

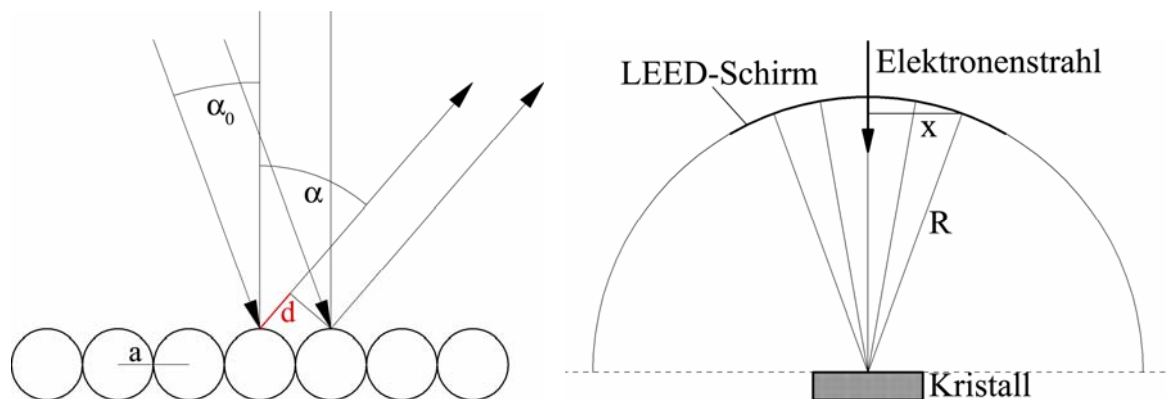
## 5 Methoden

### 5.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Grundlage der Beugung niederenergetischer Elektronen (Low-energy electron diffraction, LEED) ist die Beugung an einem periodischen Gitter. Langsame Elektronen (20-200 eV) besitzen de Broglie-Wellenlängen  $\lambda$  im Bereich von Atomabständen (20 eV entsprechen 0,27 nm) und können damit am Kristallgitter gebeugt werden. Für  $\lambda$  gilt:

$$\lambda = \sqrt{\frac{1,5}{U}}, \quad (26)$$

wobei  $\lambda$  in nm und die Elektronenenergie U in eV gemessen wird. Elektronen dieser Energie besitzen nur eine inelastische mittlere freie Weglänge (siehe Kap. 5.3) von einigen Atomlagen. Deshalb kann man in guter Näherung von Beugung am zweidimensionalen Gitter ausgehen. Als geometrisches Beispiel ist in Abbildung 5.1-1 links die Beugung an einer eindimensionalen Kette von Atomen mit dem Gitterparameter a gezeigt:



**Abbildung 5.1-1:** Links: Beugung an eindimensionaler Kette aus Atomen und rechts: schematisches LEED - Experiment

Sind  $\alpha_0$  und  $(\alpha)$  die Winkel zwischen einfallendem Primärelektronenstrahl (austretendem, gebeugtem Elektronenstrahl) und der Oberflächennormale, ergibt sich mit dem Atomabstand a der Gangunterschied g zweier Strahlen zu:

$$g = d - d_0 = a(\sin \alpha - \sin \alpha_0) \quad (27)$$

Wenn jetzt g ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen ist, erfolgt konstruktive Interferenz zwischen den beiden Elektronenstrahlen:

$$g = n\lambda \quad (28)$$

Den Parameter  $n$  nennt man die Beugungsordnung, für direkte Reflexion des Primärelektronenstrahl gilt  $\alpha_0 = \alpha = 0^\circ$  und man spricht von nullter Beugungsordnung. In Abbildung 5.1-1 rechts ist ein schematisches LEED-Experiment gezeigt. Es besteht aus dem senkrecht einfallenden Primärelektronenstrahl ( $\alpha_0 = 0^\circ$ ), dem zu untersuchenden Kristall und einer Vorrichtung zum Nachweis der gebeugten Elektronen, in diesem Fall einem Leuchtschirm. Unter Beachtung der Gleichungen (26) bis (28) erkennt man, dass die Vergrößerung der Elektronenenergie eine Verringerung des Winkels  $\alpha$  und damit ein „Aufeinanderzubewegen“ der Reflexe bewirkt. Für den Abstand  $x$  des Reflexes des gebeugten Elektronenstrahls auf dem LEED-Schirm mit dem Radius  $R$  gilt:

$$\frac{x}{R} = \sin \alpha = \frac{n\lambda}{a}. \quad (29)$$

Analog wie für  $x$  und  $R$  könnte man also durch Konstruktion einer (sehr kleinen) Kugel mit dem Radius  $a$  unter Kenntnis des Winkels  $\alpha$  das Produkt  $n\lambda$  bzw. mit Kenntnis der Elektronenenergie die Beugungsordnung  $n$  bestimmen. Im Allgemeinen ist aber eher der Gitterparameter  $a$  unbekannt. Aus dem LEED Experiment erhält man hingegen die Information über  $n$ ,  $\lambda$  und  $\alpha$ . Daraus möchte man  $a$  ermitteln. Der Kugelradius muss also durch das aus der Elektronenenergie berechenbare  $\lambda$  (Gl. (26)) ausgedrückt werden:

$$\frac{x}{R} = \sin \alpha = \frac{\frac{1}{a}}{\frac{1}{n\lambda}} = \frac{n}{a} \frac{1}{\lambda}. \quad (30)$$

Wählt man also gedanklich den Radius der Kugel als proportional zu  $1/\lambda$ , so ist der leicht zu messende Abstand  $x$  des Reflexes zum Primärelektronenstrahl proportional zu  $n(1/a)$ . Damit kann bei Kenntnis nur eines Paares  $(x, n(1/a))$  jedes weitere gemessene  $x$  direkt einer reziproken Länge zuordnen! Dieser Gedankengang führt zwanglos zum Begriff des reziproken Raumes und der so genannten Ewald-Konstruktion. Die Definition des reziproken Raumes lautet: Wenn  $a_i$  ein Vektor im Realraum und  $a_i^*$  sein zugehöriger Vektor im reziproken Raum sind, dann gilt

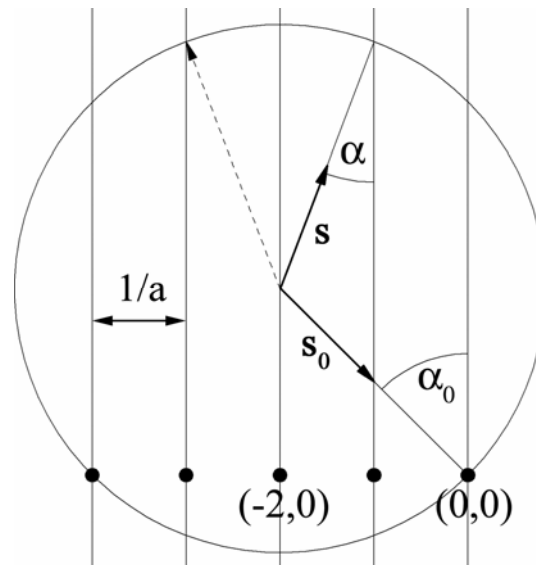
$$a_i \cdot a_j^* = \delta_{i,j}, \quad (31)$$

wobei  $\delta_{i,j}$  das Kronecker-Delta mit  $i = j: \delta_{i,j} = 1, \quad i \neq j: \delta_{i,j} = 0$  bedeutet. Diese Definition des reziproken Raumes ist eineindeutig. Insbesondere folgt für rechteckige Einheitszellen

$$a_i^* = \frac{1}{a_i}. \quad (32)$$

Die Ewald-Kugel für die eindimensionale Atomkette wird folgendermaßen konstruiert: Zuerst zeichnet man eine Parallelenschar senkrecht zur Oberfläche durch die Punkte des

(eindimensionalen) reziproken Raumes. Diese Parallelen werden auch LEED-„Stangen“ genannt. Dann trägt man vom Ursprung des reziproken Raumes einen Kreis des Radius  $1/\lambda$  mit dem Mittelpunkt bei  $-\frac{1}{\lambda}\vec{s}_0$  ab. Die Richtung des Einheitsvektors  $\vec{s}_0$  ist so gewählt, dass der Winkel zwischen der Senkrechten im Ursprung des reziproken Raumes und  $\vec{s}_0$  gerade gleich dem Einfallswinkel des Elektronenstrahls  $\alpha_0$  ist. Eine solche Ewald-Kugel ist in Abbildung 5.1-2 dargestellt.



**Abbildung 5.1-2:** Ewaldkugel für eindimensionale Atomkette mit dem Ursprung (0,0)

Für jeden Schnittpunkt einer LEED-„Stange“ mit der Ewald-Kugel und zugehörigem Einheitsrichtungsvektor  $\vec{s}$  gilt:

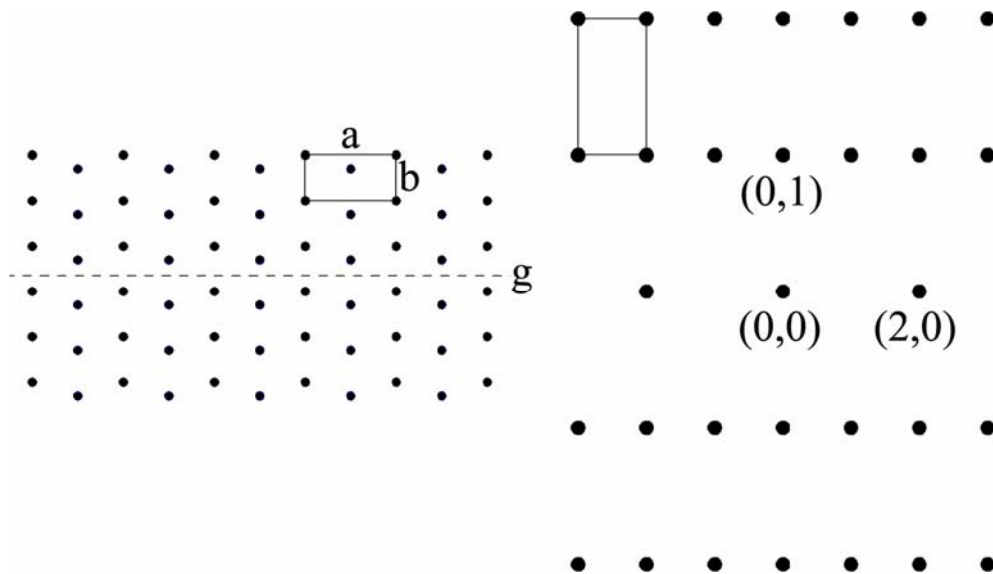
$$\frac{1}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) = \frac{1}{\lambda}(\sin \alpha - \sin \alpha_0) = n \frac{1}{a}. \quad (33)$$

Jetzt kann man durch bloßes Verändern des Radius der Ewald-Kugel die Entwicklung der Reflexe auf dem LEED-Schirm erzeugen. Da der LEED-Schirm einen festen Öffnungswinkel besitzt, laufen auch hier bei Erhöhung der Elektronenenergie die Reflexe aufeinander zu.

### 5.1.1 Überstrukturen und Auslöschungen

Bilden sich auf einem Substrat geordnete Adsorbatstrukturen, so überlagern sich die konstruktiven Interferenzen von Substrat- und Adsorbatgitter (die jeweiligen LEED-Bilder), in der Regel entstehen Koinzidenzstrukturen. Für deren Nomenklatur wird in dieser Arbeit die Notation nach Wood verwendet [56].

Ein besonderer Effekt ist die Auslöschung bestimmter Reflexe durch Symmetrieeigenschaften der zweidimensionalen Struktur. Man unterscheidet hier allgemeine und spezielle Auslöschungen. Während allgemeine Auslöschungen durch die Wahl einer z.B. symmetrieadaptierten, aber zu großen Elementarzelle entstehen, sind für die speziellen Auslöschungen in der Ebene Gleitspiegellinien verantwortlich. In Abbildung 5.1-3 ist links die Realraumstruktur mit einer Gleitspiegellinie parallel zum Gittervektor  $a$  und rechts das dazugehörige LEED-Bild mit den Auslöschungen gezeigt. Offensichtlich sind alle Reflexe der Form  $(2n+1,0)$  ausgelöscht.



**Abbildung 5.1-3:** links Realraumstruktur mit Gleitspiegellinie  $g$ , rechts schematisches LEED-Bild mit Auslöschungen der Reflexe der Form  $(2n+1,0)$

Eine einfache Erklärung ist folgende: der Reihenabstand in Richtung des Gittervektors  $a$  im realen Raum ist praktisch halbiert, was zu einem doppelt so großen Abstand im reziproken Raum führt (zu diesen Auslöschungsregeln und zweidimensionalen Oberflächensymmetriegruppen vgl. die Tabellen 4.1.2. und 4.1.3. auf den Seiten 46, 47 in „International Tables for X-Ray Crystallography“ [57]). Ein frühes Beispiel (1975) dazu ist die CO-Adsorption auf verschiedenen (110)-Oberflächen von fcc-Übergangsmetallen [58]. Adsorbiertes CO bildet Zick-Zack-Ketten aus, welche eine Gleitspiegelebene besitzen. Die Erklärung dazu wurde bereits 1973 von Holland und Woodruff [59] innerhalb der kinematischen Theorie gegeben. Die kinematische LEED-Theorie geht von geringer Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie aus und berücksichtigt deshalb nur Einfachstreuereignisse. Diese Annahme ist für schnelle Elektronen und Röntgenstrahlung richtig, langsame Elektronen ( $E < 200$  eV) wechselwirken aber viel stärker mit Materie und

werden daher mehrfach gestreut. Dies wird in der dynamischen LEED-Theorie berücksichtigt. In dieser Arbeit wird ausschließlich die kinematische LEED-Theorie benutzt.

### 5.1.2 LEED-Intensitäten

Im einfachen geometrischen Bild tragen alle Atome einer Ebene als Streuzentren zur Intensität bei, die vom Elektronenstrahl getroffen werden. Ist die Anzahl der Atome in diesem Bereich gleich  $N_1$  und  $N_2$  pro Ebenenrichtung, so ist die Intensität proportional zu  $N_1 \times N_2$ . Sind die gestreuten Elektronenwellen  $n$  paralleler Ebenen in der Richtung senkrecht zur Oberfläche bei einer bestimmten Elektronenenergie gleichzeitig in Phase, ist also mithin die so genannte Tiefenbedingung erfüllt (siehe Kapitel 5.1.4), dann tragen  $n \times N_1 \times N_2$  Streuer zur Intensität bei. Die zugehörigen Reflexe nennt man in Analogie zur Röntgenbeugung Bragg-Reflexe. Erst die Einbeziehung der dritten Dimension führt zur Modulation der Intensität einer LEED-Stange mit Änderung der Elektronenenergie. Prinzipiell könnte man damit aus den zugehörigen Elektronenenergien zweier Maxima (Bragg-Reflexe) den Ebenenabstand berechnen. Leider erfolgt durch die Mehrfachstreuung ein weiterer Beitrag zur Intensitätsmodulation der LEED-Stangen, der diese Berechnung sehr unsicher werden lässt.

### 5.1.3 Transferweite und Reflexprofile

Nicht nur die Lage und Intensität von LEED-Reflexen sind von Interesse, sondern auch die Form dieser Reflexe. Diese enthält wertvolle Informationen über die Anordnung der Einheitszellen, die den entsprechenden Reflex erzeugen [60,61]. Untersucht man einen „idealen“ Kristall perfekter periodischer Anordnung der Streuzentren in der Oberfläche, so ist die Halbwertsbreite der LEED-Reflexe die minimal mögliche und allein durch die Eigenschaften des LEED-Gerätes bestimmt. Diese Eigenschaft wird mit dem Begriff Transferweite, aber auch Kohärenzlänge beschrieben [60,62,63]. Sie ist von vielen Faktoren abhängig, unter anderem vom Durchmesser und von der Energie des LEED-Primär-Elektronenstrahls [62].

