

Elektronenspektroskopische Untersuchungen zu Herstellung und Eigenschaften ultradünner Schichten auf Kupferoberflächen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Christian Ammon
aus Gummersbach

Als Dissertation genehmigt

von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2002

Stellvertretender Vorsitzender

der Promotionskommission: Prof. Dr. H. Kisch

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H.-P. Steinrück

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. K. Heinz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	5
2.1	Photoelektronenspektroskopie (XPS)	6
2.1.1	Theorie der Photoemission	7
2.1.2	Chemische Verschiebung, Abschirmung und Shake Up	8
2.1.3	Subtraktion des Untergrunds	10
2.1.4	Quantifizierung bei XPS	11
2.1.5	Winkelaufgelöste UV–Photoelektronenspektroskopie (ARUPS)	12
2.1.6	Bandstrukturen	15
2.1.7	Beschreibung der Apparatur	17
3	Einführung in die Temperatur Programmierte Desorption (TPD)	21
3.1	Experimentelle Grundlagen	22
3.2	Gittergas–Simulation der Desorption von Multilagen	24
4	Einführung in das Wachstum von Metallschichten	29
4.1	Verschiedene Wachstumsmodi	30
4.1.1	Frank–van der Merwe–Wachstum	30
4.1.2	Volmer–Weber–Wachstum	31
4.1.3	Stranski–Krastanov–Wachstum	32
4.1.4	Legierungsbildung	32
4.2	Diffusion	32
4.2.1	Betrachtung der Diffusionsgleichung	32
4.2.2	Die verschiedenen Diffusionsmechanismen	34

4.2.3	Laterale Selbstdiffusion: Cu/Cu(111)	36
4.2.4	Exchange gesteuerter Diffusionsprozess	37
4.2.5	Volumendiffusion	38
5	Untersuchungen an Chromoxid	41
5.1	Eigenschaften von Chrom	42
5.2	Darstellung des Chromoxids	43
5.2.1	Hexagonales Chromoxid (Cr ₂ O ₃)	43
5.2.2	Quadratisches Chromoxid	43
5.3	Charakterisierung mittels XPS	45
5.3.1	Darstellung der “quadratischen Struktur” durch Vorbelegung mit Wasser	45
5.4	Charakterisierung mittels ARUPS	51
5.4.1	Oberflächenbandstruktur	52
5.4.2	Volumenbandstruktur	54
5.5	Zusammenfassung	56
6	Herstellung und Charakterisierung von dünnen Eisenschichten mittels CVD mit Eisenpentacarbonyl	59
6.1	Beschreibung des Begriffes CVD	60
6.2	Eigenschaften von Eisenpentacarbonyl (Fe(CO) ₅)	60
6.3	Adsorption auf Cu(111)	65
6.3.1	Adsorption bei 120 K	65
6.3.2	Tempern der Fe(CO) ₅ Schichten	71
6.3.3	Adsorption bei höheren Temperaturen	81
6.3.4	Zusammenfassung	85
7	Zinkschichten auf Kupfer	87
7.1	Eigenschaften von Zink	88
7.2	Präparation dünner Zinkschichten durch Aufdampfen	90
7.3	Untersuchung der Zinkschichten	91
7.3.1	TPD	91

7.4	Temperverhalten der Schichten	95
7.4.1	Struktur des Valenzbandes: Photoemissionsspektren	97
7.5	XPS–Messungen zur Bildung einer Oberflächenlegierung	100
7.5.1	Präparation der Schichten bei 100 K	100
7.6	Diffusion von Cu–Atomen in Zinkschichten	105
7.6.1	Messung der Diffusion mit XPS	105
7.6.2	Berechnung der Konzentration aus den XPS–Intensitäten	110
7.7	Zusammenfassung	120
8	Untersuchungen der Cu(110)–Oberfläche	121
8.1	Beschreibung der Cu(110)–Oberfläche	122
8.2	Probenhalter, Beamline und Apparatur	123
8.3	Wasser / Cu(110)	125
8.3.1	Uptake–Experiment und Kalibrierung der Menge	125
8.3.2	Tempern der Wasserschicht	129
8.3.3	Wasser / O / Cu(110)	133
8.3.4	Zusammenfassung: Wasser auf Cu(110)	138
8.4	Methanol / Cu(110)	139
8.4.1	Beschreibung des Systems Methanol / Cu(110)	139
8.4.2	Adsorption von Methanol auf Cu(110)	140
8.4.3	Methanol / O / Cu(110)	144
8.4.4	Diskussion	148
8.5	Zusammenfassung: Methanol auf Cu(110)	152
9	Zusammenfassung	155
	Abbildungsverzeichnis	159
	Tabellenverzeichnis	164

1

Einleitung

Die besonderen Eigenschaften bimetallischer Oberflächen [1,2] und ihr Potential für Forschung, Entwicklung und technische Anwendung sind in vielen Bereichen von großer Bedeutung. Durch die zunehmende Miniaturisierung rücken die Eigenschaften der Oberfläche immer mehr in den Vordergrund, da das Verhältnis Oberfläche zu Volumen immer größer wird. Mit dem grundlegenden Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften wird angestrebt, neue Katalysatoren mit besonderen Eigenschaften ihrer Oberfläche herzustellen und damit neue wirtschaftliche Potentiale zu schaffen. Die "Maßschneiderung" der Reaktivität gegenüber einem bestimmten chemischen Stoff kann nur gelingen, wenn einfache Modellsysteme verstanden und die Vorgänge auf atomarer Ebene bekannt sind. Deshalb widmet sich ein Bereich der Oberflächenforschung ("Surface Science") der Präparation von einkristallinen, ultrareinen Kristalloberflächen, die unter extremen Vakuumbedingungen nur wenige Stunden existieren können, bis sie verunreinigt werden. Dieses Vorgehen hat den Nachteil, dass ein nicht zu überbrückender Graben (Pressure

Gap) zu den technisch relevanten Systemen bleibt. Neue Ansätze versuchen möglichst weit hin zu realen Bedingungen, d.h. zu möglichst hohen Drücken, vorzustoßen. Dennoch bildet das breite Wissen der Ultrahochvakuum-Experimente ein wertvolles Fundament für das Verständnis der komplexen Physik oder Chemie eines realen Systems.

