch die Absorption eines Photons kann das Elektron, vorausgesetzt seine Energie reicht aus, in einen im Grundzustand unbesetzten Zustand angeregt werden. Vermittels der Annahme, daß der Endzustand des Übergangs mit einem freien Elektronenendzustand angenähert werden kann, ist es möglich, mit Hilfe der Energie, die direkt aus den Messungen zugänglich ist, den Impuls des freien Elektrons vollständig zu bestimmen.

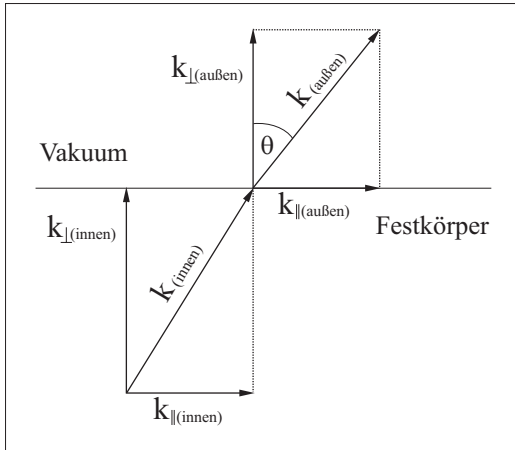


Abbildung 17: Die Änderung des Wellenvektors beim Austritt des Elektrons aus dem Festkörper ins Vakuum.

Der Impuls der Photoelektronen wird, wie in Abbildung (17) gezeigt, in zwei Komponenten aufgeteilt, eine Komponente parallel und eine Komponente senkrecht zur Probenoberfläche.

$$\vec{k} = \vec{k}_{||} + \vec{k}_{\perp} \quad (16)$$

Das Photoelektron befindet sich im Endzustand nicht direkt im Vakuumniveau, sondern unterliegt noch den Einflüssen des Kristalls. Es hält sich somit in einem inneren Potential V_i relativ zum Vakuumniveau E_{Vak} auf, und der Endbandverlauf hat dann die folgende Form

$$E_{kin} = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V_i = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e} + V_i \quad (17)$$

Es handelt sich hierbei um eine sogenannte freie Elektronenparabel, deren Scheitelpunktslage durch die Komponente V_i bestimmt wird. Die Annahme einer freien Elektronenparabel ist jedoch nur eine Näherung und wird eingesetzt, da sie eine einfache Bestimmung der Bandstruktur erlaubt. Im allgemeinen ermöglicht die Annahme über den Verlauf eines Endbandes die Anfangsbandstruktur in größeren Bereichen der Brillouinzone zu bestimmen, wenn während des Experiments die Photonenenergie variiert wird. Durch die Annahme einer freien Elektronenparabel als Endband ist es zwar möglich, die Bindungsenergien der Anfangsbänder richtig zu bestimmen, allerdings führt eine eventuell fehlerhafte Annahme des Endbandes zu einer falschen Bestimmung des k-Wertes. Es ist demnach möglich,

den charakteristischen Verlauf des Bandes korrekt wiederzugeben, aber im Vergleich zu berechneten Bändern können größere Abweichungen in den k -Werten auftreten. Eine einfache Korrektur ist möglich, wenn der Parabelfußpunkt des entsprechenden Bandes aus Rechnungen entnommen wird, um so einen Wert für das innere Potential V_i zu bestimmen.

Wie aus Abbildung (17) ersichtlich, ändert sich die parallele Impulskomponente $\vec{k}_{||}$ und wegen $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ auch die parallele Komponente des Wellenvektors beim Austritt des Elektrons aus dem Festkörper nicht.

$$\vec{k}_{||(\text{innen})} = \vec{k}_{||(\text{aus})} = \vec{k}_{||} \quad (18)$$

Bei der Bestimmung dreidimensionaler Bandstrukturen erweist sich eine Angabe der senkrechten Impulskomponente \vec{k}_{\perp} als schwierig. Lediglich bei zweidimensionalen Bandstrukturen treten diese Schwierigkeiten nicht auf, denn Zustände, die nur an der Oberfläche existieren, die sogenannten Oberflächenzustände, zeigen ausschließlich eine Dispersion mit $\vec{k}_{||}$ und ihre Energie ist unabhängig von der Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche. Daher läßt sich der Betrag der parallelen Impulskomponente $\vec{k}_{||}$ direkt aus der kinetischen Energie bestimmen

$$|\vec{k}_{||}| = |\vec{k}| \sin(\theta) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_{kin}} \sin(\theta) \quad (19)$$

θ gibt den Emissionswinkel des Elektrons relativ zur Oberflächennormalen an. Die senkrechte Impulskomponente ergibt sich dann zu

$$|\vec{k}_{\perp(\text{innen})}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e (E_{kin} \cos^2(\theta) + V_i)} \quad (20)$$

4.4.1 Normalemission

Wird in normaler Emissionsrichtung gemessen, so hat der polare Winkel φ zwischen Probe und Analysator den Wert Null (Abbildung (18)).