Nimmt man einheitliche Inseln mit einem Durchmesser  $D$  an, ergibt die messbare Halbwertsbreite  $h_m$  eines Reflexes  $A$  mit den zugehörigen Längen der reziproken und Realraum-Gittervektoren  $a^*$  und  $a$  über die Gleichung

$$h_m a^* = a \cdot d_m, \quad (34)$$

eine Länge im Realraum  $d_m$ , welche jedoch nicht unmittelbar den Inseldurchmesser  $D$  darstellt. Sind alle Reflexe als Gaußfunktionen beschreibbar, dann ist die messbare

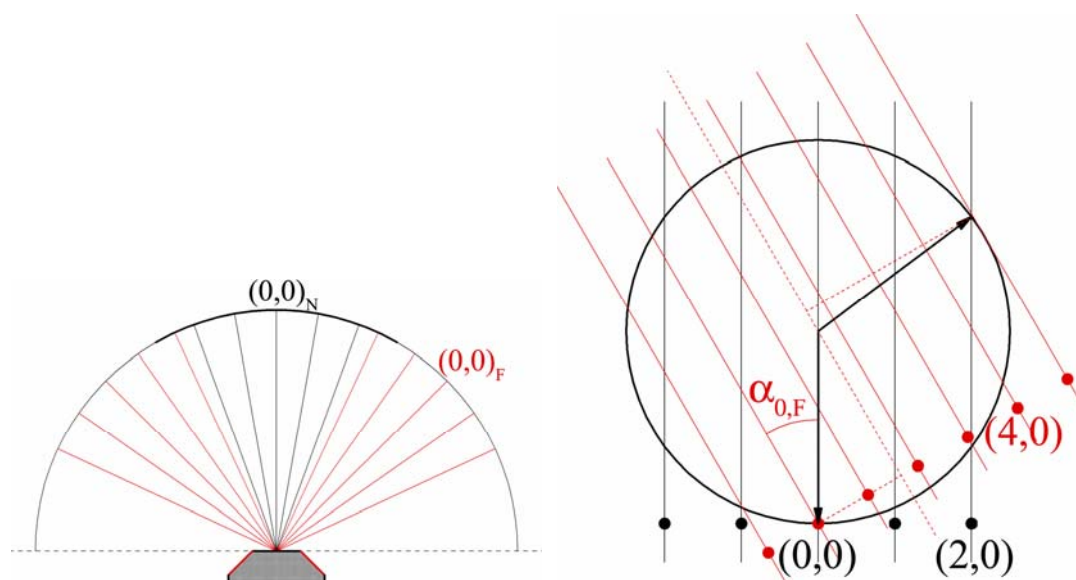
Halbwertsbreite  $h_m$  mit der tatsächlichen Halbwertsbreite  $h_D$  über die Halbwertsbreite des „idealen, unendlich ausgedehnten“ Kristalls  $h_t$  folgendermaßen verknüpft:

$$h_m = \sqrt{h_D^2 + h_t^2} . \quad (35)$$

Da näherungsweise  $h_D = 1/D$  gilt, lässt sich so der Insele Durchmesser berechnen, vorausgesetzt,  $h_t$  ist bekannt. Für den in dieser Arbeit zunächst verwendeten rautenförmigen Re(10-10)-Kristall wurde von Antje Vollmer [21] mittels Rastertunnelmikroskopie eine mittlere Terrassenbreite von 115-120 Å bestimmt. Aus der gemessenen Reflexbreite von 1/80 Å bei 81 eV folgt damit eine Transferweite von ca. 110 Å. Für den später benutzten runden Re(10-10)-Kristall folgt daraus ( $h_m = 1/95$  Å bei 81 eV mit derselben LEED-Optik gemessen) eine mittlere Terrassenbreite von ca. 200 Å.

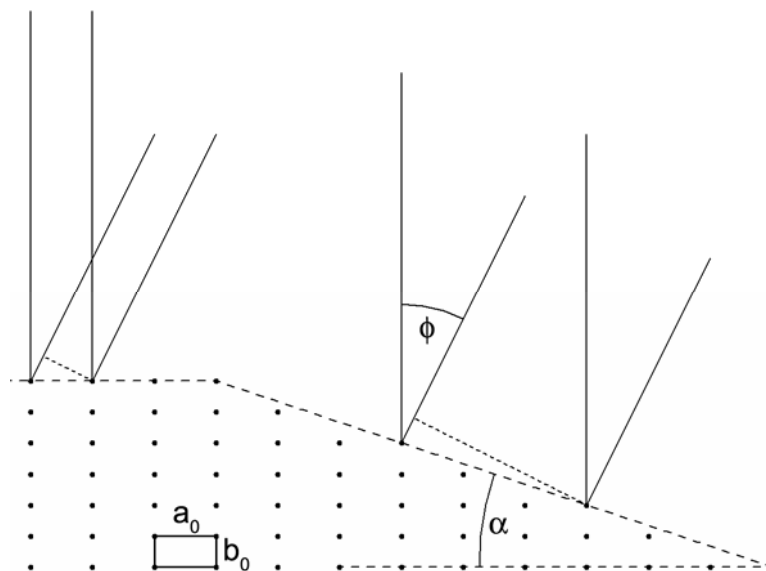
### 5.1.4 Facetten

Eine homogene, kristalline Phase eines Materials, welche zwar epitaktisch, aber nicht als glatter Film, sondern dreidimensional als Nanokristallite auf einer definierten Oberfläche eines Wirteinkristalls aufwächst, weist neben ihrer nominalen Oberfläche  $O_N$  (parallel zur Oberfläche des Wirteinkristalls) noch Flächen auf, die gegen die Wirtsoberfläche geneigt sind. Diese Flächen nennt man Facetten ( $O_F$ ). Untersucht man solche Kristallite mit LEED, so erhält man zusätzlich zu den LEED-Reflexen der Oberfläche  $O_N$  in Normalenrichtung mit dem Reflex 0. Beugungsordnung  $(0,0)_N$  auch Reflexe von den Facetten  $O_F$  mit dem jeweils zugehörigen Ursprung  $(0,0)_F$ . In Abbildung 5.1-4 ist links ein Realraumbild (der Nanokristallit ist stark vergrößert gezeichnet) und rechts das Reziprokbild als Ewald-Konstruktion gezeigt:



**Abbildung 5.1-4:** LEED-Facettenreflexe im Realraum- und Reziprokbild

Der einfachste Fall zur Analyse der Facettenreflexe, nämlich die Möglichkeit, den Facetten  $(0,0)_F$  Reflex durch Drehen des Kristalls in das Zentrum des LEED Schirms zu bringen, ist leider nicht immer gegeben. Trotzdem lassen sich prinzipiell die Einheitsmaschen der Facetten und der Winkel zwischen den Facetten und Normalenoberfläche bestimmen, wie Tucker [64] sehr schön zeigte. Spannen nämlich die Facetten- und Oberflächennormalen einen dreidimensionalen Raum auf, erhält man aber auch automatisch eine dreidimensionale Gitterzelle! Ist die Kristallstruktur der Kristallite bekannt oder ist deren Vielfalt eingeschränkt, lässt sich jetzt durch Vergleich mit den experimentell ermittelten Daten der Facetten leicht die Kristallstruktur verifizieren und damit die prinzipielle makroskopische Form der Kristallite bestimmen. Ist die Kristallstruktur hingegen unbekannt, wie z.B. häufig bei dünnen oxidischen Filmen [10], wäre es natürlich wünschenswert, wenn die mittels Analyse der LEED-Facettenreflexe ermittelte dreidimensionale Gitterzelle auch die dreidimensionale primitive Einheitszelle der kristallinen Phase darstellte bzw. letztere sich daraus ableiten ließe. Für ein einfaches Beispiel - ein zweidimensionales, rechteckiges Gitter mit den Einheitsvektoren  $a_0$  und  $b_0$  mit eindimensionalen „Oberflächen“ und der nominalen Oberfläche parallel zu  $a_0$ , die Facetten parallel zu  $nb_0 \pm ma_0$  mit  $m, n$  ganzzahlig (siehe Abbildung 5.1-5),



**Abbildung 5.1-5:** Beispiel eines zweidimensionalen, rechteckigen Gitters aus [64]

kam Tucker [64] zu dem Ergebnis, dass Kreuzungspunkte der LEED-Stangen von Facetten- und Nominal-Oberflächen einen Punkt des reziproken Gitterraumes darstellen und zwei aufeinander folgende Kreuzungspunkte eines LEED Strahls der nominalen Oberfläche den

Lagenabstand  $b_0$  ergeben, weil die Tiefenbedingung (Gleichung (36) – siehe unten) erfüllt ist. Dies wäre aber gleichbedeutend mit dem oben formulierten Ziel: der Ermittlung der primitiven Elementarzelle.

Dass dies so nicht stimmen kann, zeigt ein einfaches Gedankenexperiment: Nimmt man an, der (0,0) LEED-Strahl der Facette in Abbildung 5.1-4 lässt sich durch Drehen des Kristalls parallel zum einfallenden Elektronenstrahl einstellen (alle Reflexe der Facette müssen sich dann mit steigender Energie auf das Zentrum des LEED-Schirmes hinbewegen). Dann erhalten wir die Gitterabstände der Facette und den Winkel zwischen der Facette und der nominalen Oberfläche. Mehr Informationen kann das kinematische Modell für LEED nicht liefern! Das Resultat ist aber eine Elementarzelle mit den Vektoren  $(a_0, 0)$ ,  $(ma_0, nb_0)$  und dem eingeschlossenen Winkel  $\alpha$ . Diese ist nur für  $n=1$  primitiv. Warum sollte man hier jetzt zusätzlich noch  $n$  ermitteln können?

Auch Tracy und Blakely [65] zeigten dies bereits im Zweidimensionalen: Die aufgespannte Gitterzelle im Realraum muss eine primitive sein, damit die Menge aller Kreuzungspunkte gleich der Menge aller Gitterpunkte im reziproken dreidimensionalen Raum ist. (Dies folgt übrigens auch aus der Tatsache, dass die Umwandlung eines realen Gitters in sein reziprokes und zurück eindeutig wieder dasselbe reale Gitter liefern muss.) Doch zurück zum Tucker-Beispiel: Mit  $\lambda$  als Wellenlänge der normal zu  $a_0$  einfallenden Elektronen und dem Austrittswinkel  $\Phi$  der Elektronen (gemessen zur Oberflächennormalen) lautet die Tiefenbedingung:

$$u\lambda = b_0(1 + \cos(\phi)) \quad (36)$$

mit  $u$  ganzzahlig. Weiterhin ist die Beugungsbedingung für Facette und Oberfläche jeweils erfüllt für:

$$f\lambda = nb_0(1 + \cos(\phi)) - ma_0 \sin(\phi) \quad (37)$$

$$g\lambda = a_0 \sin(\phi) \quad (38)$$

mit  $f, g$  ganzzahlig. Jetzt schlussfolgerte Tucker direkt, dass die Tiefenbedingung auch erfüllt sein muss. Wie man aber sofort durch Einsetzen von (3) in (2) sieht:

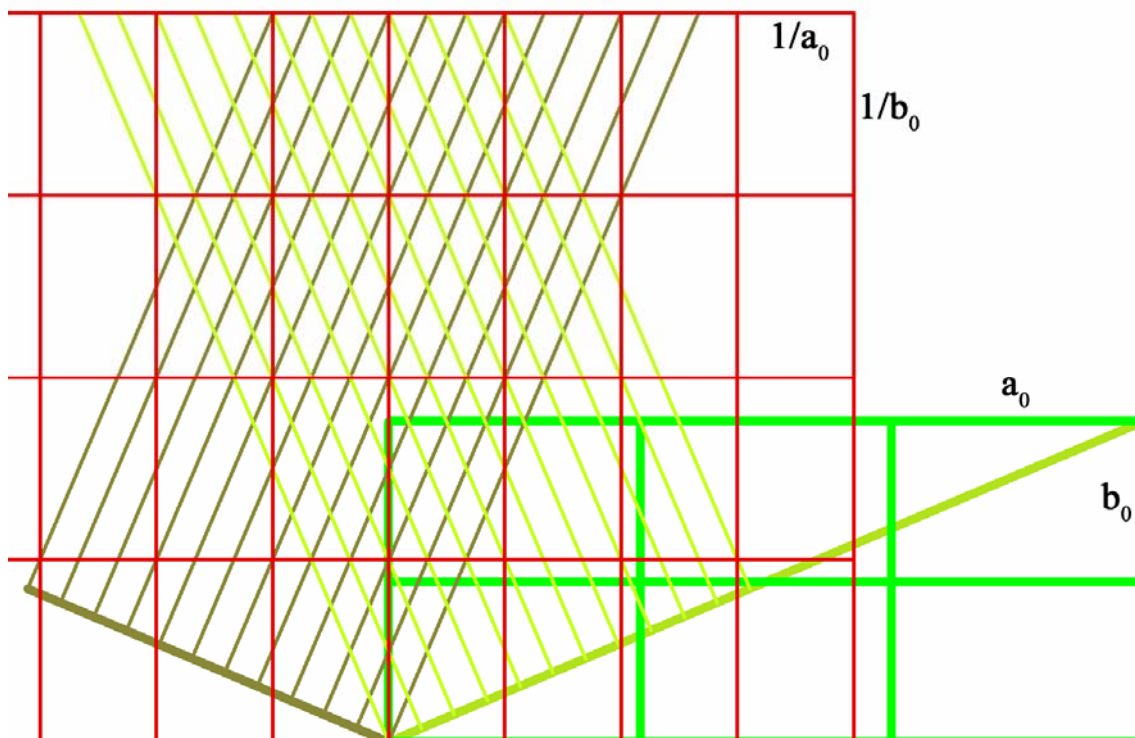
$$\Leftrightarrow \frac{(f + mg)}{n} \lambda = b_0(1 + \cos \phi) \quad (39)$$

ist nur für  $n=1$  die Tiefenbedingung immer erfüllt. Das ist aber äquivalent zu der oben genannten Forderung von Tracy und Blakely. Damit ist der ermittelbare Lagenabstand  $nb_0$ , denn für  $nb_0$  ist die Tiefenbedingung gemäß Gleichung (39) erfüllt. Es lässt sich also nur die



rechteckige Elementarzelle mit den Kantenlängen  $a_0$  und  $nb_0$  errechnen. Dies war aber die Voraussetzung – und Ergebnis unseres Gedankenexperimentes. Weitere Aussagen über die Elementarzelle lassen sich also ohne Vergleich mit einer – angenommenen – primitiven Elementarzelle nur über Plausibilitätsargumente gewinnen, wie z.B: niedrig indizierte Facetten sind energetisch bevorzugt.

Noch klarer erscheint das Problem, wenn man das Tuckersche Beispiel (Abbildung 5.1-5) im reziproken Raum ansieht (Abbildung 5.1-6):

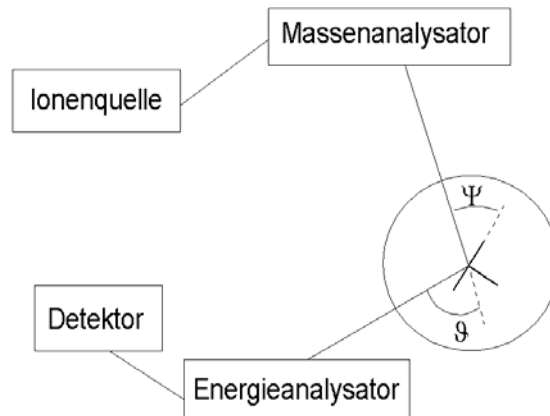


**Abbildung 5.1-6:** Das Beispiel von Tucker im Real- (fett gezeichnet) und Reziprokrum (dünn gezeichnet), zur Erklärung – siehe Text.

Gezeigt sind sechs primitive Einheitszellen im Realraum (grün und fett gezeichnet) sowie die entsprechenden Facetten (ebenfalls fett gezeichnet). Das rote Gitter stellt das zugehörige reziproke Gitter dar, senkrechte rote Linien sind die LEED-Strahlen der nominalen Oberfläche, dünne hell- und dunkelgrüne Linien die LEED-Strahlen der symmetrieäquivalenten Facetten. Man sieht klar, dass doppelt so viele Kreuzungspunkte aller LEED-Stangen wie reziproke Gitterpunkte existieren, die entsprechenden Mengen also keineswegs gleich sind. Gleichzeitig beträgt der zu ermittelnde Abstand der Ebenen in der Tiefe  $2b_0$  und *nicht*  $b_0$ .

## 5.2 Streuung langsamer Heliumionen (LEIS)

Die Streuung niederenergetischer Ionen (low-energy ion scattering, LEIS) ist eine Methode zur Bestimmung der atomaren Zusammensetzung und der Struktur von Oberflächen [66,67]. Eine typische experimentelle Anordnung ist in Abbildung 5.2-1 gezeigt.



**Abbildung 5.2-1:** Prinzipieller Aufbau eines LEIS-Experiments mit dem Streuwinkel  $\vartheta$  und dem Einfallswinkel  $\Psi$  (gemessen zur Oberfläche)

In einer Ionenquelle werden positiv geladene Ionen erzeugt und über einen Massenanalysator massenselektiert unter dem Einfallswinkel  $\psi$  auf die Probe beschleunigt. Diese Ionen besitzen je nach Beschleunigungsspannung eine Energie zwischen 500 eV und 2000 eV und werden dann an den Atomen der Oberfläche des Kristalls elastisch bzw. inelastisch gestreut. Ein Teil der inelastisch gestreuten Ionen wird dabei neutralisiert und kann mit diesem experimentellen Aufbau nicht analysiert werden. Nach Geschwindigkeitsselektion in einem elektrostatischen Energieanalysator erfolgt die Detektion der unter dem Streuwinkel  $\vartheta$  gestreuten Ionen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Heliumionen genutzt, weshalb ein Massenanalysator unnötig war. Der Aufbau war also prinzipiell der gleiche wie für XPS. Die Ionen wurden allerdings im CRR-Modus (siehe Kap. 5.3.2) analysiert, da die natürliche Signalbreite für ein Einzelstoßereignis 1-2% der Signalenergie beträgt [67].

Die physikalische Grundlage der Methode bildet die Energie- und Impulsänderung der Ionen bei Stoßereignissen mit den Atomen der Oberfläche. In guter Näherung kann dies durch den elastischen Stoß zwischen zwei harten Kugeln (ähnlich dem Billardspiel) beschrieben werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist – unter Nutzung von Edelgasionen – die hohe Oberflächensensitivität, wofür deren relativ große Neutralisationswahrscheinlichkeit verantwortlich zeichnet. Da aber bereits neutralisierte Ionen beim Verlassen des Substrates wieder ionisiert werden können [68] und je nach Neutralisationswahrscheinlichkeit trotzdem Mehrfachstreuereignisse eine große Rolle spielen, kann man diese nicht vernachlässigen.