Da die Strukturen immer kleiner werden, sind Herstellungsverfahren für Schichtsysteme anfällig gegen geringste Verunreinigungen oder Änderungen der Morphologie. Die erzeugten Schichten sollen möglichst lange stabil bleiben und einfach zu produzieren sein. Diffusionsprozesse von Metallatomen oder die Bildung von Lokalelementen mit Wasser können die Eigenschaften der Oberflächen zerstören. Zur experimentellen Charakterisierung der Herstellung sowie der physikalischen und chemischen Eigenschaften werden eine Reihe experimenteller Methoden eingesetzt. Neben direkt abbildenden Methoden, wie z.B. Rastertunnelmikroskopie, die u.a. die Morphologie eines Systems erforschen, existieren auch indirekte Methoden, wie Photoelektronenspektroskopie, mit denen man nicht nur Aussagen über die Morphologie gewinnen, sondern auch die chemische Zusammensetzung einer Probe bestimmen kann. Ultradünne Metallschichten dienen in vielen Fällen als Modellsysteme für die heterogene Katalyse. Der Katalysator liegt bei der heterogenen Katalyse in einer anderen Phase (fest) als die Reaktanten (gasförmig) vor. Er setzt die Aktivierungsenergie einer Reaktion herunter und erhöht somit die Umsatzrate. Bei der Reaktion selber finden Teilreaktionen auf dem Katalysator statt, z.B. dissoziieren die Reaktanten auf der Oberfläche oder adsorbieren und reagieren anschließend miteinander. Wenn beide Reaktanten auf der Oberfläche adsorbiert sein müssen, dann spricht man vom Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Reicht hingegen die Adsorption von nur einem Reaktanten aus, dann liegt der Eley-Rideal-Mechanismus vor. Diese Prozesse (Adsorption, Dissoziation und Reaktion) wurden an einfachen, einkristallinen Oberflächen modellhaft studiert [1–5].

In der vorliegenden Arbeit wurden das Wachstum, die Morphologie und die Reaktivität von ultradünnen Eisen-, Zink- und Chromoxidschichten auf Kupfer studiert. Zur Charakterisierung der Reaktivität wurden Probemoleküle wie Kohlenmonoxid, Wasser oder Methanol adsorbiert und mit spektroskopischen Methoden untersucht. Nach der Position der einzelnen Elemente im Periodensystem erwartet man unterschiedliche Eigenschaften. In der Arbeitsgruppe werden und

wurden bisher schon eine Reihe von Schichtsystemen untersucht, unter anderen die Kombinationen Ni/Cu sowie CrO/Ni. Die hier untersuchten Materialkombinationen dienen einerseits zur systematischen Untersuchung chemisch benachbarter Elemente (Fe, Zn auf Cu(111)), zum anderen sollte untersucht werden, in wieweit es gelingt, durch die geeignete Wahl der Herstellungsbedingungen neuartige Schichten gezielt zu erzeugen. An Stelle von Nickel wurde als Material für die Adlage Eisen genommen und bei der Untersuchung des Chromoxides wurde das Substrat Nickel gegen Kupfer ausgetauscht. Da Kupfer ein vollständig gefülltes 3d Band besitzt, ist es als Münzmetall weniger reaktiv als Nickel oder Chrom. Die Verwendung von Cu/ZnO für die Methanoldampfreformierung oder Fe für das Fischer–Tropsch Verfahren und die Ammoniaksynthese zeigen die Anwendung in realen Industrieprozessen. Obwohl diese Verfahren gut etabliert sind, sind die mikroskopischen Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche noch nicht verstanden und damit noch Ziel der aktuellen Forschung. Im Bereich der Methanoldampfreformierung werden in der Arbeitsgruppe intensive Arbeiten an Pd/ZnO–Katalysatoren durchgeführt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Zn/Cu(111) und Wasser und Methanol auf Cu(110) sind in diesem Zusammenhang als komplementär zu betrachten.

Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Die Entdeckung des Photoelektrischen Effektes und der Röntgenstrahlung ermöglicht die Untersuchung der Bindungsenergien von Elektronen in Atomen oder Molekülen.

2.1 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ist eine der wichtigsten Methoden für die chemische Analyse von Festkörpern [6–12]. Man verwendet dafür auch den Begriff “**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis” (ESCA). Bei dieser Methode werden mittels Röntgenstrahlung (z.B. Al-K α) Photoelektronen aus dem Festkörper herausgelöst und mit einem energieauflösenden Analysator detektiert. Da die Bindungsenergie eines Rumpfelektrons für ein Element eine charakteristische Größe ist, lässt sich auf diesen Weg sehr einfach die chemische Zusammensetzung einer Probe bestimmen. Die eingesetzte Probenmenge ist gering und der präparative Aufwand, Vakuumtauglichkeit der Probe vorausgesetzt, ist ebenfalls gering. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen begrenzt dabei die Informationstiefe und macht ESCA damit zu einem oberflächensensitiven Verfahren. Die Oberflächensensitivität kann noch gesteigert werden, indem die Anregungsenergie oder der Detektionswinkel bezüglich der Oberflächennormalen variiert wird: bei kleinerer Anregungsenergie ist die kinetische Energie der Elektronen niedriger und die mittlere freie Weglänge wird kleiner. Sie hat bei etwa 50 eV ein Minimum [9, 10]. Zudem kommt noch, dass der Wirkungsquerschnitt mit abnehmender Photonenenergie ansteigt. Dadurch wird das Signal wesentlich größer und die Messzeit kann verkürzt werden. Dieser Vorteil hat den Nachteil, dass bei niederen kinetischen Energien (50–500 eV) die Quantifizierung durch Mehrfachstreuung beeinträchtigt wird. Elektronen in diesem Bereich werden für die Methode der Beugung langsamer Elektronen (**L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction, LEED, siehe [11]) eingesetzt, was deutlich macht, dass Mehrfachstreuung und Beugungseffekte das Signal verfälschen können. Als Anregungsquelle für Experimente mit variabler Photonenenergie kommt praktisch nur ein Synchrotron in Betracht, da die hier auftretende Strahlung sehr intensiv ist und eine breite, homogene Energieverteilung besitzt. Mit einem Monochromator kann dann die gewünschte Anregungsenergie eingestellt werden.

