

## 5. Weitere Untersuchungsmethoden

In der Oberflächenanalytik werden heutzutage viele verschiedene Analysemethoden verwendet, und besonders im Ultrahochvakuum (UHV) kommen Methoden zum Einsatz, die die strukturelle, elektronische und stoffliche Zusammensetzung der zu untersuchenden Systeme erfassen. Daneben können auch zeitabhängige Effekte untersucht werden. Physikalische Prinzipien vieler dieser Methoden sind die Wechselwirkungen von Photonen, Elektronen, Ionen und Neutralteilchen, thermischer Energie sowie elektrischen und magnetischen Feldern mit der Probe. Neben spektroskopischen kommen auch abbildende Methoden zum Einsatz, die sich gegenseitig ergänzen. Einzelheiten über die verschiedenen und z. T. in dieser Arbeit angewandten Methoden können in mehreren Veröffentlichungen nachgelesen werden. Auf diese soll hier verwiesen werden, wenn Details interessieren [Chr91/b, ErK85/b, BHK79/b].

In der vorliegenden Arbeit kam als abbildende Methode die Beugung langsamer Elektronen zum Einsatz, mit der die morphologischen Besonderheiten der verschiedenen Adsorbatsysteme untersucht wurden. Auch die Augerelektronen- und Photoelektronenspektroskopie sowie die Messung der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit dienten diesem Zweck. Zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Eigenschaften und Vorgänge wurden vor allem Thermodesorptionsmessungen durchgeführt, s. Kap. 4.

### 5.1. Beugung langsamer Elektronen

Die Beugung langsamer (niederenergetischer) Elektronen (*low energy electron diffraction*, **LEED**) dient zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von periodischen Anordnungen der Atome an der Oberfläche.

#### 5.1.1. Physikalische Grundlagen

Elektronen mit einer kinetischen Energie von 10 eV bis 500 eV haben nach der de Broglie-Beziehung

$$\lambda_{el} = \frac{h}{m_{el} |\vec{v}_{el}|} \quad (\text{A77})$$

(mit  $h$  ... Plancksches Wirkungsquantum,  $m_{el}$  ... Elektronenmasse und  $|\vec{v}_{el}|$  ... Geschwindigkeit des Elektrons) Wellenlängen in der Größenordnung von Atomabständen und können so auf Grund ihrer Welleneigenschaften an periodischen Oberflächen gebeugt werden. Bei der Beugung an einem entsprechenden Oberflächengitter kommt es in bestimmten Richtungen zur Ausbildung konstruktiver Interferenzen der an den Atomen gleichzeitig gestreuten Elektronenwellen, die auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden können. Die Eindringtiefen der Elektronen in den Festkörper sind in dem benutzten Energiebereich so gering (bis 4 Å), daß fast ausschließlich die obersten Atomlagen abgebildet werden.

Unter diesen Voraussetzungen entsprechen die Beugungsreflexe auf Grund des Impulserhalts zwischen einfallendem und gestreutem Strahl  $\|\vec{k}_0\| = \|\vec{k}_g\|$  in den Schnittpunkten einer Kugelfläche (**Ewald-Kugel**), s. **Abb. A 25**, mit einer Schar von parallelen Senkrechten auf der Oberfläche, entsprechend den Interferenzbedingungen, die durch die Laue-Gleichungen für das 2D-Gitter festgelegt werden:

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi b \quad (\text{A78})$$

$$\vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi k \quad (\text{A79})$$

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_g - \vec{k}_0 \quad (\text{A80})$$

( $\vec{a}_1, \vec{a}_2 \dots$  reale Gittervektoren,  $\Delta\vec{k}$  ... Streuvektor,  $h, k \dots$  Miller-Indizes) für den realen und

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad i, j = 1, 2; \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ für } i = j \\ 0 \text{ für } i \neq j \end{cases} \quad (\text{A81})$$

$$\vec{a}_i^* \perp \vec{a}_j \quad i \neq j = 1, 2 \quad (\text{A82})$$

$$\vec{a}_i^* = \frac{2\pi}{\vec{a}_j \sin\gamma} \quad i = 1, 2; \gamma^* = 180^\circ - \gamma \quad (\text{A83})$$

( $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^* \dots$  reziproke Gittervektoren) für den reziproken Raum. Das reziproke (und abgebildete) Gitter wird somit durch den folgenden Vektor gebildet.

$$\left(\Delta\vec{k}\right)_\parallel = \vec{g}_{hk} = h\vec{a}_1^* \cdot k\vec{a}_2^* \quad (\text{A84})$$