Aber auch ohne den Einfluss der Mehrfachstreuung ist die Quantifizierung eines LEIS-Signals schwierig. Ursache ist insbesondere die Energieabhängigkeit sowohl des Wirkungsquerschnittes für die Wechselwirkung zwischen Ion und Atom der Oberfläche als auch der Neutralisationswahrscheinlichkeit.

### 5.2.1 Das Einfachstoßmodell

Da sich die Zeitkonstanten für die Wechselwirkung des bewegten Ions mit der Oberfläche ( $10^{-15}$ s) und der Periode der Phononenfrequenz ( $10^{-13}$ s) um zwei Größenordnungen unterscheiden, kann man in erster Näherung annehmen, dass der Stoßprozess ein elastischer zwischen dem bewegten Ion der Masse  $m_1$  und dem ruhenden Oberflächenatom der Masse  $m_2$  ist. Damit ergibt sich für das Verhältnis der kinetischen Energie des Ions vor und nach dem Stoß (der Streuwinkel  $\vartheta$  ist in Abbildung 5.2-1 definiert,  $m_1$  und  $m_2$  sind die Massen des gestreuten Ions und des getroffenen Oberflächenatoms):

$$\frac{E}{E_0} = \frac{\left(\cos \vartheta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \vartheta}\right)^2}{(1 + A)^2} \quad \text{mit} \quad A = \frac{m_2}{m_1} \quad \text{und "+" nur für } A > 1. \quad (40)$$

Für die Geometrie des genutzten Aufbaus mit  $\vartheta = 90^\circ$  und  $A > 1$  reduziert sich diese Gleichung zu dem Spezialfall:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{A - 1}{A + 1}. \quad (41)$$

In diesem einfachen Modell geht also ausschließlich das Massenverhältnis der gestreuten Ionen und der Oberflächenatome in die energetische Lage der analysierten Ionen ein.

### 5.2.2 Mehrfachstreuung

Die Mehrfachstreuung ist wegen der Vielzahl der möglichen Trajektorien nicht mehr einfach analytisch zu erfassen. Stattdessen wird auf Computersimulationen des Streuprozesses, insbesondere Monte-Carlo-Methoden, zurückgegriffen [66]. Ein grundsätzlicher Unterschied besteht aber zwischen Mehrfachstößen mit dem gleichen Gesamtstreuwinkel an den Atomen der obersten Lage und an Atomen verschiedener Lagen. Im ersten Fall liegen die resultierenden Energien immer oberhalb von denen, die unter dem gleichen Streuwinkel bei Einfachstoßereignissen erhalten würden, im zweiten Fall meistens darunter. Eine Beispielrechnung für einen Doppelstoß in der ersten Lage ist in Lit. [69] für Neon auf einer eindimensionalen Kette aus Nickelatomen gezeigt. Die energetische Lage des Doppelstoßsignals ist eine Funktion des Atomabstandes in der Kette und des Einfallswinkels.

### 5.2.3 Quantifizierung

Für die Intensität der gestreuten Ionen bei fester Energie ( $i$ ) und Streuwinkel  $\vartheta_j$  gilt [66]:

$$I(E_i, \vartheta_j) = \frac{d\sigma(E_0, \vartheta_j)}{d\Omega} I_0 N S P^+ T \Delta\Omega, \quad (42)$$

wobei  $\frac{d\sigma(E_0, \vartheta_j)}{d\Omega}$  der differentielle Wirkungsquerschnitt der Streuung,  $N$  die Anzahl der Atome mit der Masse  $m_i$  (zugehörig zu  $E_i$ ) pro Einheitsvolumen,  $S$  die Wahrscheinlichkeit, dass der einfallende Strahl das Atom treffen kann,  $P^+$  die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungsaustausch, d.h. für Neutralisation,  $T$  der Transmissionskoeffizient und  $\Delta\Omega$  der Eintrittswinkel des Analysators sind. Sowohl der differentielle Streuwirkungsquerschnitt als auch die Neutralisationswahrscheinlichkeit hängt sehr stark von der Energie der Ionen und der Ion-Atom Kombination ab. Es existieren zwar Modelle für beide Parameter [66], aber insbesondere die Neutralisationsmodelle sind zu ungenau, wie neuere Arbeiten belegen [70,71]. Diese Arbeiten zeigen, dass durch geeignete Anpassung von Neutralisationsmodellen mittels trajektorienaufgelöster LEIS-Simulationen theoretische Spektren in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten werden können. Aber ob und inwiefern die so erhaltenen Neutralisationsparameter auf andere Geschwindigkeiten des Ions oder gar andere Ion-Oberflächenatom-Kombinationen übertragen werden können, wird allerdings nicht aufgezeigt.

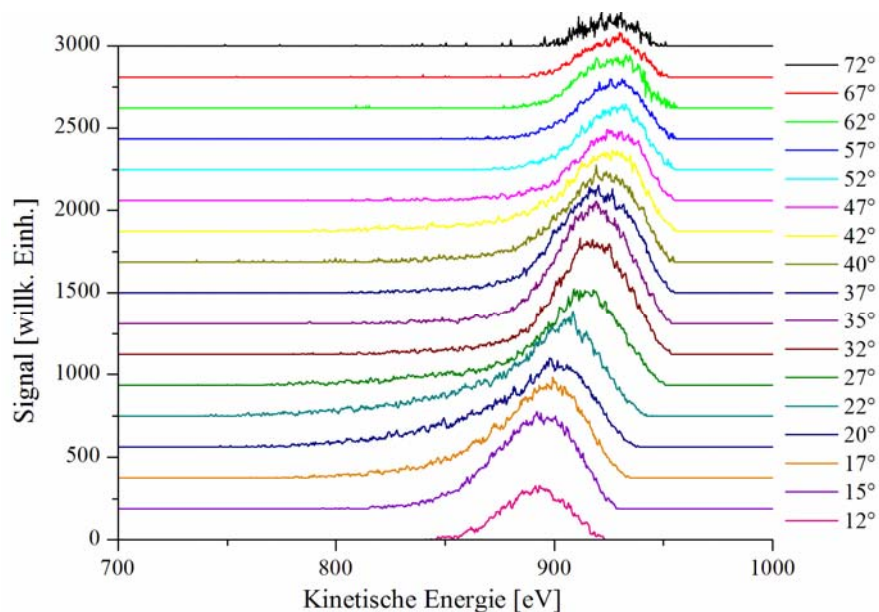
### 5.2.4 Die Intensitätsauswertung in LEIS

Werden in einem Aufdampfexperiment die Parameter der Ionenstreuung konstant gehalten und ändert sich die Struktur des aufgedampften Filmes mit zunehmender Schichtdicke nicht, dann bleiben auch die Neutralisationsparameter konstant. Wählt man das interessierende Signal als Gaußfunktion mit der Breite  $\Delta E = (1-2\%)E$  zu maximal möglicher Intensität unter der gemessenen Intensitätskurve eines bestimmten Aufdampfzeitpunktes, so ist der relative Fehler aller Einzelexperimente (bei verschiedenen Aufdampfzeiten) gleich. Damit sind Änderungen des Anstiegs des Intensitätssignals als Funktion der Zeit unabhängig von diesem Fehler und damit unabhängig von der tatsächlichen Neutralisationswahrscheinlichkeit. Insbesondere auftretende Knicke im Intensitätssignalverlauf als Funktion der Zeit sind dann einzig und allein auf Abschattungseffekte zurückzuführen (Parameter  $S$  in Gleichung (42)).

Bei der Bestimmung von Signalintensitäten treten in LEIS drei Probleme auf:

1. Die Bestimmung der kinetischen Energie des Signals
2. Die Berücksichtigung der Mehrfachstreuung
3. Die Trennung zweier überlappender Signale

Zur Verdeutlichung mögen die experimentellen Spektren von Rhenium unter senkrechtem Einfall der Helium-Ionen (bezüglich des Verlaufs der Gräben) bei Variation des Einfallswinkels dienen. Diese sind in Abbildung 5.2-2 gezeigt.

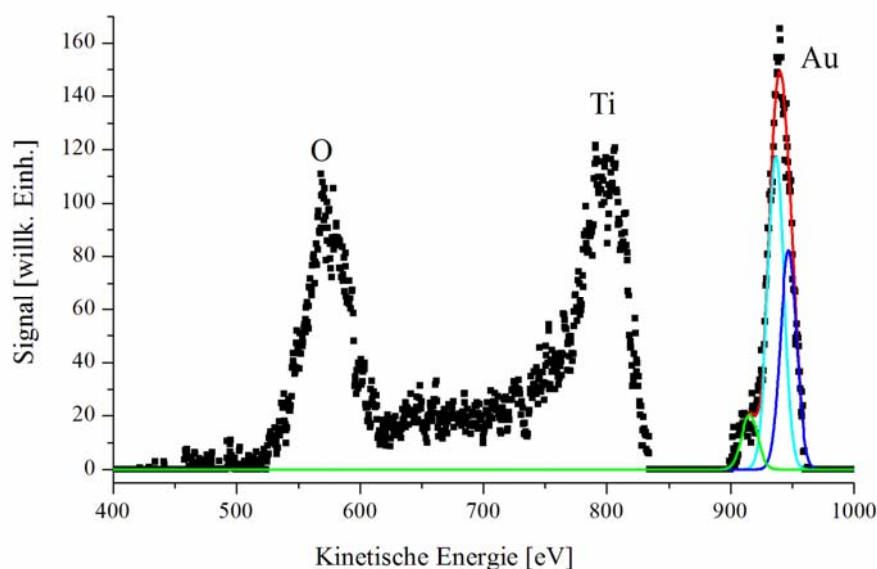


**Abbildung 5.2-2:** LEIS Spektren von 1000 eV  $\text{He}^+$ -Ionen auf  $\text{Re}(10-10)$  in Richtung  $[0001]$  (senkrecht zu den Gräben) unter Variation des Einfallswinkels  $\Psi$  (gemessen zur Oberfläche)

Man erkennt klar, dass sich die Signalmaxima mit steigendem Einfallswinkel zu höheren Energien verschieben. Im Rahmen des Einfachstoßmodells ist dies nicht erklärbar, da in dessen Formalismus die resultierenden Energien unabhängig vom Einfallswinkel sind. Die Ursache müssen also Beiträge der Mehrfachstreuung oder inelastische Effekte sein.

Ähnliche Resultate erhielten Souda und Aono [72-75] für Helium-Ionenstreuung an TaC bzw. Thomas et al. für eine große Anzahl an Substanzen [76]. Sie fanden zumeist zwei verschiedene Signale, die um ca. 20 eV gegeneinander verschoben waren und interpretierten das niederenergetische Signal als in einem Streueignis neutralisiertes und wieder ionisiertes Helium. Das erklärt dann auch die Differenz, denn diese entspricht ungefähr der Ionisationsenergie des Heliums (24,6 eV). Die Verschiebung zu niedrigerer kinetischer Energie bei niedrigerem Einfallswinkel interpretierten sie als stärkeren Beitrag eben jenes Wiederionisationsprozesses. Doch auch bei der vom Einfachstoßmodell vorhergesagten

Energie (hier 958 eV) findet sich praktisch kein Signal. Stattdessen ist in allen Spektren ein Signal bei 913 eV (Halbwertsbreite 13 eV) vorhanden. Da aber in allen Spektren gerade das Einfachstoßsignal vorhanden sein sollte, muss dieses Signal offenbar um 45 eV zu niedrigeren Energien verschoben sein. Tatsächlich wird in der Literatur, z.B. in Referenz [71], diese Diskrepanz zwischen berechneten und experimentellen Spektren gefunden. Als Ursache werden inelastische Effekte angegeben, die zu einer Verschiebung des Streusignals führen. Ungeklärt bleibt allerdings in [71] die Natur dieser Effekte und die Frage, warum sie sich additiv und auf alle Atome gleich auswirken. Es war daher von Interesse zu klären, ob diese Verschiebung auch für die anderen zu untersuchenden Signale Titan, Gold und Sauerstoff gilt. Dazu wird in Abbildung 5.2-3 ein Spektrum von Gold auf Titandioxid gezeigt. Der Einfallswinkel betrug  $45^\circ$ , die kinetische Energie der  $\text{He}^+$ -Ionen 1000 eV. Die experimentell gefundenen Maxima der Signale liegen für Gold bei 940 eV, für Titan bei 800 eV und für Sauerstoff bei 572 eV, die theoretischen Werte (Einfachstoßmodell) hingegen bei jeweils 960, 846 und 600 eV. Für Titan „stimmt“ die Verschiebung, nicht aber für Gold und Sauerstoff. Analysiert man aber das Goldsignal genauer, so lässt es sich in mindestens zwei Signale mit jeweils 13 eV Halbwertsbreite zerlegen (gezeigt ist die Zerlegung in 3 Signale).



**Abbildung 5.2-3:** LEIS Spektrum von Gold auf Titandioxid, der Einfallswinkel beträgt  $45^\circ$

Das niederenergetische Signal erscheint bei 916 eV, die anderen bei 937 und 947 eV. Eine mögliche Erklärung dafür ist folgende: Identifiziert man das niederenergetische Signal mit dem Einzelstoß und die höherenergetischen Signale mit der Mehrfachstreuung an Atomen einer Ebene, so folgt unmittelbar, dass die Neutralisationswahrscheinlichkeit sehr gering sein muss. Da die Mehrfachstreuereignisse, von der reinen Häufigkeit her gesehen, stark

überwiegen [67], kann eine geringe Neutralisationswahrscheinlichkeit tatsächlich zu dieser Intensitätsverteilung führen. Da Gold auf Titandioxid in Form von ein-, zwei- und (seltener) dreilagigen Clustern aufwächst (einen Überblick gibt Lit. [4,77]), ist die Mehrfachstreuung an tieferen Lagen nicht so ausgeprägt. Das erklärt das Fehlen weiterer niederenergetischer Signale (die im Gegensatz dazu beim Rheniumkristall in Abbildung 5.2-2 zu sehen sind). Ungeklärt bleibt allerdings, warum die Neutralisationswahrscheinlichkeit für Gold so klein sein sollte. Ist dieses Erklärungsmodell tatsächlich richtig, ergibt sich für Gold ebenfalls eine Verschiebung von 44 eV.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre in Analogie zu den Arbeiten von Souda und Aono [74,75] das Auftreten von Wiederionisation. Damit entspräche das Signal bei ca. 940 eV dem Einfachstoß und das Signal bei 916 eV dem des wieder ionisierten Heliums. Auch hier müssen aber noch weitere inelastische Prozesse eine Rolle spielen.

Beim Titan hingegen gibt es wegen der oxidischen Struktur (hier Rutil(011)-(2x1), für ein Strukturmodell siehe Abbildung 8.1-8) geometrisch keine Möglichkeit, dass Streuung an mehreren Titanatomen erfolgt. Deshalb ist das Signalmaximum mit der Lage des Einfachstoßsignals zu identifizieren. Der Sauerstoff hingegen ragt bei den Titandioxidoberflächen am weitesten heraus, insofern können tatsächlich höherenergetische Mehrfachstreuereignisse zu der beobachteten Sauerstoff-Signallage führen.

Als Schlussfolgerung dieser Argumentation wird im Rahmen dieser Arbeit angenommen, dass die Einfachstoßsignale um 45 eV zu niedrigeren Energien verschoben sind.

Nach Ermittlung der Signallage ist die Bestimmung der Signalflächen durch den „Untergrund“ (also den Beitrag der Mehrfachstreuung) beeinträchtigt, man sehe das Sauerstoffsignal in Abbildung 5.2-3. Drei verschiedene Strategien zum Untergrundabzug sind vorstellbar:

1. Es kann eine Gerade durch die Signalursprünge gelegt werden.
2. Man kann Differenzspektren bilden: Speziell für das Aufdampfen von Titan auf Rhenium kann das Spektrum für reines Rhenium von dem der Aufdampfschicht subtrahiert werden.
3. Die Mehrfachstreuung wird einfach ignoriert, d.h. die Nulllinie wird als Untergrund angesehen.

Eine ausführliche Diskussion dazu erfolgt im Kapitel 8.1.1.

### 5.3 Rumpfelektronenspektroskopie (XPS)

Durch Anregung mittels Ultraviolett- oder Röntgenstrahlung können Elektronen aus Atomen emittiert werden (Photoeffekt), die so genannten Photoelektronen. Erstere kann Elektronen des Valenzbandes, letztere auch kernnahe Elektronen anregen. Eine Analyse der kinetischen Energie kernnaher Photoelektronen müsste ein elementspezifisches (Fingerprint-) Spektrum ergeben. Durch die bahnbrechenden Arbeiten K. Siegbahns zur Entwicklung eines hoch auflösenden Elektronenanalysators [78,79] konnten die emittierten Elektronen mit einer Energieauflösung gemessen werden, die im Bereich der Energiebreiten sowohl der anregenden Strahlung als auch der natürlichen Lebensdauer der Elektronenübergänge lag. ESCA – Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse oder auch XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) war geboren. Neben den oben genannten Arbeiten von K. Siegbahn bietet insbesondere die Bücher von T. A. Carlson [80] sowie D. Briggs und M. P. Seah [81,82] eine gute Übersicht über die Grundlagen von XPS.