Der Beitrag des Parallelimpulses $\vec{k}_{||}$ zum Gesamtimpuls des Elektrons ist laut Gleichung (19) null und nur die Werte der senkrechten Impulskomponente \vec{k}_{\perp} tragen zur gemessenen

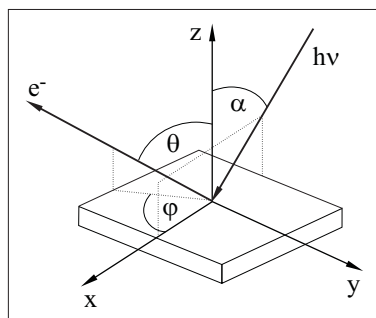


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Meßanordnung bei einer photoelektronenspektroskopischen Messung (φ ist der polare und θ der azimutale Winkel zwischen der Probennormalen und der Richtung der Elektronenemission, α ist der Photoneinfallswinkel).

nen Intensität bei. Für Elektronen, die in Richtung der Oberflächennormalen emittiert werden, also im allgemeinen entlang einer Symmetrierichtung, ist die Normalkomponente des Elektronenimpulses entlang der entsprechenden Achse der Brillouinzone orientiert und der elektronische Übergang findet an einem Punkt dieser Achse statt. Zur Bestimmung der dreidimensionalen Bandstruktur eines Festkörpers ist es nötig, Informationen über die senkrechte Impulskomponente des direkten Übergangs im Festkörper wiederzugewinnen. Die winkelaufgelöste Photoemission unter Anregung mit Synchrotronstrahlung erlaubt es, direkt die Dispersion sowohl der besetzten als auch der unbesetzten elektronischen Zustände eines Festkörpers zu vermessen. Durch die Variation der Photonenenergie ist es möglich, Punkte im reziproken Raum auszuwählen, an denen gezielt Photoelektronen angeregt werden.

4.4.2 Nichtnormale Emission

Die Bestimmung von Punkten der Brillouinzone, die nicht mit der Richtung der Oberflächennormalen zusammenfallen, erlaubt die Messung in nichtnormaler Emission. Eine wesentliche Voraussetzung ist die bereits diskutierte Tatsache, daß die Parallelkomponente des Elektronenimpulses beim Austritt aus dem Kristall erhalten bleibt. Es ist möglich, den Winkel der Emission genau so zu wählen, daß der gemessene Übergang an der gesuchten Parallelkomponente liegt. Hält man die Richtung des Azimuts fest, so bewegt man sich in einer ausgesuchten Ebene der Brillouinzone, die senkrecht auf der Oberfläche steht. Durch

Einsetzen des Winkels und des gemessenen Energiewerts in die Gleichung (19) beziehungsweise (20) erhält man näherungsweise sowohl die parallele Impulskomponente \vec{k}_{\parallel} als auch die senkrechte Komponente \vec{k}_{\perp} .

4.5 Schwingungsspektroskopie

Ein Molekül entsteht durch die Bildung von Bindungen zwischen Atomen und kann als schwingungsfähiges System gekoppelter Massen interpretiert werden. Im Rahmen der klassischen Mechanik kann die Bewegungsgleichung für die Auslenkung der Atome aus der Ruhelage aufgestellt werden, und die Lösungen ergeben Frequenzen, mit denen die Massen um die Gleichgewichtslage schwingen. Die Auslenkungen der Atome erfolgen bei einer gegebenen Frequenz und stellen zusammengenommen eine Eigenschwingung des Systems dar, die auch als Normal- oder Fundamentalmode bezeichnet wird [26]. Die Anzahl und Form dieser Moden und deren Frequenzen sind für ein bestimmtes Molekül charakteristisch und erlauben dessen Identifizierung. Werden Moleküle auf einer Oberfläche adsorbiert, so ist es oftmals möglich, an Hand der Schwingungsspektren Aussagen darüber zu treffen, ob das Molekül bei der Adsorption dissoziiert, physisorbiert oder chemisorbiert. Bei einer starken Chemisorption des Moleküls wird durch die Bindung zum Substrat die elektronische Struktur des Moleküls derart verändert, daß die Auswirkungen auf die Schwingungsfrequenzen deutlich werden. Bei einer Physisorption hingegen ist die Bindung zum Substrat schwach, und das Schwingungsspektrum des adsorbierten Moleküls entspricht nahezu dem Spektrum des freien, nicht adsorbierten Moleküls.