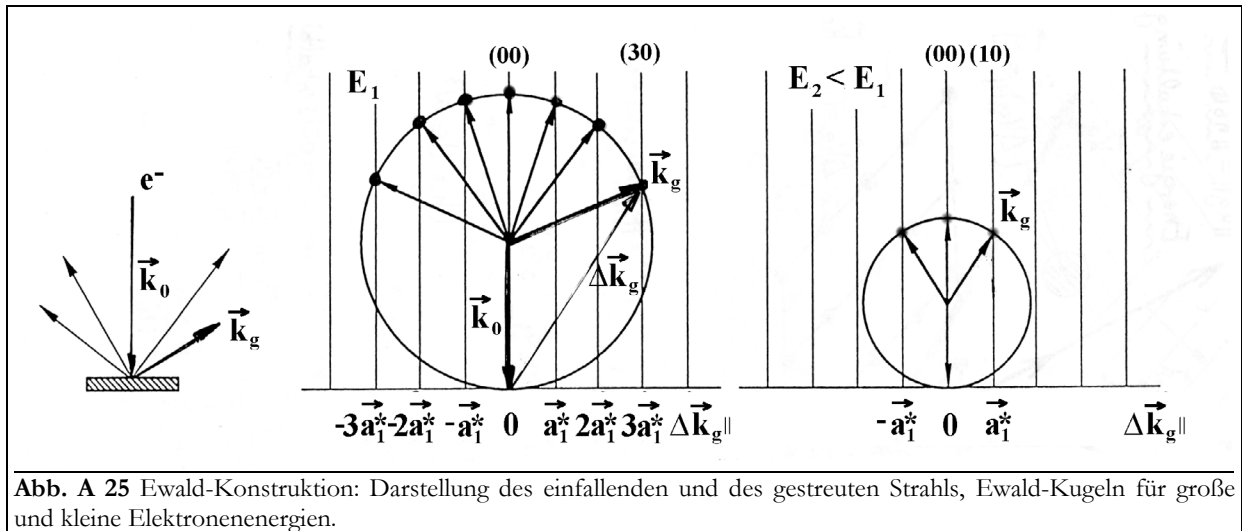


Abb. A 25 Ewald-Konstruktion: Darstellung des einfallenden und des gestreuten Strahls, Ewald-Kugeln für große und kleine Elektronenenergien.

Strukturen im reziproken Raum erscheinen daher um soviel größer, als sie im realen Raum kleiner sind (bzw. umgekehrt) und sich die Winkel nach (A83) verändern.

### 5.1.2. Entstehung von Überstrukturen

Ändert sich die Periodizität der Oberfläche (etwa durch Adsorption oder Rekonstruktion), ist dies im LEED-Bild erkennbar. Wenn bei der Adsorption dünner Schichten geordnete Strukturen auf der Oberfläche entstehen, unterscheidet sich die so gebildete Einheitszelle von der des Substrates, und man sieht dann im LEED-Bild Überstrukturen. Diese Überstrukturreflexe können nach der Nomenklatur von WOOD [Woo64/1] bezeichnet werden. Dabei wird das Verhältnis der Basisvektoren der Überstruktur  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  zu denen des Grundgitters  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  angegeben und, falls nötig, der Drehwinkel  $\gamma$  zwischen den beiden Elementarzellen:

$$\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \cdot R\gamma \quad (\text{A85})$$

Wenn es sich bei der Überstruktur um eine primitive Einheitsmasche handelt, kann dies durch ein vorangestelltes „p“ (*primitiv*) gekennzeichnet werden. Sollte zusätzlich noch der Schnittpunkt der Diagonalen der Elementarzelle besetzt sein, ist dies durch ein vorangestelltes „c“ (*centered*) zu

kennzeichnen. Können Überstrukturen so nicht beschrieben werden, muß man sich durch Angabe der „Transformationsmatrix“ bedienen.

Ein oft vorkommender Strukturtyp lautet  $(m \times n)$ , was bedeutet, daß die Elementarzelle der Überstruktur in der Richtung  $\vec{a}_1$  die  $m$ -fache und in  $\vec{a}_2$  die  $n$ -fache Ausdehnung der Elementarzelle der Substratstruktur besitzt.  $(m \times n)$ -Strukturen sind nicht mit Domänenstrukturen zu verwechseln. Übersteigt deren Ausdehnung die Kohärenzzone (die maximale Entfernung zwischen zwei Streuzentren, bei der die zugehörigen Streuwellen noch interferenzfähig sind), aber nicht den Strahldurchmesser des Elektronenstrahls, überlagern sich die Domänenreflexe unabhängig. Die Fläche des Elektronenstrahls beträgt dann etwa  $10^4 \text{ \AA}^2$  (bei ca. 100 eV Elektronenenergie). Scharfe LEED-Reflexe werden also durch Strukturen gebildet, die mindestens diese Ausdehnung haben. (LEED reagiert also kaum auf makroskopische Oberflächenstörungen.) Werden die Periodizitätsbereiche kleiner als die Kohärenzzone, tritt Reflexverbreiterung auf, die ein- oder auch zweidimensional sein kann. Dies kann bis zu einem Verschwinden der Reflexe zugunsten einer Aufhellung des Hintergrundes führen.

Unter Ausnutzung der kinematischen Näherung setzt sich die Intensität des austretenden LEED-Strahls aus einem Teil zusammen, der von der lokalen Symmetrie des Gitters abhängt und aus einem Teil, der durch die Fernordnung des Gitters bestimmt wird.

$$I(\vec{k}_g, \vec{k}_0) = \left| \sum_{j=1}^N f_j(\vec{k}_g, \vec{k}_0) \cdot e^{i \Delta \vec{k} \cdot \vec{p}_j} \right|^2 \cdot \prod_{j=1}^2 \frac{\sin^2(N \cdot \Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_j) / 2}{\sin^2(\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_j) / 2} \quad (\text{A86})$$

mit  $N$  ... Anzahl der Atome,  $f_j$  ... Streuquerschnitt,  $\vec{p}_j$  ... Gitterpunkt. Aus dem ersten Term (der Strukturamplitude) geht hervor, daß Art und Position der beugenden Teilchen in der Basis in die Intensitätsgleichung mit eingeht. Wenn verschiedene Streuer an der Oberfläche etwa gleiche Streuquerschnitte besitzen (ähnliche Atomformfaktoren  $f_j$ ), kann es zu einer fehlerhaften Deutung der LEED-Bilder kommen, indem einer bestimmten Atomsorte ein falscher Platz in der Basis zugeordnet wird. Dies kann insbesondere bei der Untersuchung von Oberflächenlegierungen problematisch sein.