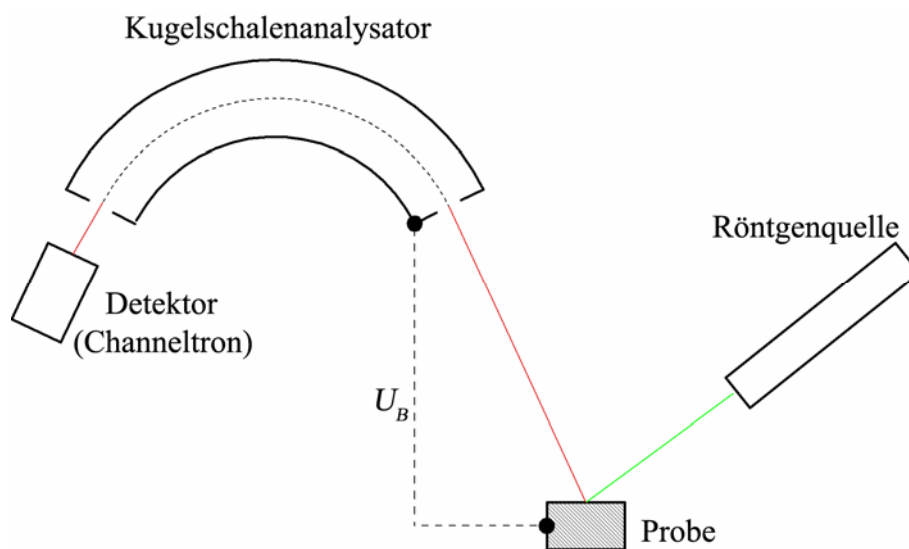


Abbildung 5.3-1: Prinzipieller Aufbau eines XPS-Experiments

In Abbildung 5.3-1 ist der prinzipielle Aufbau eines XPS-Experiments dargestellt. Es besteht aus einer Röntgenquelle, der zu analysierenden Probe, dem Kugelschalenelektronenenergieanalysator und dem Elektronendetektor, einem so genannten Channeltron. Zwischen Analysator und Probe befindet sich zumeist noch ein Linsensystem, welches die Elektronen transferiert und dann auf den Analysatoreintritt fokussiert. Probe, Linsensystem und Analysator sind elektrisch miteinander verbunden. Im Folgenden wird gezeigt, wie ein Spektrum  $N(E)$  einer metallischen Probe entsteht. Damit das Photoelektron die Probe verlassen kann, muss die Energiebilanz



$$E_{kin}^{vac} = h\nu - E_B - e\phi_p \quad (43)$$

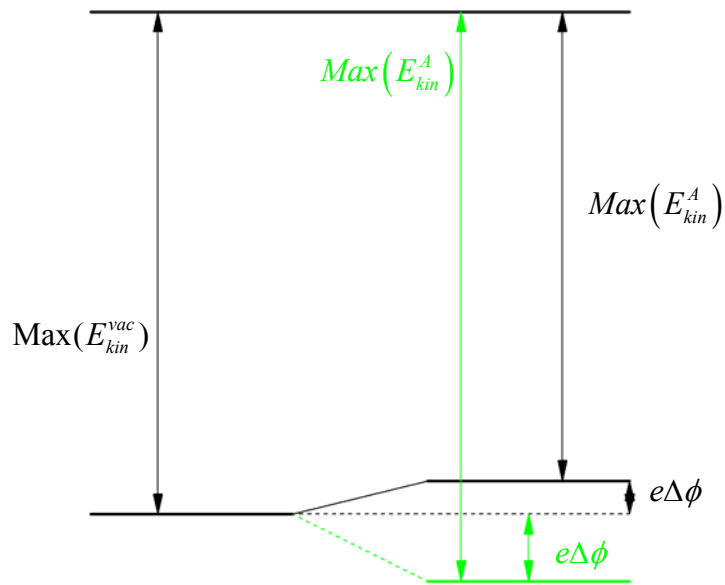
erfüllt sein, wobei  $E_{kin}^{vac}$  die kinetische Energie des Photoelektrons im Vakuum (also in genügend weiter Entfernung von der Probe),  $h\nu$  die Energie der anregenden Strahlung,  $E_B$  die Bindungsenergie des Photoelektrons und  $e\phi_p$  die Austrittsarbeit aus der Probe sind. Die maximale kinetische Energie erhält man für Elektronen des Fermi-Niveaus ( $E_B = 0$ ), die minimale für die tiefsten angeregten Elektronenniveaus, genauer noch, für inelastisch gestreute Elektronen, die gerade noch die Probe verlassen können ( $E_{kin}^{vac} \approx 0$ ). Die Breite des Intervalls der möglichen kinetischen Energien (im folgenden Spektrumsbreite genannt) ergibt sich zu:

$$\text{Max}(E_{kin}^{vac}) - \text{Min}(E_{kin}^{vac}) = h\nu - e\phi_p \quad (44)$$

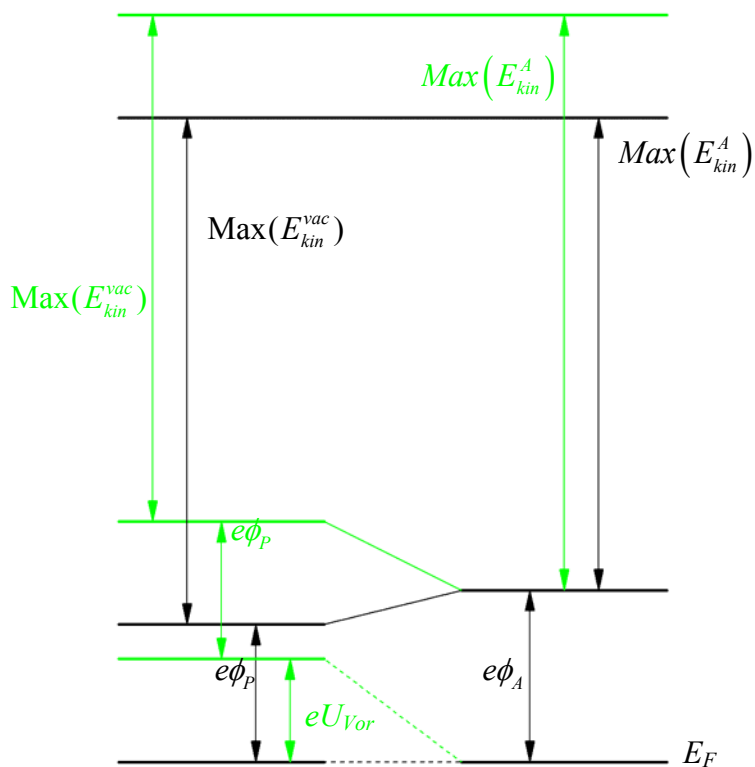
Stehen Analysator und Probe im elektrischen Kontakt zueinander, so treten Elektronen in den Festkörper mit der höheren Austrittsarbeit über. Das geschieht solange, bis durch die Aufladung zwischen beiden ein Kompensationspotential aufgebaut wurde, welches der Differenz der Austrittspotentiale entspricht. Die Folge dessen ist, dass je nach Vorzeichen der Differenz der Austrittsarbeiten,  $e\Delta\phi = e(\phi_p - \phi_A)$ , wobei  $e\phi_A$  die Austrittsarbeit des Analysators ist, die Elektronen in den Analysator beschleunigt oder auf dem Wege dorthin abgebremst werden. Im Fall des Beschleunigens bleibt die Spektrumsbreite erhalten, denn es gilt für die kinetische Energie innerhalb des Analysators  $E_{kin}^A : \text{Max}(E_{kin}^A) > \text{Max}(E_{kin}^{vac})$ , im Falle des Abbremsens jedoch wird ein niederenergetischer Teil des Spektrums abgeschnitten (Abbildung 5.3-2). Die Spektrumsbreite für das Abbremsen lautet dann:

$$\Delta E_{kin}^A = h\nu - e\phi_A \quad (45)$$

Damit kann man aus der Spektrenbreite direkt Austrittsarbeiten bestimmen. In dieser Form ist das Ergebnis allerdings etwas unpraktisch, da man ohne Kenntnis des Vorzeichens von  $e\Delta\phi$  nicht weiß, welche Austrittsarbeit man misst. Dieses Problem lässt sich aber einfach beseitigen, indem an die Probe eine genügend hohe negative Vorspannung  $U_{Vor}$  angelegt wird. Der Effekt ist, dass die Elektronen von der Probe weg beschleunigt werden, also insgesamt wieder eine Beschleunigung zum Analysator stattfindet. Das zugehörige Energiediagramm zeigt Abbildung 5.3-3.



**Abbildung 5.3-2:** Energiediagramm der Spektrenbreiten nach Austritt aus der Probe und bei Eintritt in den Analysator, grün entspricht dem Beschleunigen, schwarz dem Abbremsen auf dem Weg in den Analysator



**Abbildung 5.3-3:** XPS-Energiediagramm (grün mit Vorspannung, schwarz ohne)

Da alle Photoelektronen gleichzeitig emittiert werden, ist eine Energieseparierung notwendig, um die Anzahl energetisch gleicher Elektronen zu bestimmen. Diese erfolgt in einem Elektronengeschwindigkeitsanalysator. Im Folgenden soll nur auf den (verwendeten) Kugelschalenanalysator eingegangen werden.

### 5.3.1 Kugelschalenanalysator

Der Kugelschalenanalysator besteht aus einem Eintritts- und Austrittsspalt sowie zwei konzentrisch angeordneten Kugelschalen der Radien  $R_I$  und  $R_A$  (innen und außen). Diese werden mit einer Spannungsdifferenz  $\Delta U$  belegt, so dass die äußere negativ gegenüber der inneren ist. Die mittlere Äquipotentialfläche zwischen diesen beiden Kugelschalen hat den Radius  $R_0$ . Die kinetische Energie der Elektronen, die sich auf dieser Äquipotentialfläche durch den Analysator bewegen, ist die so genannte ideale Energie oder auch Passenergie (engl: pass energy). Es gilt:

$$e\Delta U = E_{pass} \left( \frac{R_A}{R_I} - \frac{R_I}{R_A} \right) \quad (46)$$

Zusätzlich gelangen auch Elektronen auf Bahnen mit leicht größerem oder kleinerem Radius als  $R_0$  zum Austrittsspalt. Daraus resultiert das Auflösungsvermögen des Analysators:

$$\frac{\Delta E_G}{E_{pass}} = \frac{w}{R_0} + \alpha^2, \quad (47)$$

wobei  $\Delta E_G$  die gesamte Breite des Energieintervalls,  $\alpha$  der Eintrittswinkel zur Normalen des Eintrittspaltes und  $w$  die Breite des Austrittspaltes darstellt. Damit wird klar, dass die Auflösung des Analysators unmittelbar von der idealen Energie (pass energy) abhängt, denn  $w$ ,  $\alpha$  und  $R_0$  sind gerätespezifische Konstanten.

### 5.3.2 Spektrenaufnahme

Zur Spektrenaufnahme muss noch die Passenergie geändert werden. Die einfachste Möglichkeit ist die direkte Veränderung der Passenergie. Diese Methode hat aber den Nachteil, dass die Auflösung des Analysators direkt von der Passenergie abhängt. Deshalb wird zwischen Analysator und Probe eine so genannte Abbremsspannung  $U_{Brems}$  angelegt. Die Passenergie kann dabei unabhängig als konstant (CAE-mode constant analyzer energy) oder als konstantes Verhältnis (CRR-mode, constant relative resolution or constant retard ratio) zur ursprünglichen kinetischen Energie der Elektronen gewählt werden. Für XPS wurde der CAE-Modus gewählt, da die Auflösung über das gesamte Spektrum konstant ist und damit Intensitätsvergleiche von Signalen unterschiedlicher Bindungsenergie möglich sind (vgl. aber Kap. 5.2). Der Nachteil des CAE-Modus ist die Abnahme des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei niedrigen kinetischen Energien.

Durch Verändern der Abbremsspannung und Auftragen der zugehörigen Intensität am Channeltron wird ein Spektrum erzeugt, welches einfach in ein Spektrum in Abhängigkeit von der Bindungsenergie überführt werden kann:

In Abhängigkeit der Austrittsverhältnisse von Probe und Analysator sind zwei Fälle zu unterscheiden:  $\phi_p \leq \phi_A$  und  $\phi_p > \phi_A$ . Zuerst sei  $\phi_p \leq \phi_A$  wie in Abb. \* gezeigt. Für  $eU_B = 0$  und  $E_{kin}^A \approx 0$  wird die Bindungsenergie maximal:

$$E_B = h\nu - e\phi_A. \quad (48)$$

Für die maximale Abbremsspannung, bei der noch Photoelektronen zum Channeltron gelangen, gilt  $E_{kin}^A, E_B \approx 0$ :

$$eU_B = h\nu - e\phi_A \quad (49)$$

Damit lässt sich die x-Achse des Spektrums leicht in die Bindungsenergie überführen:

$$E_B = h\nu - e\phi_A - eU_B \quad (50)$$

Wird nun mit genügend großer, absinkender Abbremsspannung gemessen und an einem bestimmten Punkt Intensität am Channeltron registriert, so ist hier  $E_B = 0$  und bei Absinken der Intensität auf Null mit  $eU_B = 0$  gilt  $E_B = h\nu - e\phi_A$ , welches auch die Breite des Spektrums darstellt. Der Nullpunkt der Bindungsenergie ist als Fermienergie  $E_F$  wohldefiniert, das Maximum der Bindungsenergie hingegen nur bei Kenntnis der Austrittsarbeit des Analysators. Bisher wurde der Fall  $\phi_p \leq \phi_A$  betrachtet. Der andere Fall,  $\phi_p > \phi_A$ , ist keineswegs analog, denn hier ist die minimale kinetische Energie im Analysator nicht Null, sondern gleich der Differenz der Austrittsarbeiten:

$$\text{Min}(E_{kin}^A) = e(\phi_p - \phi_A). \quad (51)$$

Das Maximum der Bindungsenergie ergibt sich dann mit  $eU_B = 0$  zu:

$$E_B = h\nu - e\phi_A - e(\phi_p - \phi_A) = h\nu - e\phi_p. \quad (52)$$

Am Minimum,  $E_B = 0$ , ist allerdings  $eU_B = h\nu - e\phi_p$  und damit ist  $h\nu - e\phi_p$  die Breite des Spektrums. Auch hier existiert eine eindeutige Abbildung der x-Achse von  $eU_B$  zu  $E_B$ :

$$E_B = h\nu - e\phi_p - eU_B. \quad (53)$$

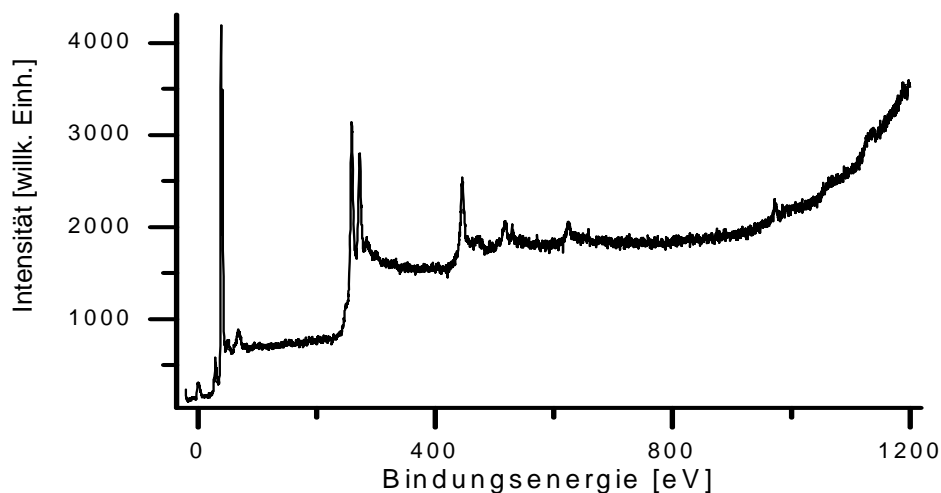
Dieser Fall lässt sich in der Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie (UPS) zur Messung der Austrittsarbeit der Probe ausnutzen. Allerdings wird oft bei der Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie die Probe mit einer negativen Vorspannung gegenüber dem Analysator belegt (Bezugspunkt ist das Fermi-niveau). Ist diese Vorspannung genügend groß, erhält man in jedem Fall die Austrittsarbeit der Probe (siehe Abbildung 5.3-3). Der Grund für

das Anlegen der Vorspannung ist die Trennung der Signalintensitäten der Sekundärelektronen der Probe von denen, die durch elektronische Anregung im Spektrometer erzeugt werden. Der Ursprung des Spektrums für leitende Proben ist also in jedem Fall die Fermienergie, deshalb sind die Bindungsenergien hier auf die Fermienergie bezogen. Eine Eichung der Bindungsenergieskala lässt sich aber auch über bekannte Niveaus (z.B.  $\text{Au}4f_{7/2} = 84,0 \text{ eV}$  und  $\text{Cu}3p_{3/2} = 934,0 \text{ eV}$  [83], Appendix 13.3) durchführen.

*Anmerkung:* Die Problematik der Austrittsarbeiten wird in der Literatur uneinheitlich dargestellt. So ist in G. Ertl und J. Küppers Lehrbuch [83] der Fall in Abb. 4.10., S. 101 der Fall  $\phi_p \leq \phi_A$  gezeichnet, aber das Ergebnis des anderen Falls wird erhalten. D. Briggs und J. C. Rivière in [84] wiederum setzen eine Austrittsarbeit  $\phi$  als Mischterm der Analysator- und Probenaustrittsarbeit in die Gleichung für  $E_{kin}^A$  ein.