Für die Anregung der Elektronen kann auch ultraviolettes Licht verwendet werden (**U**ltraviolet **P**hotoemission **S**pectroscopy, UPS, siehe Absch. 2.1.5). Da die Anregungsenergie in diesem Bereich viel kleiner (< 100 eV) ist, können nur Elektronen aus dem Valenzbandbereich heraus-

gelöst werden. Das Valenzband ist interessant für die elektronische Struktur, insbesondere die Bandstruktur neuer bimetallischer Kombinationen; bei Adsorbaten erhält man weitere Informationen über Adsorptionsgeometrie und die elektronische Struktur auf der Oberfläche. Aus der Bindungsenergie der Molekülorbitale kann durch den Vergleich mit Gasphasenspektren Information über die an der Bindung beteiligten Orbitale gewonnen werden.

2.1.1 Theorie der Photoemission

Die Theorie der Photoemission ist in vielen Büchern beschrieben [9, 10, 12]. Die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines Elektrons von einem Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ wird durch den Wirkungsquerschnitt σ beschrieben. Der Wirkungsquerschnitt ist ein Maß für die Zahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit angeregt werden, bezogen auf die Intensität der Röntgenphotonen und Zeiteinheit und durch eine Einheitsfläche dringen. Die Einheit des Wirkungsquerschnittes ist eine Fläche, die als barn ($1\text{b} = 10^{-28}\text{ m}^2$) angegeben wird. Nach Fermi's Goldener Regel ist die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} bei einer zeitabhängigen Störung $V(t) = V_0 \exp(-i\omega t)$ gegeben durch

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V|i\rangle|^2 \quad (2.1)$$

Für die Störung $V(t)$ setzt man an:

$$V(t) = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (2.2)$$

wobei \vec{A} das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes ist (Coulombbeziehung [13]):

$$\vec{A} = \frac{A_0}{2} (e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} + e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}) \hat{e} \quad (2.3)$$

\vec{p} ist der Impulsoperator, e die Elementarladung, m die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit. Der Ansatz beschreibt eine ebene Welle mit dem Einheitsvektor \hat{e} . Verwendet man nun die Definition von σ und setzt für den Photonenfluss

$$\frac{A_0^2 \omega}{8\pi \hbar c} \quad (2.4)$$

ein, so erhält man für den Wirkungsquerschnitt letztlich:

$$\sigma = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c \omega} |\langle f | e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x})} \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta(-\hbar\omega + E_f - E_i). \quad (2.5)$$

Das Kroneckersymbol δ sichert die Energieerhaltung. Zur Vereinfachung betrachtet man den Emissionsprozess als Einelektronenprozess und vernachlässigt die anderen Elektronen. Aus der Energieerhaltung kann die Bindungsenergie des Elektrons bestimmt werden. Es gilt:

$$\hbar\nu - E_B^{vac} = E_{kin}^p. \quad (2.6)$$

Als Referenzniveau verwendet man bei Festkörpern üblicherweise das Fermi-Niveau, welches bei Metallen einfach gemessen werden kann. Die Differenz zum Vakuumniveau (bei unendlicher Entfernung des Elektrons vom Kristall) ist die Austrittsarbeit (siehe Abbildung 2.1). Die Gleichung 2.6 ändert sich dann folgendermaßen:

$$\hbar\nu - E_B^F - \Phi_p = E_{kin}^p \quad (2.7)$$

beziehungsweise:

$$\hbar\nu - E_B^F - \Phi_A = E_{kin}^A \quad (2.8)$$

Dabei ist E_{kin}^A die kinetische Energie, die mit dem Energieanalysator gemessen wird. E_{kin}^p hingegen ist die kinetische Energie in Bezug auf das Vakuumniveau der Probe, und ist später für die Bestimmung der Bandstruktur relevant. Die Vakuumniveaus von Probe und Analysator unterscheiden sich um die Differenz der Austrittsarbeiten $\Phi_p - \Phi_A$. Aus diesen Gleichungen kann man auch ersehen, dass mit Photoemissionsmessungen bei bekannter Anregungsenergie $\hbar\nu$ die Austrittsarbeit Φ_p der Probe bestimmt werden kann.