### 5.1.3. (I,V)-Kurven

Durch eine Veränderung der Energie des Primärstrahls ist es möglich, mehr Information aus dem LEED-Experiment zu erhalten. Das Beugungsbild ändert sich bei dieser Variation in  $E$  zwar nicht in seiner Geometrie (Term 2 in Gl. (A86)), sondern nur in seiner Größe, vgl. **Abb. A 25**). Wird die Intensität der Reflexe als eine Funktion der Energie  $V$  des Primärstrahls aufgenommen, erhält man aber ein sogenanntes  $I(V)$ - oder einfach auch (I,V)-Spektrum. Diese Spektren sind in der Regel relativ schwer zu deuten; ihre Auswertung erfordert die Annahme von Gittergeometrien und die Durchführung von Elektronenstreurechnungen. Allerdings ist es nach CHRISTMANN [Chr77/1] möglich, durch Anwendung der kinematischen Näherung den Atomabstand der obersten Atomlagen zu bestimmen, indem man die energetischen Positionen der primären Bragg-Maxima mißt.

$$V = \frac{h^2 l^2}{8m e_0 \cos^2 \phi a_{\perp}^2} - V_{in} \quad (\text{A87})$$

mit  $V$  ... Energie des Elektronenstrahls;  $l$  ... Beugungsordnung;  $m$ ,  $e_0$ , ... Masse und Ladung des Elektrons;  $\phi$  ... Winkel zwischen Elektronenstrahl und der Oberflächennormale;  $a_{\perp}$  ... Lagenabstand;  $V_{in}$  ... Inneres Potential. Trägt man  $V$  über  $l^2$  auf, erhält man zumeist eine Gerade, aus deren Parametern sich  $a_{\perp}$  und  $V_{in}$  ergibt.

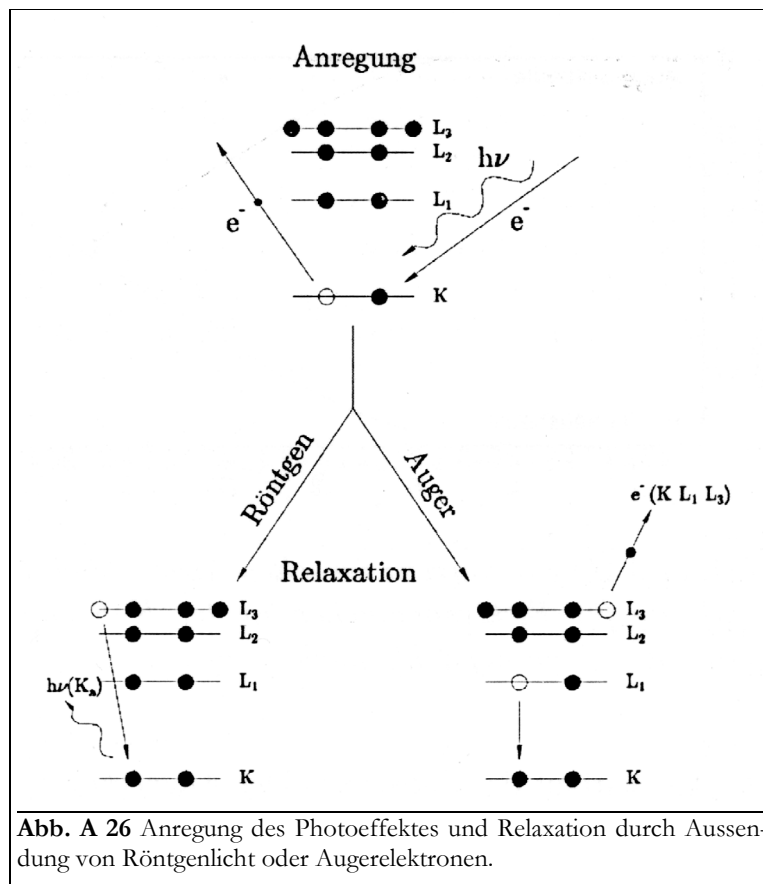
## 5.2. Photo- und Augerelektronenspektroskopie

Sowohl die Photo- als auch die Augerelektronenspektroskopie (**AES**) sind heute Standardmethoden zur Untersuchung von Oberflächenzusammensetzungen. Der Augereffekt wurde in den 20er Jahren von PIERRE AUGER bei Studien des Photoeffektes entdeckt und nach ihm benannt. Der Photoeffekt wurde durch SIEGBAHN in den 40er Jahren als Grundlage der *ESCA* (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) genutzt, die auf Grund der Anregung durch Röntgenlicht auch **XPS** (*x-ray absorption spectroscopy*) genannt wird. Beide Spektroskopiearten wurden stark weiterentwickelt und sind in der Literatur genau beschrieben [Chr91/b, ErK85/b, BHK79/b, TJW96/1, GDE85/b].

XPS und AES wurden hier verwandt, um die Dünnschichtmorphologien zu untersuchen, insbesondere als Funktion von Temperatur und Bedeckungsgrad. Mittels AES wurde die Probenreinheit überprüft.