### 5.3.3 Zur Analyse des XP-Spektrums

In Abbildung 5.3-4 ist ein XP-Übersichtsspektrum des verwendeten Rheniumkristalls gezeigt. Anregende Strahlung ist nichtmonochromatische Al  $k_\alpha$ -Strahlung (1486,6 eV).



**Abbildung 5.3-4:** XP-Übersichtsspektrum des verwendeten Rheniumkristalls

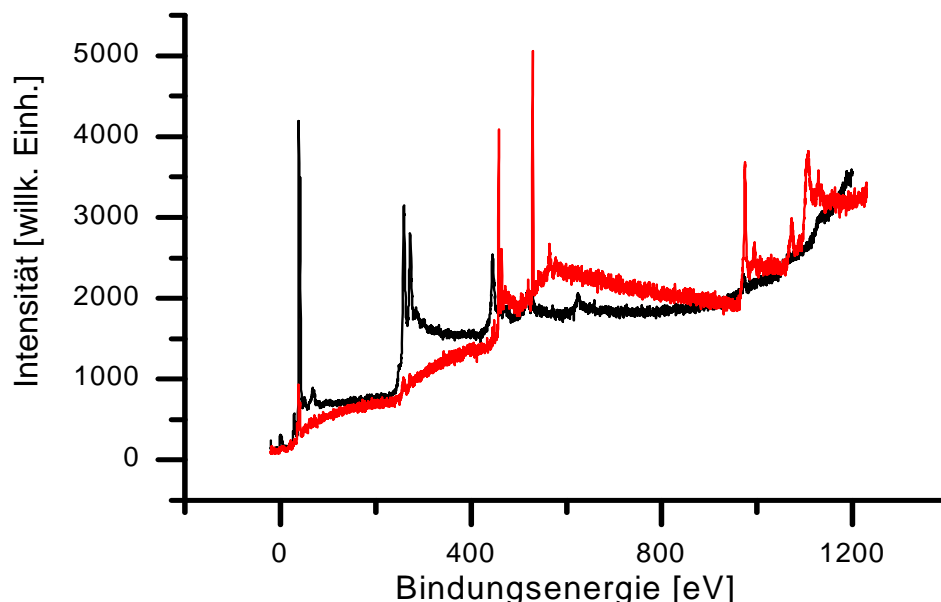
Deutlich zu erkennen sind die Fermikante bei  $E_B = 0 \text{ eV}$  sowie mehrere schmale Signale, die zum Teil einzeln, zum Teil doppelt vorkommen, die Rheniumelektronenniveaus zugeordnet werden können. Auf der niederenergetischen Seite dieser Signale ist jeweils ein deutlich kleineres Signal zu sehen. Dieses ist der nicht monochromatischen Röntgenstrahlung geschuldet. Weiterhin steigt mit jedem Signal der Untergrund an. Die Ursache dafür sind

Streuungsprozesse im Rheniumkristall, die die Photoelektronen bei höherer Bindungsenergie (das heißt bei niedrigerer kinetischer Energie) erscheinen lassen. Letztendlich ist der Anstieg des Rausch- zu Signalintensitätsverhältnisses eine Folge der konstanten Passenergie.

Aus diesem Spektrum (mit höherer Auflösung) können mehrere Informationen gewonnen werden: die exakte energetische Lage der Signale, ihre Form (speziell Breite und Aufspaltung) sowie ihre Intensität. Dafür ist es nötig, den Untergrund in geeigneter Weise abzuziehen. Wie man aus diesen Informationen unter Annahme geeigneter Modelle Rückschlüsse auf die chemische Umgebung, sowie auf Quantität und Verteilung der verschiedenen Elemente ziehen kann, wird im Folgenden beschrieben.

### 5.3.3.1 Untergrundabzug

Zur Verdeutlichung der Notwendigkeit eines geeigneten Untergrundabzuges sind in Abbildung 5.3-5 die Übersichtsspektren des Rheniumkristalls und einer dicken Titandioxidschicht auf diesem Rheniumkristall gegenübergestellt. Auffällig ist beim Titandioxidspektrum der starke Untergrund im Bereich bis  $E_B = 400$  eV. In diesem Bereich liegt nur ein schwaches Titansignal (Ti 3s bei 37 eV). Der Untergrund stammt hier offenbar nicht von Elektronen vom Titandioxid, sondern von inelastisch und elastisch gestreuten Elektronen der Re 4f ( $E_B$ : 43, 45 eV) und 4d ( $E_B$ : 263, 277 eV) Niveaus.



**Abbildung 5.3-5:** XP-Übersichtsspektren von Titandioxid (rot) und Rhenium (schwarz)

Es gibt mehrere Methoden, das Signal vom Untergrund zu trennen. Am einfachsten ist es, eine Gerade in geeigneter Weise durch die nieder- und hochenergetische Anstiegsflanke zu

legen [85]. Mehr physikalischen Hintergrund besitzt die Methode nach Shirley [86]. Sie impliziert, dass mit steigender Signalintensität der Untergrund aus *inelastisch* gestreuten Elektronen zunimmt, der Untergrund wird also proportional zur integrierten Signalintensität angesetzt. Gleichzeitig werden die elastisch gestreuten Photoelektronen vernachlässigt. Die dritte Untergrundsubtraktionsmethode stammt von Tougaard [87-89]. Hier wird unter Annahme einer bestimmten Verteilung der interessierenden Substanz im Festkörper (z.B. verborgene Schicht, Inseln, Schicht auf der Oberfläche) der Untergrund aus *elastisch und inelastisch* gestreuten Elektronen berechnet. Diese Methode ist die genaueste, aber auch rechenaufwendigste. Ihr Vorteil liegt u. a. darin, dass die Information über die Verteilung der zu messenden Substanz im Festkörper, die im Elektronenuntergrund enthalten ist, aus *einem* Spektrum extrahiert werden kann. Eine weitere Methode ist die experimentelle Bestimmung des Untergrundes mittels Elektronenverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy, EELS). Dies wurde von Oku und Mitarbeitern tatsächlich für Titandioxid angewendet [90]. Da in der vorliegenden Arbeit Intensitäten nur relativ zueinander bestimmt wurden, konnte die weniger aufwendige Untergrundsubtraktionsmethode nach Shirley benutzt werden, da der hierbei möglicherweise jeweils entstehende Folgefehler herausgerechnet wird. Über die Verteilung der interessierenden Spezies kann neben der XPS-Signalentwicklung während des Filmwachstums mit den anderen Methoden (LEIS, LEED, XRD) Genaueres ausgesagt werden.

### 5.3.3.2 Bindungsenergie

Die Bindungsenergie eines Energieniveaus  $k$ , d.h. die Energie, die nötig ist, ein Elektron des Niveaus  $k$  aus dem Atom auf das Vakuumniveau anzuheben, ist als Differenz des Endzustands des  $(N-1)$  Elektronensystems und des anfänglichen  $N$  Elektronensystems definiert:

$$E_B^{\text{vac}}(k) = E^{\text{end}}(N-1, k) - E^{\text{start}}(N) \quad (54)$$

Eine einfache Näherung für die Bindungsenergie ist Koopmans Theorem: die  $(N-1)$  Elektronen befinden sich vor und nach der Emission im gleichen energetischen Zustand:

$$E_B^{\text{vac}}(k)_{K.T.} = -\varepsilon_k \quad (55)$$

Diese Näherung vernachlässigt allerdings relativistische und Korrelations-Effekte sowie die Tatsache, dass sich das  $(N-1)$  Elektronensystem infolge der geringeren Abschirmung der Kernladung reorganisiert und so die Gesamtenergie verkleinert (Relaxation). Damit kann die

Bindungsenergie unter Einbeziehung der Anteile für Relaxation, relativistische Effekte und Korrelation ( $\delta\epsilon_{relax}$ ,  $\delta\epsilon_{rel}$ ,  $\delta\epsilon_{corr}$ ) genauer als

$$E_B^{vac}(k) = -\epsilon_k - \delta\epsilon_{relax} + \delta\epsilon_{rel} + \delta\epsilon_{corr} \quad (56)$$

geschrieben werden. Typische Relaxationen sind Anregungen der verbliebenen (N-1) Elektronen in höhere Zustände sowie auf das Vakuumniveau. Diese sind inneratomare Relaxationen. Zusätzlich gibt es aber auch außeratomare Relaxationen, so wird z.B. in einem Metall die Ladungsumverteilung der Leitungselektronen (Bildladung) *lokal* zu einem elektrisch neutralen Endzustand am (kernnah) ionisierten Atom führen.

### 5.3.3.3 Spin-Bahn Aufspaltung

Verlässt ein Elektron ein vollständig besetztes Energieniveau mit der Nebenquantenzahl  $l > 0$  können die (n-1) Elektronen (im Rahmen der LS-Kopplung) die Zustände  $j = l + \frac{1}{2}$ ,  $l - \frac{1}{2}$  mit der Besetzungswahrscheinlichkeit  $2l$  und  $(2l + 2)$  einnehmen.

### 5.3.3.4 Halbwertsbreite

Die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) eines Signals ist definiert als die Breite bei halber Höhe des Signals und setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen: der natürlichen Breite des eigentlichen Energieniveaus (welche umgekehrt proportional zur Lebensdauer des ionisierten Zustandes ist), der Linienbreite des anregenden Lichtes sowie der Auflösung des Analysators. Die beiden letzteren sind Experiment-spezifische Konstanten, die natürliche Linienbreite eines bestimmten Energieniveaus eines chemischen Elements sollte innerhalb ein und derselben Substanz ebenfalls eine Konstante darstellen. Dies bedeutet insbesondere, dass sie nahezu unabhängig von der Konzentration dieser Substanz sein sollte. Das ist insofern wichtig, da Änderungen der Halbwertsbreite innerhalb ähnlicher Systems auf das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Spezies desselben chemischen Elements mit leicht unterschiedlicher chemischer Verschiebung hindeuten.

Das zusammengesetzte Signal kann als eine gemischte Gauß-Lorentz Funktion geschrieben werden [91].

Insbesondere bei Metallen mit hoher Elektronendichte am Fermi-Niveau sind die Signale wegen der Anregung von Elektronen in unbesetzte Einelektronenniveaus über der Fermi-Energie auf der niederenergetischen Seite ( $E_{kin}$ ) verbreitert [84]. In diesem Fall ist ein Asymmetrie-Faktor zu berücksichtigen.



### 5.3.3.5 Bindungsenergieverschiebung

Tritt ein chemisches Element in zwei unterschiedlichen Substanzen A und B auf, so kann die Bindungsenergie­differenz eines bestimmten Energieniveaus  $k$  einerseits in Form der Gesamtenergien unter Verwendung von Gl. (54) geschrieben werden:

$$\Delta E_B^{\text{vac}}(k_{A,B}) = \left( E^{\text{end}}(N-1, k) - E^{\text{start}}(N) \right)_A - \left( E^{\text{end}}(N-1, k) - E^{\text{start}}(N) \right)_B. \quad (57)$$

Andererseits kann die korrigierte Koopman Energie (Gl. (56)) verwendet werden:

$$\Delta E_B^{\text{vac}}(k) = -\Delta \varepsilon_k - \Delta \delta \varepsilon_{\text{relax}} + \Delta \delta \varepsilon_{\text{rel}} + \Delta \delta \varepsilon_{\text{corr}} \quad (58)$$

Auch hier wird eine Unterscheidung nach Beiträgen des Systems im Grundzustand ( $\Delta \varepsilon_k$ ) und im Endzustand ( $\Delta \varepsilon_{\text{relax}}$ ) vorgenommen, allerdings ist die Bedeutung eine gänzlich andere.

Während im ersteren Fall Differenzen von Gesamtenergien zu berücksichtigen sind, sind es im zweiten Fall Differenzen von Energie-Niveaus. Ein wesentlicher Unterschied dieser beiden Ansätze ist die unterschiedliche Berücksichtigung der Abschirmung durch Elektronen des Gesamtsystems. Ein sehr einfaches Modell reduziert die Differenz in der Koopman-Energie auf die Unterschiede in der Ladungsverteilung um das Atom. Dies gilt tatsächlich so nur für Ionenkristalle. Unter weiterer Annahme, dass der Beitrag der Relaxationsenergien klein ist, werden Bindungsenergieverschiebungen direkt mit der unterschiedlichen chemischen Umgebung korreliert. Dieses Modell ist meist gemeint, wenn von Anfangszustandsverschiebungen (initial state shifts) die Rede ist. Selbst wenn die Richtung der Verschiebung stimmt, muss aber keineswegs das Modell stimmen, vielmehr können sich die Unterschiede der Relaxations- und Koopmans-Energien jeweils herausrechnen (Beispiel siehe [92]).

Eine Möglichkeit, Totalenergien des ionisierten Zustandes zu erhalten, ist die so genannte (Z+1)-Näherung. Die Idee dahinter ist, dass die Entfernung eines kernnahen Elektrons sich auf die Valenzelektronen ungefähr so auswirkt, als ob die Kernladung um 1 erhöht wurde. Eine ähnliche Näherung ist unter Chemikern als der isoelektronische Effekt bekannt (CO ist isoelektronisch zu  $\text{NO}^+$  und hat demzufolge chemisch ähnliche Eigenschaften). Speziell bei Adsorbatsystemen lassen sich über Born-Haber-Kreisprozesse die entsprechenden Energiedifferenzen ausrechnen [92].

### 5.3.4 XPS-Signalanpassung der Titanoxide

Ein häufiges Problem bei der Quantifizierung eines XPS-Signals entsteht, wenn sich zwei oder mehr Signale überlappen. Sind die Anzahl der Signale und ihre Signalformen bekannt

bzw. können plausibel angenommen werden (z.B. durch Vergleich mit ähnlichen Systemen), so ist das gemessene Signal eine Linearkombination der Einzelsignale. Schwierig wird es erst, wenn eines der Signale in seiner Form unbekannt ist. Für die Titanoxide ist das leider der Fall. Nur die Signale für reines Titan und Titandioxid sind einzeln messbar. Das grundlegende Problem ist die Tatsache, dass die natürlich vorkommenden Titansuboxide an der Oberfläche immer zu Titandioxid oxidiert sind. Sie müssen also unter UHV-Bedingungen gespalten werden. Trotzdem werden die Titansuboxide durch die Restgase im UHV, insbesondere Wasser, an der Oberfläche oxidiert [93].

Zur Durchführung der Signalanpassung wurde das Programm „XPSpeak“ von R. W. M. Kwok benutzt.

#### ***5.3.4.1 Titan-2p XP-Spektren von TiO***

S. Bartkowski et al. [93] hatten durch Spaltung von Titanmonoxidkristallen ein fast reines Titan(2+) 2p-Signal aufnehmen können. Die Signalform ist komplex, das  $Ti2p_{3/2}$  Signal erscheint bei ca. 454,6 eV, die Spin-Bahnaufspaltung beträgt 6,0 eV. Die Komplexität wird in einer Arbeit von Barman und Sarma [94] noch deutlicher, in der Titanoxide in einem stöchiometrischen Bereich von  $TiO_x$  mit  $0,8 < x < 1,3$  untersucht wurden. Die XP-Spektren in beiden Arbeiten zeigen, dass neben Titandioxidbeiträgen noch zusätzliche Elektronenenergieverluste z.B. durch Plasmonen auftreten müssen. Die genaue Ursache ist ungeklärt. Des Weiteren sind die Ti 2p-Signale im TiO asymmetrisch. Wegen der Komplexität ist eine genaue Analyse mittels definierter 2p-Funktionen ohne weitere Untersuchungen z.B. mittels Elektronenverlustspektroskopie [90] praktisch unmöglich.

#### ***5.3.4.2 Titan-2p XP-Spektren von Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

Nach bestem Wissen des Autors enthalten alle in der Literatur veröffentlichten Ti 2p XP-Spektren von  $Ti_2O_3$  mehr oder weniger große  $TiO_2$  Anteile. In der Referenzliteraturzeitschrift „Surface Science Spectra“ [95] S. 374 ist ein Beispielspektrum mit deutlichen Titandioxidanteilen angegeben. Durch Anpassen des ebenfalls angegebenen Ti 2p-Signals für  $TiO_2$  erhält man ein Signal, dessen niederenergetisches Maximum (Ti  $2p_{3/2}$ ) 2,1 eV unterhalb des entsprechenden für  $TiO_2$  liegt (457,1 eV). Dieser Abstand wird auch zumeist in der Literatur gefunden (2,4 – 1,7 eV) [42,43,96-98].

### 5.3.4.3 Titan-2p XP-Spektren von TiO<sub>2</sub>

In Tabelle 5.3-1 ist eine Literaturanalyse gezeigt. Die jeweils in der angegebenen Literatur abgebildeten Spektren wurden digitalisiert und mittels des Programms „XPSPeak“ von R. W. M. Kwok unter Verwendung eines Shirley-Untergrundes angepasst. Die Parameter für die beste Simulation sind angegeben.