4.5.1 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Ein durch Kathodenemission erzeugter, niederenergetischer Elektronenstrahl mit einer möglichst monochromatischen Energieverteilung wird unter definiertem Einfallswinkel α

auf die Probe gerichtet. Die Primärenergien der eingestrahnten Elektronen für die Anregung von Schwingungsquanten liegen üblicherweise bei einigen Elektronenvolt [18]. Für die Streuung von Elektronen an Festkörperoberflächen gelten die beiden fundamentalen Erhaltungssätze. Das sind zum einen der Energieerhaltungssatz

$$E_{aus} = E_{ein} - \hbar\omega \quad (21)$$

(E_{aus} ist die Energie des gestreuten Elektrons, E_{ein} die Primärenergie des einfallenden Elektrons und $\hbar\omega$ die Energie der angeregten Schwingung) und zum anderen der Impulserhaltungssatz

$$Q_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel}^{ein} - \vec{k}_{\parallel}^{aus} - \vec{G}_{\parallel} \quad (22)$$

(Q_{\parallel} ist die Parallelkomponente des Wellenvektorübertrags, $\vec{k}_{\parallel}^{ein}$ die Parallelkomponente des Wellenvektors des einfallenden Elektrons, $\vec{k}_{\parallel}^{aus}$ die Komponente des gestreuten Elektrons und \vec{G}_{\parallel} ein reziproker Gittervektor). Sind der Einfall- und der Ausfallwinkel des Elektrons gleich, mit anderen Worten, wird in spekulärer Geometrie gemessen, so ist die Parallelkomponente des übertragenen Impulses Q_{\parallel} annähernd gleich Null. Ein Teil der Elektronen wird elastisch gestreut, wogegen die verbleibenden Elektronen beim Auftreffen auf die Oberfläche infolge von inelastischen Streuprozessen charakteristische Energieverluste erleiden. Werden die durch die Elektronen angeregten elektronischen Übergänge betrachtet, dann spricht man von Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl. Electron Energy Loss Spectroscopy). Wird hingegen die Auflösung derart verbessert, daß die angeregten Schwingungen in den Mittelpunkt des Interesses rücken, so bezeichnet man dieses als hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS, engl. High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy). Elektronen können aber auch Energie durch die Vernichtung von Schwingungsquanten aufnehmen, da sich einige Moleküle in vibronisch angeregten Zuständen befinden. Die Mechanismen, die zu einem Energieübertrag führen, werden in einen langreichweitigen und einen kurzreichweitigen Anteil unterteilt [27].

4.5.1.1 Langreichweitige Wechselwirkung: Dipolstreuung

Der Mechanismus der Dipolstreuung, mit dessen Hilfe sich elektronische Valenzband- sowie Phononen- und Plasmonenanregungen erklären lassen, resultiert aus der Wechselwirkung des elektrischen Feldes des Elektrons mit dem langreichweitigen Dipolfeld der Probenoberfläche [27, 28]. Nähert sich das Elektron einer metallischen Festkörperoberfläche, so entsteht im Festkörper eine Bildladung, und das von Elektron und Bildladung erzeugte elektrische Feld steht senkrecht zur Oberfläche. In gleicher Weise induziert ein auf dem Substrat adsorbiertes Molekül, das ein Dipolmoment $\vec{\mu}_0$ besitzt, einen scheinbaren Dipol auf der Oberfläche mit dem Dipolmoment $\vec{\mu}_1$. Die vektorielle Addition beider Dipole ergibt einen senkrecht zur Oberfläche stehenden Dipol $\vec{\mu}_{res}$ (Abbildung (19)).