### 5.2.1. Der Anregungsprozeß

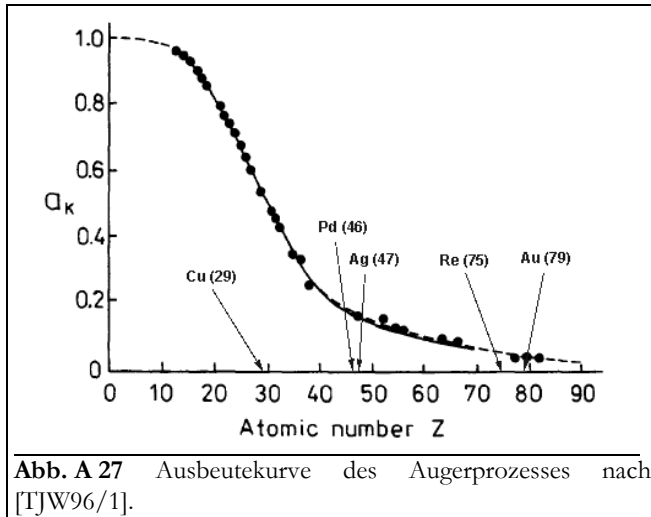
Durch das Bestrahlen einer Probe mit genügend energiereicher elektromagnetischer Strahlung (**Photoeffekt**) oder schnellen Elektronen (ca. 2 keV) werden aus den Atomhüllen Elektronen herausgeschlagen. Wird dabei mit UV-Licht gearbeitet, können Valenzelektronen spektroskopiert werden (UPS), bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht (bis 1,5 keV) auch die stärker gebundenen, Rumpfelektronen (XPS), etwa aus einem Niveau „W“. In jedem Fall entsteht ein positiv geladenes Primäriön.



Die Energie dieser Primärelektronen, in Abhängigkeit von der Bindungsenergie der Elektronen, bezogen auf das Fermi-Niveau beträgt

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi \qquad E_B \equiv E_W \qquad (A88)$$

Durch Subtraktion der kinetischen Energie der emittierten Elektronen  $E_{kin}$  und der Austrittsarbeit  $e\Phi$  (ein Mischterm, in den sowohl Eigenschaften der Probe als auch des Analysators eingehen) von der Energie der Anregungsstrahlung  $h\nu$  erhält man die Bindungsenergie  $E_B$  der emittierten Elektronen, bezogen auf das Fermi-Niveau. Die Auftragung der Intensität (Zählrate) der gemessenen Elektronen gegen die Bindungsenergie liefert das XP-Spektrum, vgl. **Abb. A 30**.



Das bei diesem Anregungsprozeß verbleibende Rumpfloch (**Abb. A 26**) wird nun durch ein Elektron aus einem höheren Niveau „X“ gefüllt. Die Energie, die dabei frei wird, kann in Form von Strahlung abgegeben werden (**Röntgeneffekt**), oder sie wird strahlungsfrei auf ein weiteres Elektron im Niveau „Y“ übertragen. Dieses „Auger-Elektron“ wird mit einer bestimmten kinetischen Energie emittiert, und es bleibt ein zweifach positiv geladenes Ion zurück (**Augerereffekt**). Die Wahrscheinlichkeit der Relaxation durch den Augereffekt wird mit steigender Kernladungszahl zugunsten des Röntgeneffektes immer kleiner, vgl. **Abb. A 27**. Deshalb können leichte

Atome in AE-Spektren besonders empfindlich nachgewiesen werden. Die kinetische Energie der gemessenen Elektronen ist unabhängig von der Energie der Anregungsstrahlung und für jedes Element charakteristisch.

$$E_{kin} = E_W - E_X - E_Y - e\Phi \equiv E_{WXY} \qquad (A89)$$

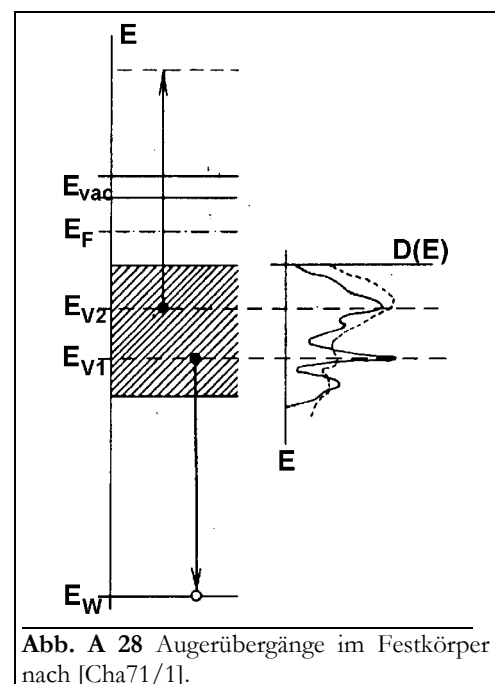
## 5.2.2. Physikalische Besonderheiten

### 5.2.2.1. Chemische Verschiebung

Genau betrachtet, entspricht die aus den XP-Spektren berechnete Bindungsenergie der Elektronen (im Gegensatz zur AES) nicht immer der für das isolierte Atom. Grund dafür ist nach einer einfachen Vorstellung die Wechselwirkung der als kugelförmig angenommenen Ladung des betreffenden Atoms mit der der Umgebung. Danach kommt es durch Zunahme der Elektronendichte am betrachteten Atom zu einer Verringerung der Bindungsenergie des Rumpfelektrons durch Coulomb-Repulsion. Die dabei auftretende Energiedifferenz wird chemische Verschiebung genannt und liegt in Bereichen von einigen meV bis zu wenigen eV.