Literatur	2p <sub>3/2</sub> / FWHM	2p <sub>1/2</sub> / FWHM	SOS	%GL	Flächenverhältnis 2p <sub>3/2</sub> : 2p <sub>1/2</sub>
[99], Fe	457,3 / 2,0	463,0 / 2,5	5,7	40	2,21 : 1
[99], Cu	457,4 / 1,9	463,0 / 2,6	5,6	40	1,99 : 1
[99], Hf	457,5 / 2,0	463,2 / 2,6	5,5	40	2,18 : 1
[99], Cr	457,3 / 1,9	462,9 / 2,5	5,6	40	2,12 : 1
[97]	458,5 / 1,5	464,2 / 2,2	5,7	25	2,16 : 1
[100]	458,6 / 1,6	464,5 / 2,3	5,9	42	2,01 : 1
[101]	458,8 / 1,5	464,5 / 2,2	5,7	42	2,21 : 1
[8]	458,0 / 1,4	463,7 / 2,3	5,7	34	1,99 : 1
[102]	459,2 / 1,5	464,8 / 2,2	5,6	40	2,11 : 1
[9]	459,1 / 1,3	464,8 / 2,1	5,7	53	1,99 : 1
[43]	458,7 / 1,8	464,4 / 2,4	5,7	4 / 0	2,27 : 1
[103]	459,3 / 1,6	464,9 / 1,9	5,6	30	2,60 : 1
[98]	458,5 / 1,6	464,2 / 2,3	5,7	0 / 2	2,03 : 1
[104]	458,5 / 1,6	464,2 / 2,6	5,7	21	1,86 : 1
[90]	/ 1,2	/ 2,1	5,6	47	1,84 : 1
[95] S. 384	459,3 / 1,5	465,0 / 2,3	5,7	50/6	2,48 : 1

**Tabelle 5.3-1:** Literaturanalyse der Titan-2p-XP-Spektren von Titandioxid

Man erkennt insbesondere eine große Streuung sowohl der Bindungsenergien für das Ti 2p<sub>3/2</sub> Niveau von 457,3 bis 459,3 eV, als auch der Flächenverhältnisse der Spin-Bahn aufgespaltenen Ti 2p-Signale von 2,6 bis 1,84. Deutlich wird auch, dass die Halbwertsbreiten für die Ti 2p<sub>3/2</sub> und 2p<sub>1/2</sub> Signale nicht gleich sind.

### 5.3.4.4 Sauerstoff-1s XP-Spektren

Das Sauerstoff-1s-Signal kann bei der Bestimmung des Titan-Oxidationszustandes hilfreich sein. Einerseits findet man einen Zusammenhang der Bindungsenergien dahingehend, dass das Sauerstoff-1s-Signal zu um so niedrigeren Bindungsenergien verschoben wird, je höher das Titan oxidiert ist [93,104]. Andererseits kann mittels des Flächenverhältnisses der Sauerstoff und Titan (4+) Signale die Zuordnung eines Sauerstoffsignals zu Titandioxid

erfolgen (unter Berücksichtigung der Atomsensitivitätsfaktoren sowie der Abschwächung durch dicke Schichten). Durch die Verhältnisse der Sauerstoffsignale untereinander kann man dann die unterschiedlichen Anteile der Titanoxide (unter Annahme einer bestimmten Verteilung der verschiedenen Titanoxide – siehe Kap. 5.3.5) bestimmen. Die niederstöchiometrischen Titanoxidsignale sind dafür eher nicht geeignet, vor allem wegen der unbekanntenen Atomsensitivitätsfaktoren.

#### **5.3.4.5 Signalanpassung**

In der Literatur werden zwei wesentliche Möglichkeiten zur Signalanpassung der Titanoxide diskutiert. Die eine besteht in der bereits erwähnten Möglichkeit, bekannte Signale ( $\text{TiO}_2$  und Ti) von dem Gesamtsignal abzuziehen und die Differenz geschlossen zu interpretieren [104,105]. Die andere nimmt neben den experimentell ermittelten oder der Literatur entnommenen Parametern für die Titan- und Titandioxid-Signale (siehe Kap. Analyse des XP-Spektrums) zusätzlich gleiche Parameter (außer der energetischen Lage) für die dazwischen liegenden  $\text{Ti}(2+$  und  $3+)$ -Signale und passt alle Signale gleichzeitig an [96].

Neben den offensichtlichen Nachteilen beider Methoden ist wohl bereits die starre Annahme, dass das Gesamtsignal aus maximal fünf Signalen für alle fünf Oxidationsstufen des Titans zusammengesetzt ist, nicht richtig. Bedenkt man die Fähigkeit der Titanoxide, durch kristallographische Scherung die unterschiedlichsten Stöchiometrien herzustellen (vgl. Kapitel 3), wird klar, dass den einzelnen Titanatomen keine Oxidationszahl in dem diskreten Sinn einer ganzen Zahl zuzuordnen ist. Vielmehr wird das gesamte Spektrum aus einer Vielzahl von Spektren jeweils kristallographisch identischer Titanatome zusammengesetzt sein. Tatsächlich wurde für die Sauerstoffadsorbatphasen auf  $\text{Ru}(0001)$  gefunden, dass Rutheniumatome mit Kontakt zu ein, zwei oder drei Sauerstoffatomen eine Energieverschiebung des  $3d_{5/2}$ -Niveaus von bis zu einem Elektronenvolt aufweisen [26]. Auch hier ist eine Vergabe von Oxidationszahlen nicht gerechtfertigt, obwohl Rechnungen zeigten, dass der Hauptanteil der Verschiebung auf „initial state“ Effekte (dazu gehören Ladungsverschiebungen im Sinne von Oxidationszahlen) zurückzuführen ist.

#### **5.3.5 Quantifizierung**

Besteht eine Probe aus zwei Elementen A und B, ist es wünschenswert, durch Messung der XPS-Signale beider Elemente die Zusammensetzung der Probe quantitativ zu ermitteln. Die Quantifizierung eines XPS-Signals ist auch unter der Annahme eines Modells nicht trivial, da mehrere Einflüsse gleichzeitig wirken: der Wirkungsquerschnitt für die Emission eines

Elektrons aus einem bestimmten Energie-Niveau bei der Energie der anregenden Strahlung, inelastische und elastische Streuprozesse im Festkörper, die Rauigkeit der Probe, die Transmissionsfunktion des Spektrometers für Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie, die Detektionswahrscheinlichkeit der Elektronen, die Verteilung der anregenden Strahlung im Festkörper sowie die räumliche Verteilung der Elektronen nach Austritt aus der Probe.

Durch Bezug auf einen geeigneten Standard können dabei alle Faktoren mit Ausnahme der elastischen und inelastischen Streuprozessen herausgerechnet werden. Aus diesem Grund ist es viel einfacher, *relative* Intensitäten zu quantifizieren. Dass dies ohne eine Modellannahme über die Verteilung des Elementes A in B (oder umgekehrt) nicht möglich ist, hat Tougaard sehr eindrucksvoll demonstriert [89]. Im Folgenden werden als Modell nur dünne Schichten auf einem Substrat betrachtet.

Für eine Schicht des Adsorbates A mit der uniformen Schichtdicke  $d_A$  auf dem Substrat S gilt für die Intensität eines Signals des Adsorbates A mit der kinetischen Energie  $E_A$ :

$$I_A = I_{0,A} \cdot \left( 1 - e^{-\left( \frac{d_A}{\lambda(E_A) \cos \alpha} \right)} \right) \quad (59)$$

wobei  $I_{0,A}$  die Intensität des Adsorbates für sehr dicke Schichten und  $\lambda(E_A)$  die mittlere inelastische freie Weglänge (IMFP, inelastic mean free path) der Elektronen der Energie  $E_A$  im Adsorbat A und  $\alpha$  der Winkel zwischen dem Weg in den Analysator und der Oberflächennormalen darstellen. Die Grundlage für diese Formel ist das Lambert-Beersche Gesetz, welches die Intensitätsabnahme eines parallelen Lichtstrahls durch eine planparallele Platte der Dicke  $d$  beschreibt. Die hierbei übertragene Annahme, dass ein einmal aus der Richtung des Analysators abgelenktes Elektron nichts mehr zur Intensität beiträgt, gilt allerdings wegen elastischer Streuprozesse nicht immer [106]. Bei geringen Abweichungen von  $\alpha = 0$  ist aber im Allgemeinen die exponentielle Abnahme nach Gl. (59) gültig [107,108]. Die mittlere inelastische freie Weglänge ist substanzabhängig und lässt sich über verschiedene Modelle berechnen, hierbei kam ein Programm vom NIST (National Institute of Standards and Technology) zum Einsatz [109].

### 5.3.5.1 Intensitäten in der X-ray Photoelektronenspektroskopie als Funktion der Aufdampfzeit

Wächst eine Adsorbatschicht einer Substanz S auf einem Substrat P auf und verfolgt man XPS-Signale der Schicht bzw. des Substrates in Abhängigkeit von der Zeit, lassen sich unter gewissen Einschränkungen Aussagen über den Wachstumsmodus der Schicht treffen. Eine weit verbreitete Ansicht ist z.B., dass das Auftreten eines Knicks im Intensitätsverlauf nach einer Zeit  $t_0$  auf den Abschluss der ersten Monolage hindeutet. Mithin wird dies bei bekanntem Fluss zu einer Bestimmung der Menge einer Monolage herangezogen. Dieses Bild ist allerdings nicht korrekt, wie am nachfolgenden Beispielmodell des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstums (vgl. Kap. 4.4.2) gezeigt werden soll.

Die folgenden Ausführungen gelten für das in Kap. 4.4.2 beschriebene Multilagenwachstum, d. h. zum Ersten: Man kann jede Adsorbatschicht in uniforme Lagen unterteilen. Weiterhin soll die Gleichung (59) uneingeschränkt gelten (insbesondere soll die mittlere inelastische freie Weglänge nicht von der Adsorbatschichtdicke abhängig sein, siehe dazu [110]). Kennt man die Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit von der Zeit, dann lässt sich die Intensität  $I(t)$  des Adsorbatsignals als Funktion der Aufdampfzeit berechnen (wegen der diskreten Schichtdicken als Summe):

$$I(t) = \frac{I_0^S}{A_{ML}} \sum_{d(t)=d(t)_{\min}}^{d(t)_{\max}} A^{\exp}(d(t)) \left( 1 - e^{-\left(\frac{d(t)}{\lambda(E_A)\cos\alpha}\right)} \right). \quad (60)$$

Dabei meint  $A^{\exp}(d(t))$  die *exponierte* Fläche mit der Schichtdicke  $d$  zu der Zeit  $t$ . Man kann mathematisch leicht mittels vollständiger Induktion zeigen, dass für eine und dieselbe aufgedampfte Stoffmenge unterschiedliche Schichtdickenverteilungen auch unterschiedliche Intensitäten erzeugen. Wären alle Größen in der Gleichung (60) beliebig genau bestimmbar, so könnte man direkt aus der Intensität die Schichtdickenverteilung ermitteln. Erst unter dieser Voraussetzung ist es sinnvoll, Wachstumsmodelle anzunehmen, ohne den tatsächlichen Wachstumsmodus zu kennen.

Als konkrete Beispiele sollen die zwei Modelle zum Schichtwachstum aus dem Kap. 4.4 dienen, das Wachstum ohne Diffusion (Poisson-Verteilung) und das gleichmäßige simultane Multilagenwachstum.

### 5.3.5.1.1 Intensitäten des Wachstums ohne Diffusion (Poisson-Verteilung)

Die Flächenverteilung aus Kap. 4.4.1 für die *exponierte* Fläche der k-ten Schicht zu der Zeit t lautet:

$$\frac{A^{\text{exp}}(d_k, t)}{A_{ML}} = \left( \frac{t}{t_{ML}} \right)^k \frac{e^{-\left(\frac{t}{t_{ML}}\right)}}{k!}. \quad (61)$$

Damit folgt mit der Schichtdicke  $d_k = d_{ML} \cdot k$  sofort aus Gl. (60) die Intensität zum Zeitpunkt t:

$$I(t) = I_0 \sum_{k=1}^{\infty} \left( \frac{t}{t_{ML}} \right)^k \frac{e^{-\left(\frac{t}{t_{ML}}\right)}}{k!} \left( 1 - e^{-\left(\frac{kd_{ML}}{\lambda \cos \alpha}\right)} \right). \quad (62)$$

Betrachtet man relative Intensitäten, dann besitzt dieses Modell nur die Zeit zum Füllen der Monolage ( $t_{ML}$ ) als Parameter. Ist dieser unbekannt oder der Fluss nicht konstant, kann man durch Bestimmung der Fläche der unbedeckten Schicht zu der Zeit t mit anderen Methoden den Fluss entsprechend der Gleichung (9) aus Kap. 4.4.1 ersetzen:

$$\frac{t}{t_{ML}} = -\ln \left( \frac{A_s^{\text{exp}}(t)}{A_{ML}} \right)$$

Dieses Vorgehen wurde u. a. in der Literatur [111] angewandt. Die Fläche des Substrates wurde mittels LEIS bestimmt. Ein Vergleich mit einer Untergrundanalyse nach Tougaard zeigte, dass auf Grund von Abschattungseffekten insbesondere bei hohen Inseln der Fehler der Substratflächenbestimmung mit LEIS sehr hoch ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Gegensatz dazu immer der Fluss ermittelt und konstant gehalten.

### 5.3.5.1.2 Intensitäten des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstums

Unter Verwendung der Formeln für das gleichmäßige simultane Multiwachstum aus Kap. 4.4.2 kann unmittelbar die Intensität in Gl. (60) bestimmt werden. Der Übersichtlichkeit halber noch mal kurz ein paar Definitionen dieses Wachstumsmodus: Die Lagen werden vom Substrat aus gezählt und mit k bezeichnet. Der Superindex w an k kennzeichnet wachsende Lagen. Die Zeit mit dem Index  $v_eL$  ist eine ausgezeichnete, nach ihr ist die erste Lage mit  $k = 1$  vollendet. Zuerst soll die Wachstumsgeschwindigkeit variabel sein, d.h. t kleiner oder

gleich  $t_{veL}$  gelten. Dann ändert sich nur die *exponierte* Fläche der obersten Lage ( $k_{max}^w$ ), die *exponierte* Fläche aller anderen Lagen ( $k^w < k_{max}^w$ ) ist konstant:

$$I(t, t \leq t_{veL}) = \frac{I_0}{A_{ML}} \left( \sum_{k^w=1}^{k_{max}^w-1} \frac{1}{m} A_{ML} \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{k^w d_{ML}}{\lambda \cos \alpha}\right)} \right) + A^{exp} \left( d_{k_{max}^w} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{k_{max}^w d_{ML}}{\lambda \cos \alpha}\right)} \right) \right), \quad (63)$$

mit

$$k_{max}^w (t \leq t_{veL}) = 1 + \text{int} \left( \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + 2m \frac{t}{t_{ML}}} \right)$$

und

$$A^{exp} \left( d_{k_{max}^w}, t \leq t_{veL} \right) = \frac{1}{m} \cdot A_{ML} \left( \left( \frac{t}{\frac{k_{max}^w}{m} t_{ML}} - \frac{k_{max}^w - 1}{2} \right) - \text{int} \left( \frac{t}{\frac{k_{max}^w}{m} t_{ML}} - \frac{k_{max}^w - 1}{2} \right) \right).$$

Nach der Zeit  $t_{veL}$  ist die erste Lage vollendet, es wachsen  $m$  Lagen simultan und die laterale Wachstumsgeschwindigkeit ist konstant. Es ändern sich nur die *exponierten* Flächen der obersten, vollendeten Lage ( $k = k_{max}^w - m$ ) mit der Schichtdicke  $d_{min}$  und der obersten, wachsenden Lage ( $k_{max}^w$ ) mit der Schichtdicke  $d_{max}$ . Alle anderen exponierten Flächen ( $k_{max}^w - m < k^w < k_{max}^w$ ) sind konstant.

$$I(t, t > t_{veL}) = \frac{I_0}{A_{ML}} \left( \sum_{k^w=k_{max}^w-m+1}^{k_{max}^w-1} \frac{1}{m} A_{ML} \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{k^w d_{ML}}{\lambda \cos \alpha}\right)} \right) + A^{exp} \left( d_{min} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{d_{min}}{\lambda \cos \alpha}\right)} \right) + A^{exp} \left( d_{max} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{d_{max}}{\lambda \cos \alpha}\right)} \right) \right) \quad (64)$$

mit der obersten, wachsenden Lage ( $k_{max}^w$ ):  $k_{max}^w (t > t_{veL}) = m + 1 + \text{int} \left( \frac{t - \frac{(m+1)}{2} \cdot t_{ML}}{t_{ML}} \right),$

und der *exponierten* Fläche der obersten, vollendeten Lage  $A(d_{min})$  mit der Schichtdicke  $d_{min}$ :

$$A(d_{min}) = A^{exp} \left( d_{k=k_{max}^w-m}, t > t_{veL} \right) = \frac{1}{m} \cdot A_{ML} \left( 1 - \left( \frac{t - \frac{m+1}{2} t_{ML}}{t_{ML}} - \text{int} \left( \frac{t - \frac{m+1}{2} t_{ML}}{t_{ML}} \right) \right) \right),$$