2.1.2 Chemische Verschiebung, Abschirmung und Shake Up

Die aus Gleichung 2.8 bestimmbare Bindungsenergie entspricht nicht der Orbitalenergie, sondern sie wird durch Anfangs- oder Endzustandseffekte verändert [1, 9–11, 14–16]. Unter einem Anfangszustandseffekt versteht man z.B. den Einfluss der effektiven Ladung am Ort des emittierenden Atoms. Wird zum Beispiel von einem Atom Ladung durch seine Nachbarn abgezogen,

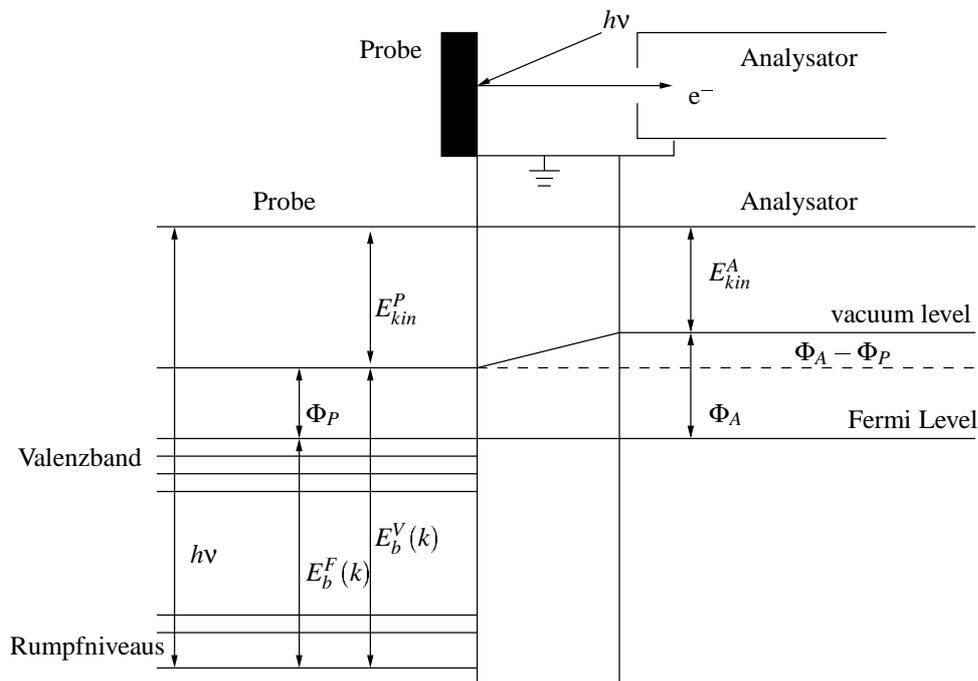


Abbildung 2.1: Energieschema bei der Photoelektronenspektroskopie nach [10].

so führt dies zu einer höheren Bindungsenergie der verbleibenden Elektronen, da die effektive Kernladungszahl erhöht wird. Dies ist der Fall bei elektronegativeren Nachbarn. Der resultierende Emissionspeak erscheint zu höherer Bindungsenergie verschoben. Die Endzustandseffekte werden durch das entstehende Rumpfloch verursacht. Das Loch wirkt auf das Elektron wie eine positive Ladung. Es kann durch andere Elektronen abgeschirmt werden. Ändert sich die Abschirmung, dann tritt dadurch eine Verschiebung des Peaks auf.

Zusätzlich können noch Zweielektronenprozesse auftreten. Bei Zweielektronenprozessen kann ein Elektron in einen höheren Energiezustand gebracht werden. Der damit verbundene Energieverlust ist diskret, da der Anfangs- und Endzustand für das zweite Elektron scharfe Energiezustände sind. Der resultierende Zustand äußert sich in kleineren Peaks bei höheren Bindungsenergien ("Shake Up", mehrere eV gegenüber dem Hauptpeak verschoben) [17]. Die Intensität dieser Peaks ist proportional zur Intensität der Hauptpeaks. Ist der Anfangs- oder Endzustand des beteiligten Elektrons das Valenzband, einmal unterhalb und einmal unbesetzte Zustände oberhalb der Fermikante, dann ist der Energieverlust kontinuierlich. Deshalb treten hier keine diskreten

Satellitenstrukturen auf, sondern der Hauptpeak ist asymmetrisch verbreitert. Diese Linienform wird mit dem sogenannten Doniach–Šunjić Profil [18] beschrieben und tritt besonders bei Metallen mit hoher Zustandsdichte am Fermi–Niveau auf. Deshalb ist Ni $2p_{3/2}$ ein asymmetrischer Zustand, während Cu $2p_{3/2}$ wegen der geringen Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante annähernd symmetrisch ist.

2.1.3 Subtraktion des Untergrunds

Betrachtet man das Übersichtsspektrum in Abbildung 2.2, so sieht man die Emissionen aus den Orbitalen von Ni bzw. Cu als scharfe Linien. Es fällt weiterhin auf, dass der Untergrund zu