### 5.2.2.2. Festkörper-AES

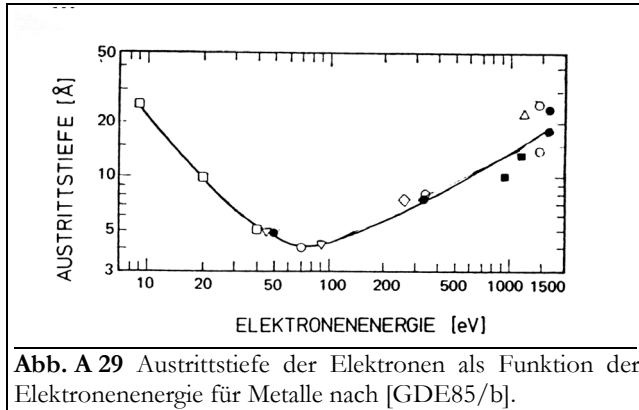
Werden Festkörper, in denen Valenzbänder („ $V_1$ ,  $V_2$ “) ausgebildet sind, mittels AES spektroskopiert, kann das Augerelektron auch aus einem solchen Band stammen. In diesem Fall muß die Bandstruktur des



Festkörpers berücksichtigt werden, die eine charakteristische Elektronenverteilung besitzen kann, vgl. **Abb. A 28**. Weiterhin sind die Augerlinien des Festkörpers zumeist breiter und haben Ausläufer zu geringeren Energien [GDE85/b]. Die Energiebilanz für den Augerprozeß lautet nun:

$$E_{kin} = E_W - E_{V1} - E_{V2} - e\Phi \equiv E_{WVV} \quad (\text{A90})$$

### 5.2.2.3. Informationstiefe

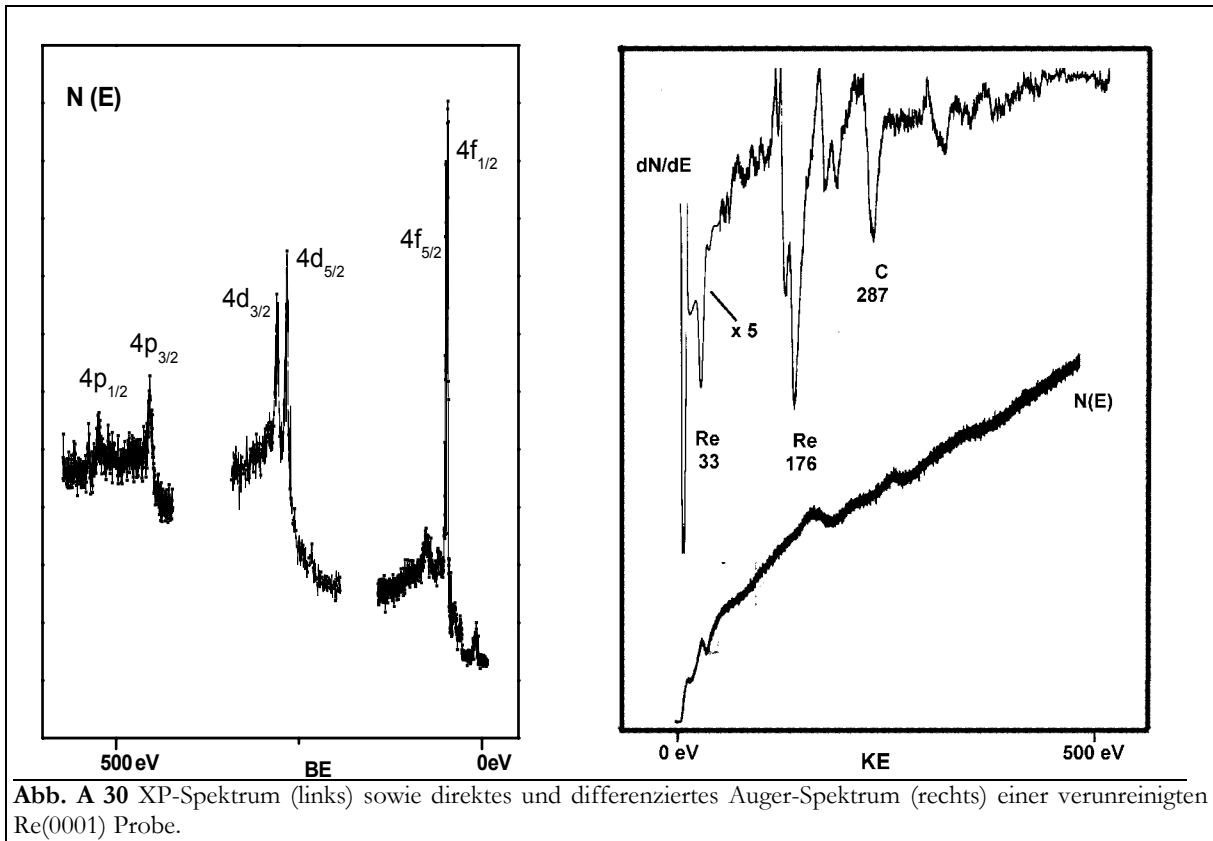


**Abb. A 29** Austrittstiefe der Elektronen als Funktion der Elektronenenergie für Metalle nach [GDE85/b].

Da zum eigentlichen Auger-Signal nur die Elektronen beitragen, die keine Energie durch Stoß mit den Festkörperatomen verloren haben, ist für die Informationstiefe der AES die mittlere freie Weglänge (*inelastic mean free path*, **IMFP**) entscheidend. Die Informationstiefe der AES hängt stark von der Elektronenenergie ab und liegt für Metalle etwa zwischen 5 Å und 20 Å, mit dem Minimum bei etwa 75 eV, vgl. **Abb. A 29** [GDE85/b]. Auf Grund dessen eignet sich die AES besonders gut zur Untersuchung von Oberflächen (-zusammensetzungen). Verunreinigungen lassen sich bis zu Konzentrationen < 1% nachweisen. Aber auch über die Morphologie und Zusammensetzung epitaktischer Filme liefert die AES wertvolle Aussagen.