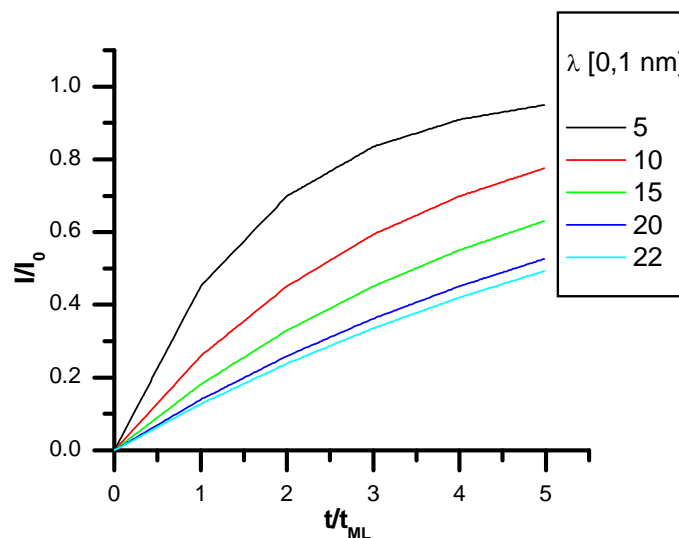
$$d_{\min} = d(k_{\max}^w - m) = d_{ML} \cdot (k_{\max}^w - m),$$

sowie der *exponierten* Fläche der obersten, wachsenden Lage  $A(d_{\max})$  mit der Schichtdicke  $d_{\max}$ :

$$A(d_{\max}) = A^{\exp}(d_{k_{\max}^w}, t > t_{veL}) = \frac{1}{m} \cdot A_{ML} \left( \frac{t - \frac{m+1}{2} t_{ML}}{t_{ML}} - \text{int} \left( \frac{t - \frac{m+1}{2} t_{ML}}{t_{ML}} \right) \right),$$

$$d_{\max} = d(k_{\max}^w) = d_{ML} \cdot k_{\max}^w.$$

Mit Hilfe der Gleichungen (63) und (64) kann die XPS-Signalintensität für das Modell des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstums zu jeder Zeit  $t$  berechnet werden. Aufgrund dieses Modells erfolgt im Folgenden eine Diskussion der Aussagefähigkeit der Intensitätsverläufe bezüglich des Wachstumsmodus:



**Abbildung 5.3-6:** XPS-Signalintensitätsverläufe für Lagenwachstum unter Variation der mittleren inelastischen freien Weglänge  $\lambda$ , weitere Parameter – siehe Text

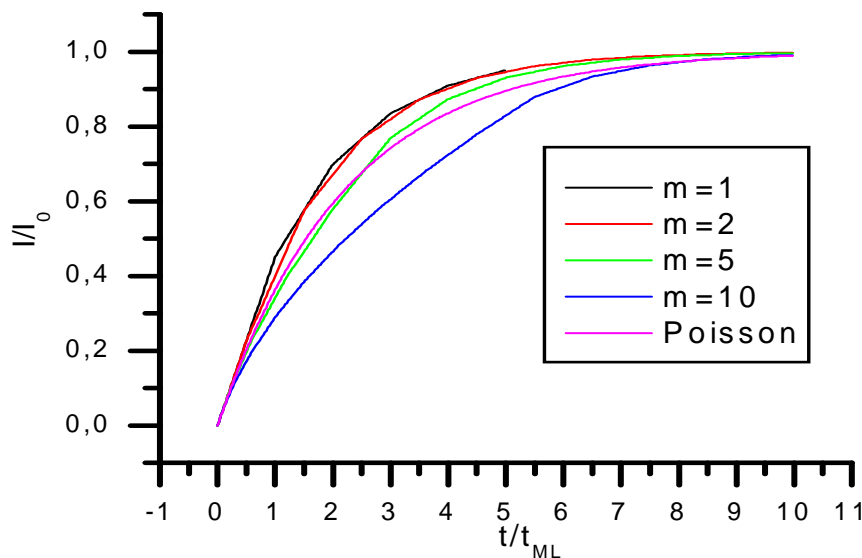
Setzt man Lagenwachstum (Frank-van der Merwe-Wachstum,  $m = 1$ ) voraus, ändert sich nach jeder vollendeten Lage der Abschwächungsfaktor abrupt, bleibt aber während des Füllens einer Lage konstant. Daraus resultierend sollte man Geradenabschnitte mit deutlicher Änderung des Anstiegs bei jedem ganzzahligen Vielfachen der Zeit zum Füllen einer Monolage beobachten, die so genannten „Knicke“. In Abbildung 5.3-6 ist für  $m = 1$ ,  $d = 0,3$  nm und  $\alpha = 0$  die inelastische freie Weglänge  $\lambda$  variiert worden. Für  $\lambda = 5$  sieht man die Knicke sehr deutlich, doch schon für  $\lambda = 15$  „ahnt“ man diese nur noch.

Damit die Knicke überhaupt signifikant sind, sollte die Änderung des Anstiegs wenigstens das Doppelte des relativen Fehlers der Intensitätsmessung betragen:

$$\Delta m = m_1 - m_2 = \frac{I_1 - 0}{I_0} - \frac{I_2 - I_1}{I_0} = \frac{2I_1 - I_2}{I_0} > \frac{\Delta I_2}{I_2} + \frac{\Delta I_0}{I_0}.$$

Diese Forderung ist bei einem relativen Fehler von 5% für  $\lambda = 15$  erfüllt, für  $\lambda = 20$  müsste der relative Fehler schon unter 1% liegen. Aber gerade die Intensitäten der eher schwachen XPS-Signale im Bereich einer Monolage sind nicht so genau messbar.

Als ebenso problematisch erweist sich die Signifikanz bezüglich des Wachstumsmodus selbst. In Abbildung 5.3-7 sind dem Lagenwachstum (FvdM) vier unterschiedliche Inselwachstumsmodelle gegenübergestellt: das gleichmäßige simultane Multilagenwachstum von starker ( $m = 2$ ) bis schwacher ( $m = 10$ ) Benetzung sowie die Poisson-Verteilung (jeweils mit den festen Parametern  $d = 0,3 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 5$  und  $\alpha = 0$ ):



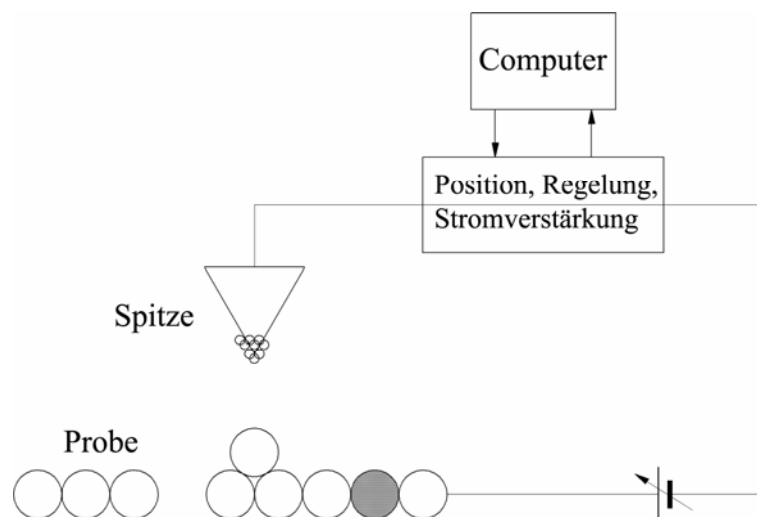
**Abbildung 5.3-7:** XPS-Signalintensitätsverläufe des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstum unter Variation von  $m$  sowie der Poisson-Verteilung

Jede dieser Kurven mit Ausnahme der Poisson-Verteilung weist mehr oder weniger stark ausgeprägte Knicke auf. Selbst für  $m = 10$  könnte man bei  $t/t_{ML} \approx 0,5$  einen Knick „sehen“. Für  $m = 2$  existiert an dieser Stelle tatsächlich ein solcher. Es ist also unabdingbar, dass zur Signifikanz der Knicke als Folge des Messfehlers noch ein *zweiter* Knick in äquidistantem Zeitabschnitt gefunden wird! Nur dann kann man also anhand einer „Knickanalyse“ von Lagenwachstum ausgehen. Eine gute Übersicht bietet der Artikel von Argile und Rhead [112].

Im Rahmen dieses theoretischen Wachstumsmodells ist aber zusätzlich eine Abschätzung möglich, ob eher Lagenwachstum oder schwach bzw. stark ausgeprägtes Inselwachstum vorliegt. Dazu muss eine Intensitätskurve bis nahe dem Grenzwert der Intensität aufgenommen werden und dann bei bekannten Parametern  $\lambda$ ,  $\alpha$  und  $d$  über die Variation von  $m$  an das Modell des gleichmäßigen Wachstums angepasst werden.

#### 5.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Der Tunneleffekt, die physikalische Grundlage der Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) war schon lange bekannt, aber erst die Idee von Binnig und Rohrer, durch Umkehrung des Piezoeffektes Längenänderungen im atomaren Maßstab zu erzeugen, führte zur Rastertunnelmikroskopie. Im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit genutzten Methoden ist STM eine sehr lokale, nicht statistisch mittelnde Methode. Die Grundelemente eines STM-Experiments sind in Abbildung 5.4-1 gezeigt.



**Abbildung 5.4-1:** Prinzipieller Aufbau eines STM-Experimentes, die atomare Struktur der STM-Spitze ist angedeutet.

Für atomare Auflösung muss die Spitze ca. 1 nm vor der Probe mit einer Genauigkeit  $<0,01$  nm lateral bewegt werden können. Das stellt höchste Ansprüche an die Mechanik bzgl. Störeinflüssen durch Schwingungen als auch an die Regelelektronik bzgl. Rauscheigenschaften.

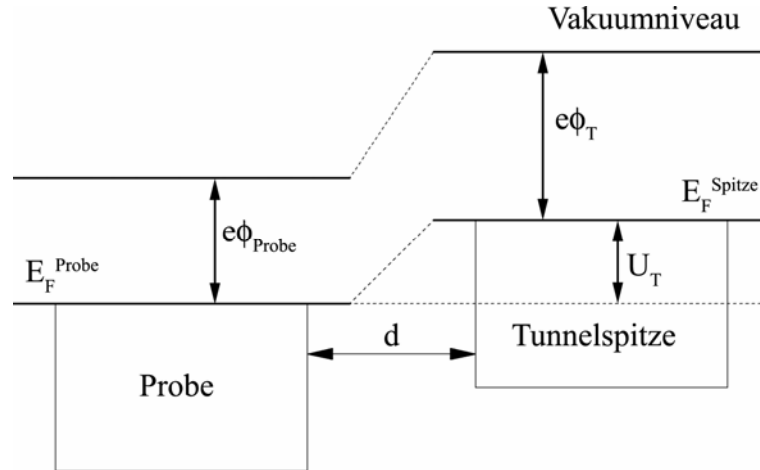
##### 5.4.1 Tunneleffekt und Tunnelstrom

In Abbildung 5.4-2 ist ein prinzipielles Energieniveaudiagramm für das Tunneln eines Elektrons zwischen Spitze und Probe dargestellt. Die Tunnelbarriere setzt sich aus den

Austrittsarbeiten und der Tunnelspannung  $U_T$  zusammen. Die Wahrscheinlichkeit  $P$  eines Elektrons, aus dem Energieniveau  $E$  der Spitze in die Probe zu tunneln, ist dann durch

$$P(E, eU_T) = \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(\overline{e\phi} - E - \frac{eU_T}{2}\right)}\right) \quad (65)$$

gegeben.



**Abbildung 5.4-2:** Energieniveaudiagramm für das Tunnelereignis

Hierbei bedeuten  $m$  die Elektronenmasse,  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\overline{e\phi}$  die gemittelte Austrittsarbeit von Probe und Tunnelspitze und  $d$  der Abstand zwischen Spitze und Probe. Der Gesamtstrom  $I_T$  bei festem Abstand  $d$  ergibt sich als proportional zu

$$I_T \propto \int_{-eU_T}^0 \rho_{\text{Probe}}(E) \rho_{\text{Spitze}}(eU_T + E) P(E, eU_T) dE, \quad (66)$$

wobei  $\rho$  die energieabhängige Zustandsdichte der Probe bzw. der Tunnelspitze und  $P$  die Tunnelwahrscheinlichkeit aus Gl. (65) sind. Diese Zustandsdichten können insbesondere bei Halbleitern stark energieabhängig sein.

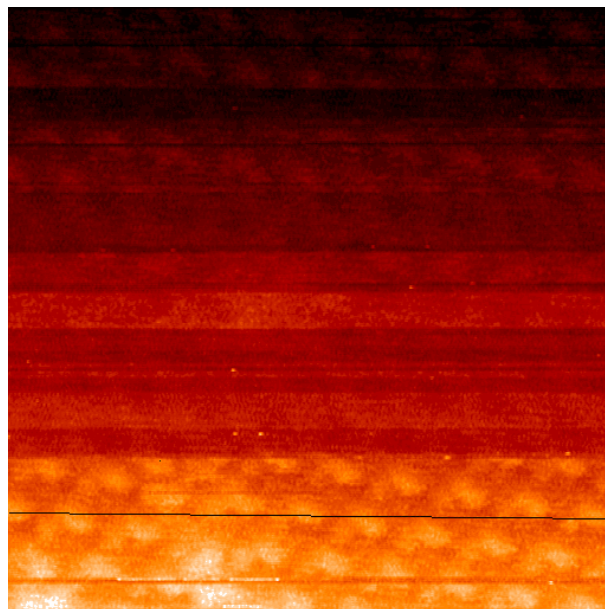
### 5.4.2 Messmodus und Höhenmessung (Kontrast)

Der Gesamtstrom  $I_T$  hängt also sowohl von (unveränderbaren) Eigenschaften der Tunnelspitze und des Substrates ab, als auch vom Abstand  $d$  der Spitze zum Substrat und der Tunnelspannung  $U_T$ . Damit sind drei Variablen vorhanden und es gibt drei Möglichkeiten, zwei davon konstant zu halten und jeweils die Änderung der dritten zu registrieren. In dieser Arbeit wurden ausnahmslos Tunnelspannung und Tunnelstrom konstant gehalten und  $d$  variiert. Die Aufzeichnung des Abstandes  $d$  erfolgte über den lateralen Koordinaten. Die Nutzung einer Farbskala ermöglichte die Darstellung dieses Abstandes (der z-Koordinaten) in

den zweidimensionalen STM-Bildern. Eine mögliche Farbskala ist die „Temperaturfarbe“ (weiß bedeutet hoch, also exponiert, dunkelrot bedeutet tief), analog kann eine Darstellung mittels Grauwerten erfolgen (hell bedeutet hoch und dunkel tief). Wie man der Gleichung (67) für den Tunnelstrom entnehmen kann, gibt diese Abstandsmessung im idealen Fall einer homoatomaren Oberfläche tatsächlich eine Art Höhenverteilung der Elektronendichte an. Im Fall von heteroatomaren Systemen tragen aber sowohl geometrische Effekte, das ist die unterschiedliche Lage der Atomsorten in Richtung des Tunnelstromes, als auch elektronische Effekte, das sind die unterschiedlichen Zustandsdichten, zum Tunnelstrom bei. Das kann z.B. dazu führen, dass räumlich exponierten Adatome, welche keine passenden Energieniveaus besitzen, trotzdem tiefer als die Substratome dargestellt werden, weil die Elektronen durch die Adatome hindurch in Energieniveaus der tiefer liegenden Substratome tunneln müssen. Ein Beispiel dafür ist Sauerstoff auf Ruthenium(0001).

Als meistuntersuchte Titanoxidoberfläche ist die Rutil(110)-Oberfläche auch sehr gut mittels STM charakterisiert worden. Unter üblichen Tunnelparametern (2 V Tunnelspannung und 1 nA Tunnelstrom) wird tatsächlich der exponierte verbrückende Sauerstoff dunkel und das real tiefer liegende fünffachkoordinierte Titan als hell dargestellt [113]. Bei Anatas(101) hingegen scheint tatsächlich der exponierte Sauerstoff als hell dargestellt zu werden [35].

### 5.4.3 Kalibrierung des STM

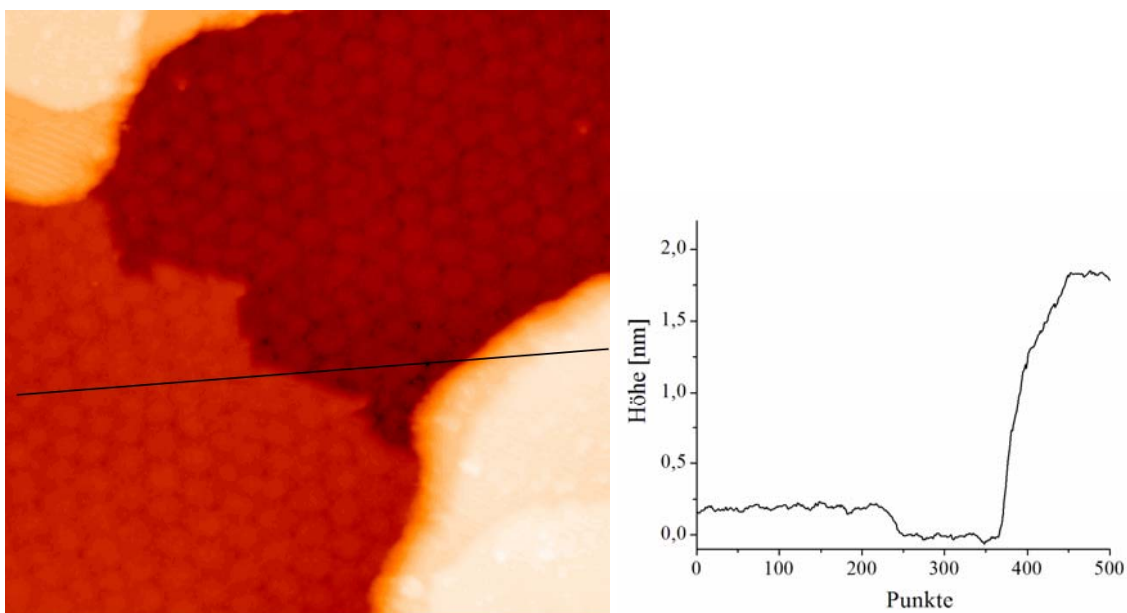


**Abbildung 5.4-3:** Die (2x2)O-Ru(0001)-Phase mit Abstandsmessung parallel zur x-Achse ( $I = 0,18 \text{ nA}$ ,  $U = 0,6 \text{ V}$ ,  $50 \text{ \AA}^2$ )

Die Kalibrierung des STM erfolgte zeitnah unter den gleichen Bedingungen der eigentlichen Messungen. Dazu bieten sich neben der reinen Ru(0001)-Oberfläche für die Höhen- und x,y-Eichung auch die bekannten (2x1) und (2x2) Sauerstoffphasen an (x,y-Eichung). Die Natur der STM Bildaufnahme (schnelle Messung in x bei konstantem y und sehr langsamer in y bei konstantem x) gibt den geringsten Fehler gegen zeitliche Störungen, wie z.B. Drift, bei Messungen parallel zur x-Achse.