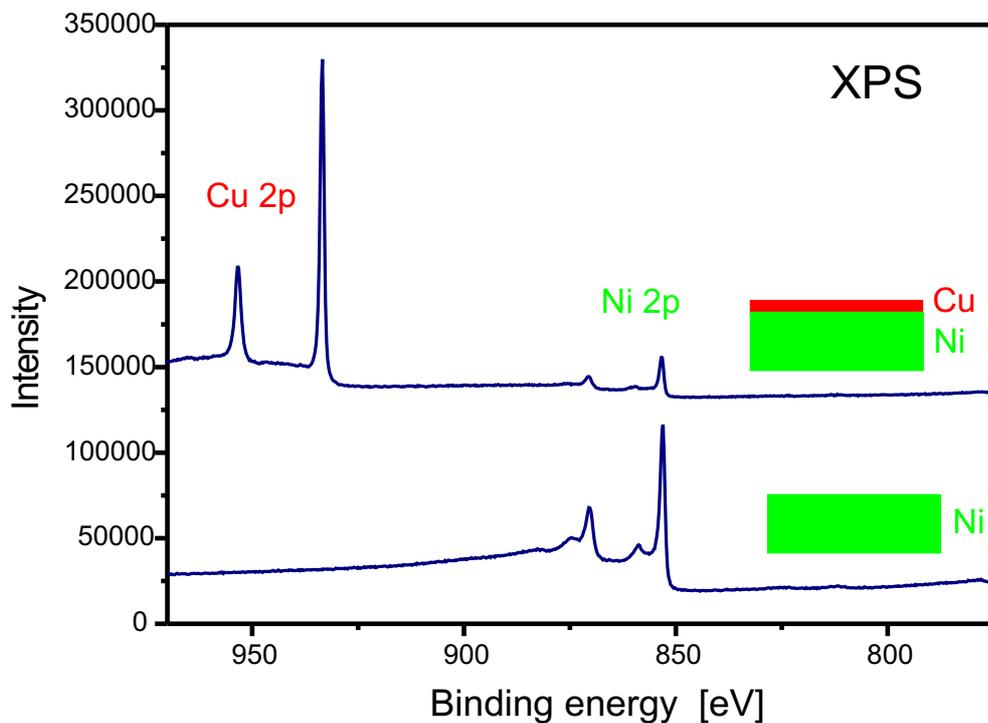


Abbildung 2.2: Vergleich der Übersichtsspektren einer sauberen und mit Cu bedampften Ni Probe.

niedrigen kinetischen Energien bzw. hohen Bindungsenergien kontinuierlich zunimmt. Die Erklärung liegt in dem Verlust von kinetischer Energie durch Stöße mit der Materie. Da solche Wechselwirkungen hintereinander und in beliebiger Reihenfolge auftreten können, ist das Unter-

grundspektrum kontinuierlich und nimmt mit sinkender kinetischer Energie zu. Der Untergrund muss deshalb von dem gemessenen Spektrum abgezogen werden [19–21]. Es gibt grundsätzlich die Möglichkeit, einen linearen Untergrund abzuziehen. Das ist besonders dann gerechtfertigt, wenn der linke und rechte Ausläufer eines Peaks fast auf gleicher Höhe liegen und der Peak sehr hoch ist. Man verbindet dann zwei willkürlich ausgewählte Punkte links und rechts vom Peak mit einer Geraden. Die Fehler bei diesem Verfahren sind gering, wenn nur eine einzelne Spezies vorliegt. Hat man eine Mischung mehrerer Zustände, dann werden bei diesem Verfahren metallische Spezies unterbewertet, während oxidische Spezies überbewertet werden [22]. In diesem Fall empfiehlt sich die Anwendung des sogenannten Shirley Untergrundes [19]. Dabei wird der Untergrund an einem bestimmten Punkt im Spektrum durch Integration über den Emissionspeak bis zu diesem Punkt bestimmt. Die integrale Fläche wird mit einem Faktor multipliziert, der den rechten Rand des Untergrundes an das gemessene Spektrum anpasst. Dieses Verfahren enthält dadurch einen unphysikalischen Faktor, der durch die Wahl des rechten (niederenergetische BE) Randes des Untergrundes stark beeinflusst werden kann. Dennoch ist der Fehler bei gleicher Wahl des Untergrundbereiches vertretbar und diese Methode hat sich durchgesetzt und findet häufig Anwendung. Für genauere Auswertung benötigt man das Energieverlustspektrum der jeweiligen Probe. Dieses Verfahren setzt allerdings eine Apparatur voraus, die in der Lage ist, das Verlustspektrum zu messen.

2.1.4 Quantifizierung bei XPS

Die Dämpfung der Elektronen durch die darüberliegende Materie führt zu einer Verkleinerung des detektierten Signals [8, 22]. Das Gesamtsignal setzt sich aus der Summe der Beiträge der einzelnen Schichten multipliziert mit einem Dämpfungsfaktor zusammen. Für die Berechnung des Signals bei idealen Einkristallen kann das Integral durch eine Summe ersetzt werden:

$$I_{ges} = \sum_{n=0}^{\infty} I_0 \cdot e^{-\frac{nd}{\lambda \cos \vartheta}} \quad (2.9)$$

I_0 ist die Intensität einer Lage, d der Lagenabstand, λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen und ϑ der Emissionswinkel bezüglich der Normalen. Mit dem Zusammenhang für die geometrische Reihe

$$\sum_{n=0}^{D/d} e^{-\frac{nd}{\lambda \cos \vartheta}} = \frac{1 - e^{-\frac{D}{\lambda \cos \vartheta}}}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}}} \quad (2.10)$$

erhält man für den Grenzübergang $D \rightarrow \infty$ folgende vereinfachte Summe:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nd}{\lambda \cos \vartheta}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}}} \quad (2.11)$$

Mit der letzten Gleichung (2.11) kann das erwartete Photoemissionssignal weiter untersucht werden, z.B. I_0 , also das Signal einer Atomlage berechnet werden insbesondere das Verhältnis des Signals einer Lage zu dem Signal des darunterliegenden Substrates ist interessant (I_0/I). Dabei spielt es keine Rolle, ob noch eine dämpfende Schicht (Adsorbat) darüber liegt. Sie würde die Signale beider Schichten gleich dämpfen. Setzt man Gleichung 2.11 in Gleichung 2.9 ein und löst nach I_0/I auf, dann ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{I_0}{I} = 1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}} \quad (2.12)$$

Tabelle 2.1 stellt dieses Verhältnis für die Eigendämpfung der Substrate Cr, Fe, Ni, Cu und Zn dar. Für die Berechnung der in Tabelle 2.1 aufgeführten Werte wurden die in den Tabellen 2.2 und 2.3 dargestellten Größen verwendet.