Da XP-Elektronen gewöhnlich eine höhere Energie besitzen, ist die Informationstiefe entsprechend **Abb. A 29** höher. Man spektroskopiert infolgedessen in der Regel dickere Schichten.

### 5.2.2.4. Struktur der Spektren



**Abb. A 30** XP-Spektrum (links) sowie direktes und differenziertes Auger-Spektrum (rechts) einer verunreinigten Re(0001) Probe.

Die Form der erhaltenen **XP-Spektren** wird schon aus den Abbildungen in Kap. 5.2.1 deutlich. In Abhängigkeit von der Bindungsstärke erhält man teilweise aufgespaltete Peaks der Elektronen der verschiedenen Bindungsniveaus, skaliert auf den Wert der eingestrahlenen Energie. Oftmals wird dieser Wert auch schon apparativ abgezogen, so daß man direkt eine Abbildung der Form  $N = f(BE)$  erhält ( $BE$  ... Bindungsenergie).

Der Untergrund steigt von Peak zu Peak mit der Bindungsenergie stufenweise an, was auf Mehrfachstreuungen von Photoelektronen höher liegender Niveaus zurückzuführen ist.

Da die kinetische Energie der **Augerelektronen** unabhängig von der Art und Energie der anregenden Strahlung ist, kann diese direkt als bestimmende Größe gemessen werden und man erhält Spektren der Form  $N = f(KE)$  ( $KE$  ... kinetische Energie). Auf dem Untergrund mehrfach unelastisch gestreuter Elektronen findet man die Beiträge der Augerelektronen mit relativ geringer Intensität. Ein solches Spektrum wird auch „**direktes Spektrum**“ genannt, s. **Abb. A 30**.

Um die Aussagekraft eines solchen Spektrums zu erhöhen, wird dieses rechnerisch oder elektronisch (nach vorangegangener Amplitudenmodulation und -demodulation mittels *lock-in*-Technik) nach der Energie differenziert, und man erhält so „differenzierte Spektren“ der Form  $dN/dKE = f(KE)$ , in denen auch sehr kleine Strukturen sehr viel deutlicher abgebildet werden.

### 5.2.3. Auswertung der Elektronenspektren

Wie auch bei anderen Verfahren im Bereich der Mikroanalyse werden bei der quantitativen AES und XPS nicht absolute Intensitäten, sondern nur Intensitätsverhältnisse gemessen. Die Intensität eines Signals selbst kann auf zwei unterschiedliche Arten bestimmt werden.

In **XP-Spektren** wird zumeist der Flächeninhalt des betrachteten Peaks als dessen Intensität bezeichnet. Zur Bestimmung des Flächeninhalts muß vor der Integration der Untergrund des Spektrums subtrahiert werden. Dazu gibt es eine Reihe von Näherungen (z. B. nach SHIRLEY [Shi72/1] oder TOUGAARD [CCP00/1]). Es kann sinnvoll sein, zuvor sich eventuell überlagernde Zustände zu entfalten [CCP00/1].

Bei der **AES**, wo zumeist das differenzierte Spektrum zur Auswertung herangezogen wird, ist der Abstand zwischen dem niederenergetischen Maximum und dem höherenergetischen Minimum das entscheidende Maß. Mit Annahme einer Gaußverteilung der Elektronen des Auger-Peaks gleicht dieser Wert bis auf einen konstanten Faktor dem Integral dieses Peaks. Auch bei asymmetrischer Intensitätsverteilung (etwa durch Überlagerung zweier Peaks des gleichen Elementes) muß nur noch die energetische Lage des Zustandes berücksichtigt werden [GDE85/b]. Wie bei den XPS, ist es auch bei AE-Spektren möglich, die Peakfläche als Maß der Intensität heranzuziehen, nachdem der Untergrund berücksichtigt wurde. Dieser ist eine sich nur langsam mit der Energie ändernde Größe und kann im differenzierten Spektrum vernachlässigt und im direkten Spektrum als linear approximiert werden.

Die Abhängigkeit der Spektrenintensität von der Menge der gemessenen Atomsorte kann einen gewissen Aufschluß über die Filmzusammensetzung und -morphologie geben. Wird nämlich ein Adsorbat auf eine Substratoberfläche aufgetragen, so wird das Signal des Substrates durch die Streuung der Substratelektronen an den Adsorbatatomen abgeschwächt, während die Signalintensität des Adsorbates zunimmt. Ab einer bestimmten Schichtdicke jedoch wird auch das Adsorbatsignal durch Adatome geschwächt, so daß es zu einer Sättigung der Adsorbatintensität kommt (sofern nicht durch Legierungsbildung eine Durchmischung von Adsorbat- und Substratatom eintritt).