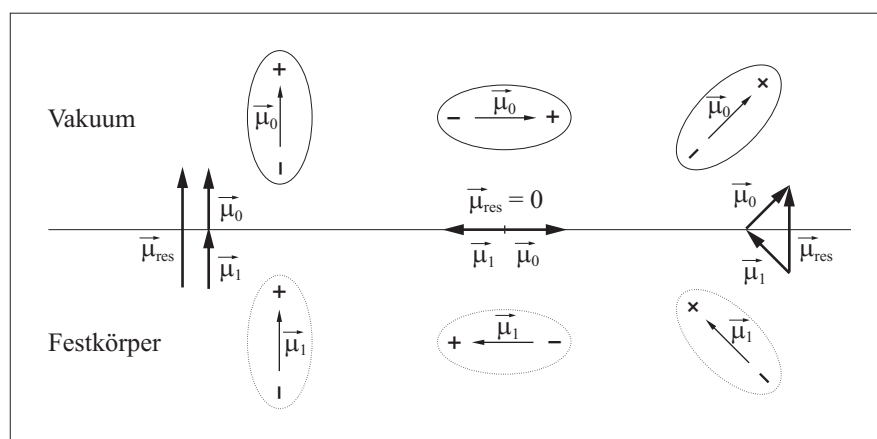


Abbildung 19: Dipol und Bilddipol am Beispiel eines ideal leitenden Festkörpers [29].

Der Streuquerschnitt der Dipolanregung ist im Rahmen der dielektrischen Theorie unter Verwendung der festkörperspezifischen, dielektrischen Funktion ε klassisch beschreibbar [30].

$$\varepsilon(k, \omega) = \varepsilon_1(k, \omega) + i \cdot \varepsilon_2(k, \omega) \quad (23)$$

Der Realteil dieser dielektrischen Funktion beschreibt die Reflexion respektive die Trans-

mission eines durch Materie tretenden elektromagnetischen Feldes, während der Imaginärteil die Absorptionsvorgänge wiedergibt. Bei der langreichweitigen Dipolanregung wechselwirkt das Coulombfeld des einfallenden Elektrons mit den Elektronen der Probe, und es entsteht ein zeit- und ortsabhängiges Polarisationsfeld, das formal durch Fourier-Analyse in ebene Wellen zerlegbar ist. Diese ebenen Wellen werden im Festkörper proportional zu ε_2 gedämpft. Im Falle der Reflexion an einer Oberfläche wird das elektrische Feld innerhalb des Festkörpers durch das Polarisationsfeld um einen Faktor $1/(\varepsilon + 1)$ gedämpft. Für den Energieverlust des gestreuten Elektrons ergibt sich dann [30]:

$$W(k, \omega) \propto \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon + 1|^2} = -Im \left(\frac{1}{\varepsilon + 1} \right) = \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 1)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (24)$$

Der Ausdruck $-Im(1/(\varepsilon + 1))$ wird als Oberflächenverlustfunktion bezeichnet und beschreibt die Struktur eines Elektronenenergieverlustspektrums. Diese Oberflächenverlustfunktion ist maximal, wenn ε_2 groß ist oder ε_1 gleich -1 ist. Das zeitlich veränderliche elektrische Feld des sich nähernden Elektrons kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden [18]

$$\vec{E}(t) = \int \vec{E}(\omega) \cdot e^{-i\omega t} d\omega \quad (25)$$

Der elektrische Feldvektor \vec{E} steht senkrecht zur Oberfläche und sein Betrag $|\vec{E}_{Obfl}|$ an der Oberfläche wird durch den Abstand r zwischen Oberfläche und Elektron bestimmt

$$|\vec{E}_{Obfl}| = \frac{e}{2\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (26)$$

Die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld, hervorgerufen durch das Elektron, und einem adsorbierten Molekül, läßt sich durch den Störoperator H beschreiben

$$H = \vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (27)$$

Hierbei bezeichnet $\vec{\mu}$ den Dipolmomentoperator des adsorbierten Moleküls. Da das elektrische Feld \vec{E} , wie bereits erwähnt, senkrecht zur Oberfläche steht, sind lediglich solche

Übergänge erlaubt, deren Dipolmoment eine zur Oberfläche senkrechte Komponente besitzen, denn nur dann verschwindet das obige Skalarprodukt nicht. Da das Coulombfeld sehr langreichweitig ist, erfolgt die Wechselwirkung bei der Dipolanregung bereits in einem Abstand von etwa 60 \AA vor der Probenoberfläche [27]. Der Wellenvektorübertrag Q_{\parallel} ist nur sehr gering, so daß man von einer Vorwärtsstreuung spricht. Dipolgestreute Elektronen sind nur um den Spiegelreflex herum zu beobachten, und der Wirkungsquerschnitt σ für die vibronische Anregung eines adsorbierten Moleküls errechnet sich dann folgendermaßen [18, 31]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{me}{\pi\epsilon_0\hbar^2} \right)^2 \mu^2 \cdot \left| \frac{k^{aus}}{k^{ein}} \right|^2 \frac{1}{\cos\alpha} \cdot \frac{|k_{\parallel}^{ein} - k_{\parallel}^{aus}|^2}{|k^{ein} - k^{aus}|^4} \quad (28)$$

Die Bedeutung der Variablen kann man der Abbildung (20) entnehmen.