Bei den meisten Messungen in dieser Arbeit wurde aus technischen Gründen ein Emissionswinkel von 60° gewählt. Das entspricht dann einem Beitrag von ca. 30 % von der ersten Lage zum Gesamtsignal. Soll nun eine einzelne Schicht untersucht werden, so kann man eine Monolage eines Metalls auf einem anderen Substrat aufdampfen. Hier fällt dann das störende Substratsignal weg.

2.1.5 Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie (ARUPS)

Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie (Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, ARUPS) dient zur Untersuchung der Valenzelektronen von Festkörpern und Adsorbaten, insbesondere auch zur Bestimmung der Bandstruktur geordneter Systeme [9, 25–28].

Tabelle 2.1: Verhältnis der XPS-Intensität (in %) einer Lage zum Substrat nach Gleichung 2.12, mit den Parametern aus den Tabellen 2.2 und 2.3.

Winkel [ϑ]	Cr [%]	Fe [%]	Ni, Cu [%]	Zn [%]
0	12.2	13.9	17.3	22.1
10	12.4	14.1	17.5	22.4
20	12.9	14.8	18.3	23.4
30	13.9	15.9	19.7	25.1
40	15.6	17.8	22.0	27.8
45	16.8	19.1	23.6	29.8
50	18.3	20.8	25.6	32.2
60	22.9	25.9	31.6	39.3
80	52.7	57.8	66.5	76.3
85	77.5	82.1	88.7	94.3

Tabelle 2.2: Zusammenstellung der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Cr, Fe, Ni, Cu und Zn im Falle der Eigendämpfung. Der Lagenabstand ist für die jeweils dichtest gepackte Oberfläche angegeben: (111) für fcc, (110) für bcc und (0001) für hcp.

Physikal. Größe	Ref.	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
BE [eV]	[10]	575	710	855	931	1021
E_{kin} [eV]		911	776	631	555	465
λ_{eigen} [Å]	[23]	15.47	13.46	10.76	10.87	10.03
d [Å]	[24]	2.04	2.03	2.04	2.09	2.48

Dabei werden die Photoelektronen bezüglich kinetischer Energie und Emissionswinkel analysiert. Beim Übergang des Photoelektrons aus dem Festkörper ins Vakuum bleibt der Impuls k_{\parallel} erhalten, während k_{\perp} keine Erhaltungsgröße ist. Man kann für k_{\parallel} schreiben (siehe Abb. 2.3):

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{-\hbar}{2m} E_{kin} \cdot \sin(\vartheta)} \approx 0.51 \cdot \sqrt{E_{kin}} \cdot \sin(\vartheta) \quad (2.13)$$

Tabelle 2.3: Zusammenstellung der mittleren freien Weglänge aller Kombinationen von Cr, Fe, Ni, Cu und Zn. Horizontal: Emittierendes Substratatom, vertikal: dämpfende Schicht.

λ [Å]	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
Cr	15.47	13.74	11.79	10.76	9.51
Fe	15.15	13.46	11.60	10.60	9.39
Ni	13.93	12.42	10.76	9.87	8.79
Cu	15.29	13.68	11.84	10.87	9.69
Zn	16.15	14.35	12.38	11.31	10.03

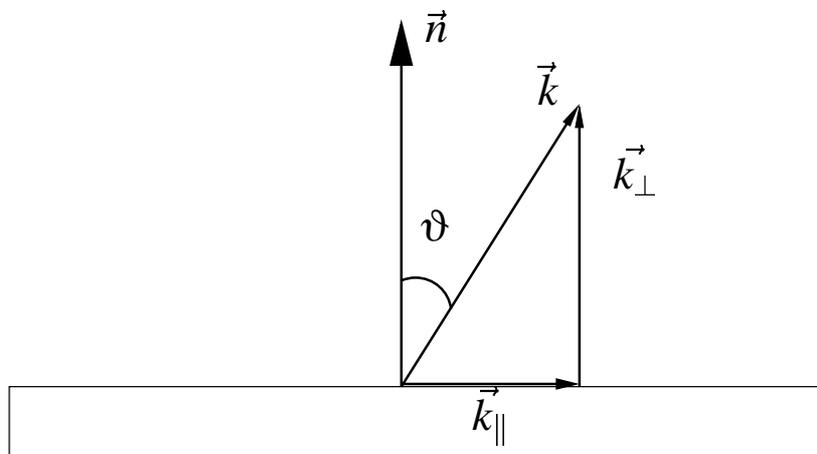


Abbildung 2.3: Aufteilung des Impulses \vec{k} des emittierten Elektrons in parallelen und senkrechten Anteil.

Aus dem Erhaltungssatz für den Parallelimpuls folgt, dass der Parallelanteil des Anfangszustandes im Kristall bis auf den reziproken Gittervektor jenem des emittierten Elektrons gleich sein muss. Für die Energieerhaltung gilt nun:

$$E_B = \hbar\omega - \hbar^2 k_{\text{kin}}^2 - \Phi_{\text{Probe}} \quad (2.14)$$

Setzt man Gleichung (2.13) in Gleichung (2.14) ein, so erhält man die zweidimensionale Dispersionsrelation $E_B(k_{\parallel})$. Ist E_B unabhängig von k_{\perp} , dann liegen tatsächlich zweidimensionale Bandstrukturen vor. Variiert man nun die Anregungsenergie, dann liegen im Bandstrukturplot $E_B(k_{\parallel})$ Daten für verschiedene Anregungsenergien übereinander [29]. Bei dreidimensionalen Bändern

(Volumenbandstruktur) hängt E_B auch noch von k_{\perp} ab, und E_B variiert mit der Anregungsenergie:

$$E_B = E_B(k) = E_B(\sqrt{k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2}) \quad (2.15)$$

$E_B(k_{\parallel})$ -Daten für verschiedene Anregungsenergien fallen damit nicht aufeinander.