In Abbildung 5.4-3 ist ein Rohdatenbild der Sauerstoff (2x2)-Phase auf Ruthenium(0001) mit der Größe  $50 \text{ \AA}^2$  gezeigt. Der theoretische Wert für den Abstand zweier Maxima entlang der eingezeichneten Linie beträgt  $(25,75) \text{ \AA}$ , der gemessene:  $(23,5 \pm 0,3) \text{ \AA}$ . Das ergibt einen Korrekturfaktor von  $(1,096 \pm 0,015)$  für die x-Richtung.

Die Höhenmessung im STM-Experiment mit konstantem Tunnelstrom ist nicht nur auf den geometrischen sondern auch den elektronischen Einfluss zurückzuführen. Damit wird eine Höhenbestimmung zweier benachbarter heteroatomarer Strukturen schwierig. Sind die Strukturen aber homoatomarer Natur, z.B. in Folge einer Terrassenstufe, so kann die Höhe tatsächlich bestimmt werden. Auch hier ist aber eine Eichung des STM notwendig. Sie erfolgte wiederum zeitnah an gleichen Strukturen auf benachbarten Terrassen. Eine solche Eichmessung ist in Abbildung 5.4-4 dargestellt.



**Abbildung 5.4-4:** Links STM-Bild Titanoxid auf Ru(0001), ( $380 \text{ \AA}^2$ ,  $I = \text{nA}$ ,  $U = \text{V}$ ), rechts Höhenprofil entlang der schwarzen Linie im STM-Bild – siehe Text.

Unter der großen Struktur (Moire-Pattern, siehe Monolageneichung, Kap. ?) befindet sich eine Rutheniumstufe. Der theoretische Wert für eine monoatomare Ru(0001)-Stufe beträgt

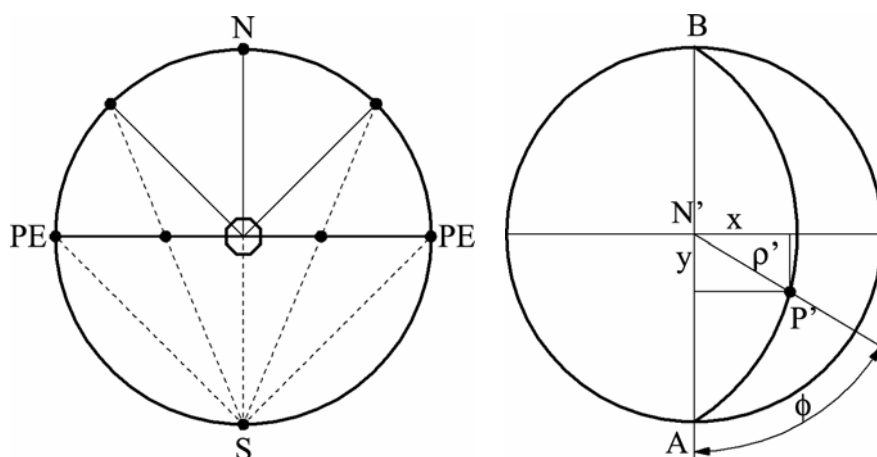
2,14 Å, gemessen wurden im Mittel  $(2,0 \pm 0,2)$  Å. Das ergibt einen Korrekturfaktor von  $(1,07 \pm 0,12)$ .

## 5.5 Röntgenbeugung (XRD)

### 5.5.1 Dreidimensionale Darstellung von Kristallen – die stereografische Projektion und die Polfigur

Da die Kristallographie nicht zur üblichen Ausbildung eines Chemikers gehört, seien hier einige Sätze zu den in der Arbeit verwendeten Begriffen gestattet.

Trotz der großen Formenvielfalt makroskopischer Kristalle derselben Substanz liegt diesen allen dieselbe Raumgruppe zu Grunde. Die Beobachtung, dass die Winkel zwischen gleichen Flächen immer dieselben sind, führt zum Gesetz der Winkelkonstanz. Die nahe liegende Darstellung von Kristallen ist demzufolge nicht die Flächendarstellung sondern die der Flächennormalen. Eine Möglichkeit, diese dreidimensionale Darstellung in zwei Dimensionen zu zeichnen, ist die stereografische Projektion. In Abbildung 5.5-1 ist die geometrische Definition gezeigt. Der Kristall befindet sich im Zentrum einer Kugel mit Nord- und Südpol (N, S). Von jeder Fläche werden die Flächennormalen gezeichnet. Verbindet man deren Schnittpunkte mit der Nordhalbkugel mit dem Augpunkt S, entstehen Schnittpunkte mit der Projektionsebene (PE). Diese werden Flächenpole und die Projektionsebene mit den Flächenpolen Polfigur genannt.



**Abbildung 5.5-1:** Links die stereografischen Projektion mit Nord-, Südpol (N, S) sowie der Projektionsebene (PE) und rechts die Auftragung eines Flächenpols P in die Polfigur

Eine solche Polfigur wird für bestimmte Flächenpole direkt in der Texturmessung als spezielle Aufnahmemethode der Röntgenbeugung gemessen. Als weiterführende Literatur sei auf die „Einführung in die Kristallographie“ von W. Kleber [114] verwiesen.

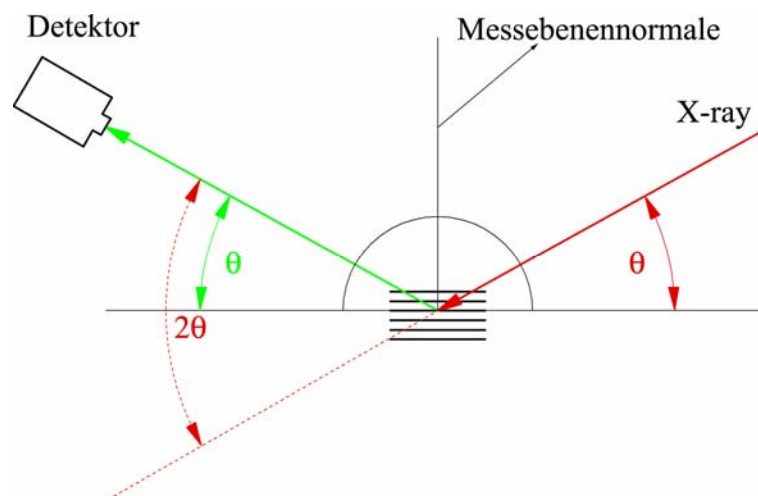
## 5.5.2 Wulff-Konstruktion

Innerhalb der Formenvielfalt makroskopischer Kristalle ist eine Form im Sinne des physikalischen Chemikers ausgezeichnet, das ist die mit der minimalen Oberflächenenergie. Diese erhält man durch die nach G. Wulff benannte Konstruktion, welche die Kristallsymmetrie mit den Oberflächenenergien verbindet: Man trägt auf allen Flächennormalen vom Ursprung aus die Oberflächenenergie ab und errichtet in dem so erhaltenen Punkt eine Ebene senkrecht zur der Flächennormalen. Die innere Hülle aller dieser so erzeugten Ebenen ist der Kristall mit minimaler Oberflächenenergie.

Streng genommen muss man alle Flächenpole berücksichtigen. Aus der allgemeinen Erwägung heraus, dass die Flächen mit niedrigen Miller-Indices die energetisch niedrigsten darstellen, kann man sich auf diese beschränken. Sollte die Wulff-Konstruktion zu keiner geschlossenen Fläche führen, müssen weitere Oberflächen berücksichtigt werden. Die Erkenntnis aus der Wulff-Konstruktion ist nicht etwa nur das Aussehen eines Kristalls minimaler Oberflächenenergie, sondern die Größe der einzelnen Flächen in diesem Kristall bis hin zum Ausschluss bestimmter Flächen. Diese Information ist allein durch den Vergleich der Oberflächenenergien nicht zu erhalten.

## 5.5.3 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) ist eine viel genutzte Methode zur Bestimmung der 3-dimensionalen Struktur eines Kristalls. Sie beruht auf der Interferenz spiegelnd



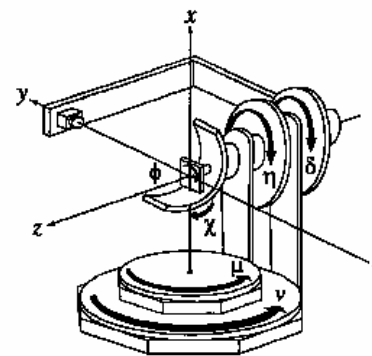
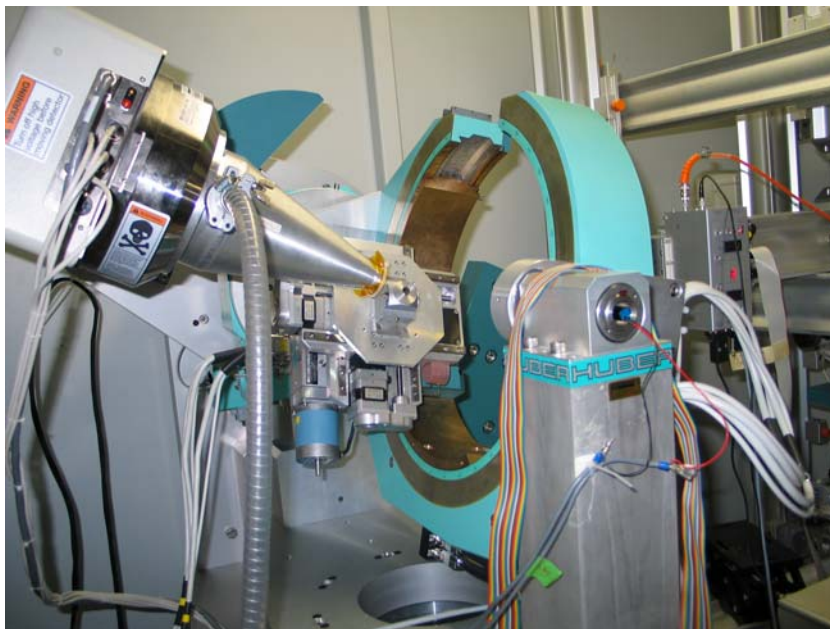
**Abbildung 5.5-2:** Messanordnung für  $\theta/2\theta$  Aufnahmen: Röntgenstrahl, Detektor und die Normale der gemessenen Ebenen liegen in einer Ebene.



reflektierter Röntgenstrahlen an Kristallgitterebenen. Im Gegensatz zu langsamen Elektronen (LEED) ist die Eindringtiefe sehr groß, deshalb tragen viele parallele Gitterebenen gleichzeitig zur Intensität bei. Damit ist die Intensität proportional zu dem Produkt der Streuer in allen drei Raumrichtungen. In Abbildung 5.5-2 ist die Beugungsbedingung geometrisch dargestellt. Es muss für den Gangunterschied die Braggsche Gleichung gelten:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (68)$$

Der Winkel  $\theta$  wird auch der Glanzwinkel bezeichnet. Unter gegebenem  $\theta/2\theta$ -Wert trägt nur die Ebenenschar bei, deren Normale gleich der Messebenennormalen ist. Als Detektor kann ein Zählrohr bzw. wie in dieser Arbeit, ein 2D-positionsempfindlicher Flächendetektor genutzt werden. Ersterer, als „Punkt-detektor“, kann Zählraten mit höherer Auflösung vermessen, letzterer hat aufgrund seiner großen Fläche den Vorteil, einen ganzen Bereich an  $2\theta$ -Werten gleichzeitig zu messen. Wegen der großen Kohärenz und der sehr viel höheren Intensität des Röntgenstrahls wurden die Röntgenbeugungsmessungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die Wellenlänge wurde konstant eingestellt und der Kristall und der Detektor auf einem 6-Achsen Goniometer montiert. Abbildung 5.5-3 zeigt ein Foto sowie die Geometrie des Goniometers.

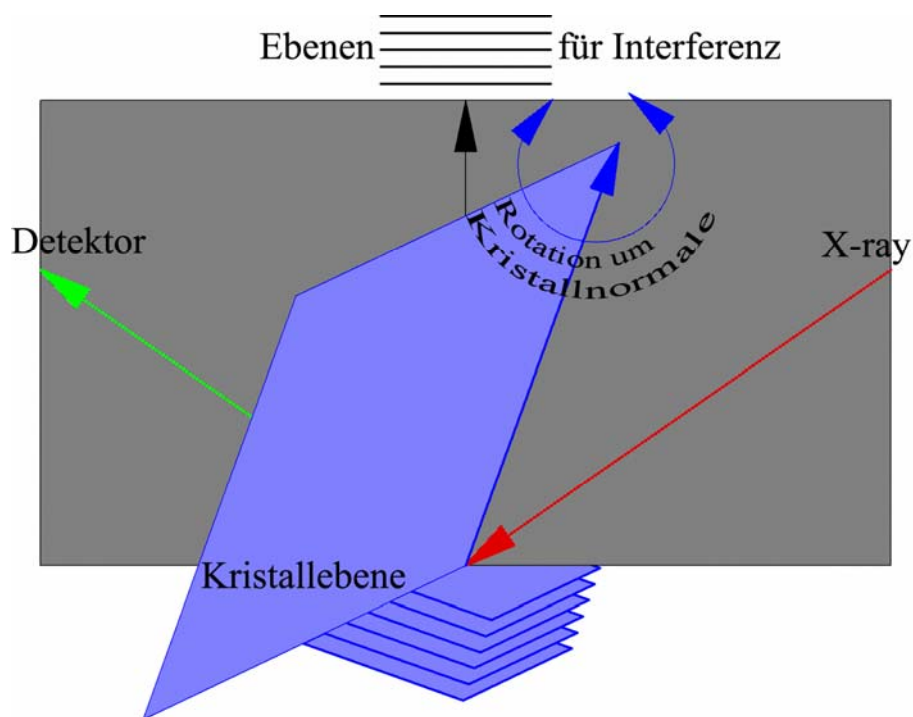


**Abbildung 5.5-3:** Links das Goniometer mit dem 2D-Detektor und dem Re-Kristall, rechts die Geometrie des Goniometers und die zugehörigen Winkelbezeichnungen

Es kamen zwei prinzipiell unterschiedliche Messmethoden zum Einsatz, zum einen so genannte  $\theta/2\theta$  Aufnahmen, in denen Detektor und Kristall so eingestellt wurden, dass das

$\theta/2\theta$  Verhältnis konstant war. Damit konnte in der Einstellung in Abbildung 5.5-2 der Netzebenenabstand senkrecht zur Oberfläche ermittelt werden.

Zum zweiten erfolgte eine so genannte Texturmessung. Dabei wird die Probe um einen bestimmten Winkel  $\chi$  (siehe Abbildung 5.5-3 rechts) zwischen Proben- und Messebenennormalen verkippt. Die Messebene wird so gewählt, dass ein festes  $\theta/2\theta$  Verhältnis eingestellt ist. Anschließend wird die Probe um ihre Normale gedreht (Winkel  $\phi$ ) und die Braggreflexe zu dem  $\theta/2\theta$ -Wert aufgezeichnet. Durch die Verwendung des 2D-Detektors wird dabei ein Bereich von  $\chi$ -Werten gleichzeitig vermessen. In Abbildung 5.5-4 ist das Prinzip der Texturmessung verdeutlicht.



**Abbildung 5.5-4:** Schematische Darstellung der Texturmessung: gemessen werden alle Ebenen mit dem fest eingestellten  $\theta/2\theta$ -Wert, deren Oberflächennormale um den Winkel  $\chi$  gegen die Kristallnormale verkippt ist.

Nur die parallelen Ebenen, deren Normale die Messebenennormale ist, tragen bei richtigem Ebenenabstand ( $\theta/2\theta$ -Wert) zur gemessenen Intensität bei. Es wird also eine Polfigur mit der Kristallnormalen durch Nord- und Südpol erzeugt und alle Pole zu Ebenen gleichen  $\theta/2\theta$ -Wertes im Bereich von  $\chi$  gemessen.