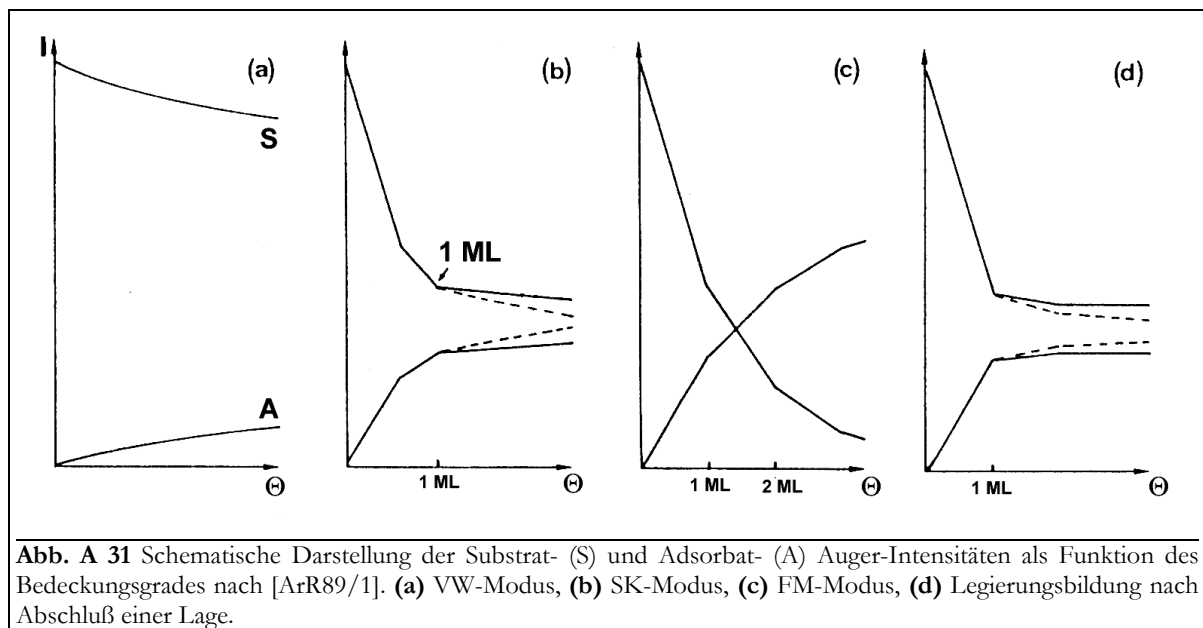
Außerdem kann sich die Filmmorphologie mit steigender Temperatur ändern. Offenbar ist es so, daß sehr tiefe Einschnitte im Film die Elektronenausbeute besonders reduzieren, was sich in der Reduzierung der relativen Oberfläche  $A_{rel}$  widerspiegelt [BFG84/1]:

$$A_{rel}^2 = 1 + (2H/B)^2 \tag{A91}$$

( $H, B \dots$  Höhe und Breite einer konischen Erhebung) Mit  $H = 0$  wird  $A_{rel}$  gleich der Substratoberfläche). Mit einem Wert von  $R = 3$  kommt es also bereits zu einer Halbierung der Elektro-nenausbeute.

Zwei weitere Effekte spielen noch eine Rolle. Zum einen können die ausgetretenen Elektro-nen durch Oberflächenunebenheiten abgeschattet werden, insbesondere für Schichtdicken bis  $100 \text{ \AA}$ . Dieser Effekt sollte sich besonders auf die Substratelektronen auswirken. Zum anderen werden bei dickeren Schichten durch die evtl. nicht mehr zu Substratoberfläche parallele Adsorbatoberfläche mehr Elektronen emittiert. Eine Sättigung tritt bei etwa  $1000 \text{ \AA}$  ein [BFG84/1]. Zusätzlich erhöht sich natürlich auch mit einer Aufrauung des Filmes dessen absolute Oberfläche, was bei großen Oberflächen-*clustern* (deren mittlerer Radius größer als die Austrittstiefe ist) eine Rolle spielt.

Eine schematische Auftragung der Intensitätsverläufe als Funktion des Bedeckungsgrades ist in **Abb. A 31** gegeben. Bei einer solchen Auftragung ist zu beachten, daß naturgemäß für kleine Bedeckungsgrade das Substrat- und für größere Bedeckungen das Adsorbatsignal aussagefähiger ist, da hier die größeren Konzentrationen vorliegen, was zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Adsorbatpeaks hoher Energie (die wenig durch das Adsorbat geschwächt werden) und Substratpeaks geringer Energie (die stark durch das Adsorbat geschwächt werden) sind besonders aussagekräftig [BiS79/1].



**Abb. A 31** Schematische Darstellung der Substrat- (S) und Adsorbat- (A) Auger-Intensitäten als Funktion des Bedeckungsgrades nach [ArR89/1]. (a) VW-Modus, (b) SK-Modus, (c) FM-Modus, (d) Legierungsbildung nach Abschluß einer Lage.

Die in **Abb. A 31** auftretenden Steigungsknicke kennzeichnen oft die Auffüllung von Lagen des Adsorbates und werden daher als Monolagen-Eichpunkte benutzt. Geringe Änderungen der Intensitäten können besser sichtbar gemacht werden, wenn das Verhältnis von Adsorbat- zur Substratintensität über der Bedeckung aufgetragen wird [BiS79/1]. Weiterhin können aus dem Verlauf der Intensitäten Schlußfolgerungen über den Wachstumsmodus gezogen werden, vgl. **Abb. A 7** und Kap. 2.4 [BiS79/1, ArR89/1].