2.1.6 Bandstrukturen

Für die Messung der Bandstruktur muss zwischen Volumenbandstruktur und Oberflächenbandstruktur unterschieden werden [9]. Für die Oberflächenbandstruktur verwendet man in der Regel mindestens drei verschiedene Anregungsenergien, um den in Abschnitt (2.1.5) angeführten Test

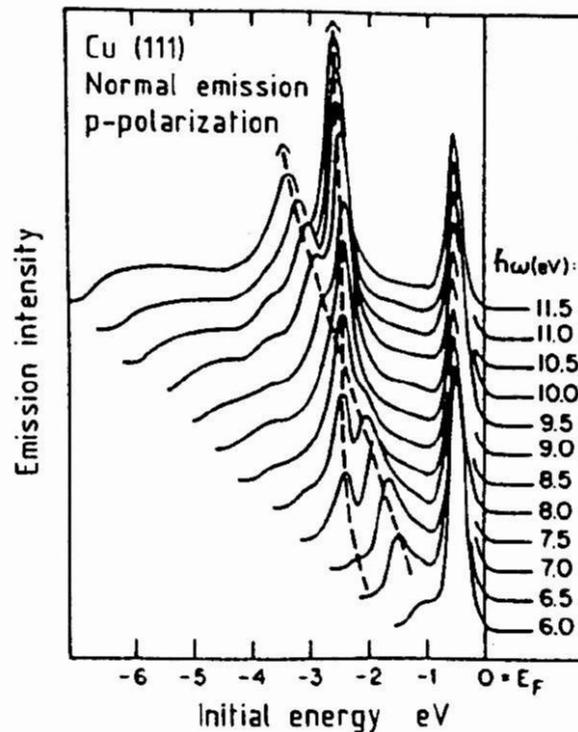


Abbildung 2.4: Spektrenserie von Cu (nach Ertl und Küppers [30])

auf gleiche E_B durchführen zu können. Bei diesen Messungen ist ein Analysator hilfreich, der alle Winkel gleichzeitig messen kann. Die Volumenbandstruktur wird in der Regel durch Messungen senkrecht zu einer Oberfläche ($k_{\parallel}=0$) bestimmt. Hierbei misst man in senkrechter Emission und variiert die Anregungsenergie. Dabei muss die Änderung der Anregungsenergie klein

genug gewählt werden, damit nicht zu große Abstände zwischen den k_{\perp} -Werten entstehen und die Zustände gut verfolgt werden können. Eine Spektrenserie für verschiedene Anregungsenergien ist in Abbildung 2.4 gezeigt [30]. Für die Auswertung und die Bestimmung der Bandstruktur benötigt man genau genommen die korrekten Endzustände. In Abbildung 2.5 ist exemplarisch die Anregung von einem besetzten in ein unbesetztes Band dargestellt. Man erkennt, dass eine Variation der Anregungsenergie zu einer Verschiebung der Photoemissionspeaks mit der Anregungsenergie (Dispersion) führt. Sind die Endzustände nicht bekannt, kann man als ersten Versuch

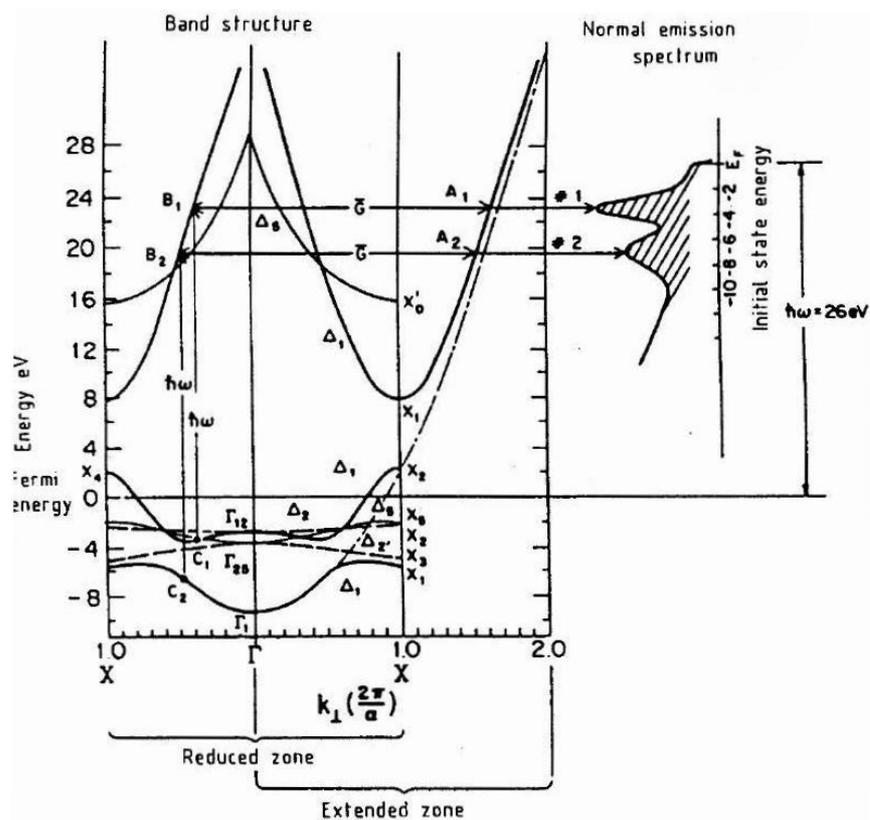


Abbildung 2.5: Übergang von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand (nach Ertl und Küppers [30])

eine freie Elektronenparabel annehmen. Für diese Annahme benötigt man die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche. Völlig ohne Annahmen kann ein sogenannter "Structure Plot" erstellt werden. In dieser Darstellung wird die Bindungsenergie über der Photonenenergie aufgetragen. Sie vermittelt einen groben Überblick über die experimentellen Daten und gibt Hinweise auf die Bandstruktur.