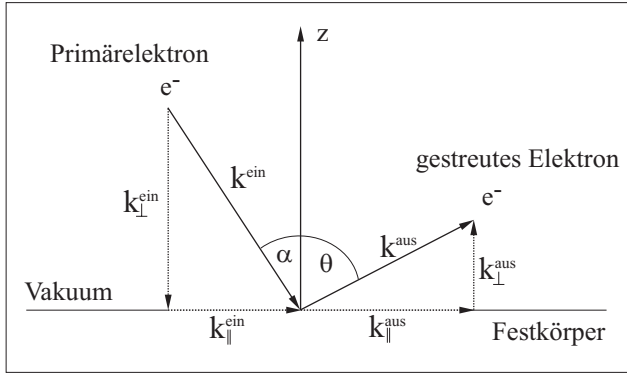


Abbildung 20: Änderung des Wellenvektors während des inelastischen Streuprozesses.

Eine Dipolanregung ist nur dann möglich, wenn das Übergangsdipolmatrixelement

$$\mu_M = \langle \Psi_f | \mu_{\perp} | \Psi_i \rangle \quad (29)$$

von Null verschieden ist, das bedeutet: μ_M muß totalsymmetrisch bezüglich aller Symmetrioperationen der Punktgruppe des Systems sein. Für die an der Oberfläche in Frage kommenden Punktgruppen gehört der zur Oberfläche senkrecht stehende Dipoloperator μ_{\perp} der totalsymmetrischen Darstellung an. Bei nicht zu hohen Temperaturen entspricht der Anfangszustand Ψ_i (Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands) dem totalsymmetrischen Schwingungsgrundzustand, und das Matrixelement μ_M kann demzufolge nur

dann totalsymmetrisch sein, wenn auch die Wellenfunktion des angeregten Zustands Ψ_f (Endzustand) die totalsymmetrische Darstellung enthält.

4.5.1.2 Kurzreichweitige Wechselwirkung: Stoßstreuung

Die Streuung von Elektronen auf Grund kurzreichweitiger, auf atomare Dimensionen (etwa 1 Å) begrenzter Wechselwirkungen wird Stoßstreuung genannt [27]. Das Elektron nähert sich einem Bereich, in dem sowohl die Elektron-Elektron- als auch die Elektron-Kernpotential-Wechselwirkung dominierend wird [32]. Die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen wird von der Streuamplitude bestimmt, die ihrerseits eine Funktion der Elektronenkonfiguration und der Kernposition ist [27]. Da das Streupotential empfindlich von der lokalen Geometrie der Moleküle abhängig ist, können Elektronen gegenüber der Dipolstreuung in einem größeren Winkelbereich gestreut werden [32]. Der Streuquerschnitt für die Anregung einer Schwingung kann bei bestimmten Elektronenenergien Resonanzen aufweisen, da das Elektron für kurze Zeit (10^{-15} bis 10^{-10} s) in einem gebundenen respektive quasigebundenen Zustand eingefangen und dadurch die Wahrscheinlichkeit für die Anregung einer Schwingung erhöht wird [27, 32]. Dieser Effekt wird als negative Ionenresonanz bezeichnet, da bei diesem Einfang kurzzeitig ein negativ geladenes Ion erzeugt wird [18]. Die Winkelverteilung der Elektronen nach Verlassen eines (quasi-)gebundenen Zustandes ist abhängig von der Symmetrie dieses Zustandes. Obgleich auch für die Stoßstreuung Auswahlregeln existieren, gelten die strengen Regeln der Dipolstreuung bei der Stoßstreuung nicht, so daß beispielsweise auch Schwingungen mit einem verschwindenden dynamischen Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche beobachtet werden können. Bedeutsam ist die Stoßstreuung unter anderem bei der Anregung optisch verbotener d-d-Übergänge in Übergangsmetalloxiden.

Die Messung der Winkelverteilung der gestreuten Elektronen erlaubt eine Unterscheidung des vorherrschenden Anregungsmechanismus einer Schwingung. Fällt die Intensität eines Verlustes für von der spekularen Richtung abweichende Winkel stark ab, so erfolgt die Anregung über Dipol-Wechselwirkungen. Stoßstreuanregungen bedingen eine breite Winkelverteilung der Intensität von inelastisch gestreuten Elektronen. Sind beispielsweise die Anregungsmechanismen für unterschiedliche Schwingungen eines Moleküls bekannt, so ist es möglich, Rückschlüsse auf die Adsorptionsgeometrie zu ziehen.