Energetische Verschiebungen der XP-Peaks können ein Maß für die elektronische Wechselwirkung in heteroepitaktischen Systemen sein, vgl. Kap. 5.2.2.1 und Kap. 2.6 und können direkt aus den XP-Spektren entnommen werden.



### 5.3. Messung der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

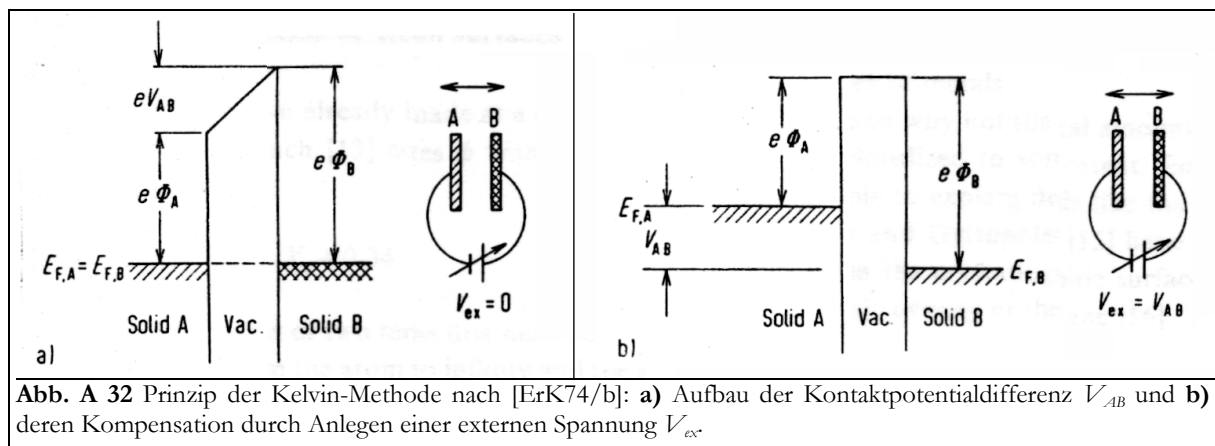
Wie schon in Kap. 2.6.2 ausgeführt, kommt es bei der Abscheidung eines Films auf einem Substrat gewöhnlich zu einer Änderung der Elektronenaustrittsarbeit  $e\Phi$ . Ihre Messung liefert Aussagen über die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat, mittelbar auch über Details der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse.

$e\Phi$  kann heute auf unterschiedliche Arten gemessen werden. Zur direkten Bestimmung wird die Emission der Elektronen ausgenutzt, die durch thermische Energie, den Photoeffekt oder ein starkes elektrisches Feld ausgelöst wird. Durch die Messung des Kontaktpotentials zwischen Probe und einer Referenzelektrode kann  $e\Phi$  indirekt bestimmt werden (Dioden- und Kelvinmethode) [ErK74/b].

Bei den hier durchgeführten Messungen kam die **Kelvinmethode** zum Einsatz, die schematisch in **Abb. A 32** dargestellt ist. Dabei bilden die Probe und die inerte Referenzelektrode die zwei Elektrodenplatten eines Kondensators, deren Abstand ( $< 1$  mm) durch mechanische Schwingungsanregung ( $\omega/2\pi$ ) der Referenzelektrode variiert werden kann.

Da Probe und Referenzelektrode unterschiedliche Elektronenaustrittsarbeiten besitzen, fließt ein durch die Kapazität  $C$  des Kondensators bestimmter Strom  $i$ .

$$i(t) = \dot{Q} = V_{AB} \cdot \dot{C} = V_{AB} \cdot \omega \cdot \Delta C \cdot \cos \omega t \quad (\text{A92})$$



Durch das Anlegen einer externen Spannung  $V_{ex}$  wird die Potentialdifferenz  $V_{AB}$  zu Null kompensiert, wodurch der Raum zwischen den Kondensatorplatten feldfrei wird und kein Verschiebungsstrom mehr fließt.

Kommt es jetzt zu einer Änderung der Austrittsarbeit der Probe, z. B. durch Vorgänge in der Adsorbatschicht, fließt erneut ein Verschiebestrom. Die dann gemessene Austrittsarbeitdifferenz  $V_{AB}$  (oder die externe Spannung, die jetzt zusätzlich angelegt werden muß, damit erneut kein Strom mehr fließt) entspricht der durch den Prozeß hervorgerufenen Änderung der Austrittsarbeit der Probenoberfläche.

Wie auch mit TD-Messungen (s. Kap. 4.5) ist es durch temperaturabhängige  $\Delta\Phi$ -Messungen  $\Delta\Phi(T)|_{\theta}$  möglich, die Phasengrenze der zweidimensionalen Verdampfung zu bestimmen und  $T_C$ ,  $\Theta_C$ ,  $E_{WW}$  und  $\Delta H_{2D}$  zu erhalten [NSW95/1, KoB84/2, KoB85/1, Kol87/1, Kol90/1], vgl. Kap. 4.5. Dabei wird ausgenutzt, daß das Dipolmoment des 2D-Gases auf Grund dessen Rauigkeit größer als das des Kondensats (Smoluchowski-Effekt, vgl. Kap. 2.6.2) und die Austrittsarbeit des 2D-Gases damit geringer ist.