2.1.7 Beschreibung der Apparatur

Scienta-Apparatur

Für die Photoelektronenspektroskopie stand eine den speziellen Bedürfnissen angepasste UHV-Apparatur zur Verfügung. Sie wurde von der Firma Scienta Gammatdata hergestellt und von W. Sklarek [31] im Wesentlichen aufgebaut. Sie enthält eine Präparationskammer mit Möglichkeit, LEED- und TPD-Messungen durchzuführen und die Probe zu präparieren. Die davon mittels

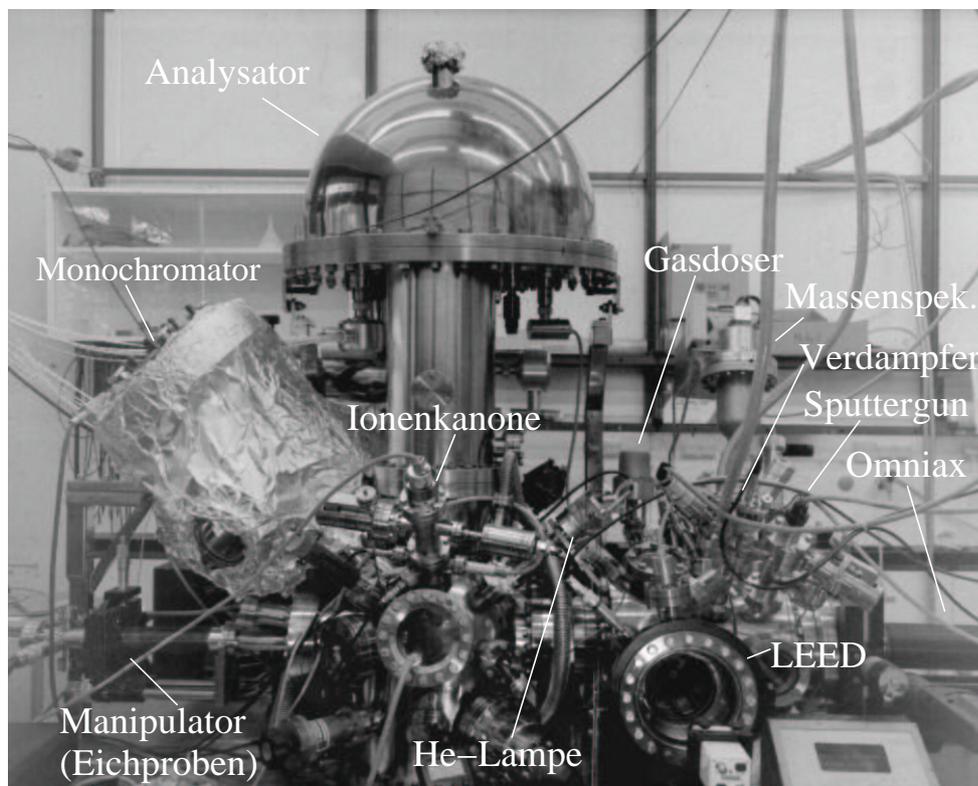


Abbildung 2.6: Scienta-Apparatur.

eines Plattenventils abtrennbare Analysenkammer enthält einen Scienta SES-200 Elektronenenergieanalysator mit einer Al-K_α Röntgenröhre mit Monochromator. Diese Apparatur ist detailliert in der Doktorarbeit von W. Sklarek beschrieben [31]. Abbildung 2.6 zeigt ein Bild der Apparatur. Hier wird im folgenden nur auf die Änderungen an der Apparatur eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Zunächst wurde ein Stickstoffheber für die Kühlung

der Probe gebaut. Er besteht aus einem Teflonschlauch (Roth, Laborbedarf) mit einer einfachen Schaumstoffisolierung. Der Vorteil dieses Aufbaus besteht darin, dass das Nachfüllen des Stickstoffs nicht vergessen werden kann, was ein Einfrieren des Manipulators und somit Auftauen der Probe verhindert. Gleichzeitig wurde links an die Analysenkammer ein zusätzlicher Manipulator mit Eichproben angebaut. Diese sind: ein Goldblech, ein Silberblech, ein Leuchtschirm und eine Strichgitterprobe (2 Striche pro mm). Alle vier Proben sind isoliert montiert und können vor den Analysator gefahren werden. Der Sinn dieses Manipulators besteht darin, den Analysator jederzeit, also auch bei eingekühltem Probenmanipulator, kalibrieren zu können. Man kann auch zwischen zwei Messungen, z.B. während der Probenpräparation in der Präparationskammer, jederzeit eine Kalibrierung des Analysators durchführen. Insbesondere wurde auch Wert auf gute Abschirmung der Kabel gelegt, damit eine genaue Strommessung möglich ist. Dies ist notwendig für die Bestimmung der Strahlintensität insbesondere bei Messungen mittels der Ionenkanone bei der Streuung langsamer Ionen (Ion Surface Scattering, ISS). Der Energie-Analysator kann durch Umstecken der Versorgungsnetzteile umgepolt werden. Dadurch ist eine Analyse der gestreuten positiv geladenen Ionen möglich. Diese Messungen sind aber nur aussagekräftig, wenn der Massenunterschied zwischen den Substratatomen und den Adatomen groß genug ist. Dies ist z.B. für Cu/Ni nicht der Fall.

Die Intensität der Röntgen-Anode wurde regelmäßig (einmal im Monat) überprüft und bei zu starker Abnahme der Intensität wurde die Anode rechtzeitig gewechselt. Um ein bessere Konstanz der anregenden Röntgenstrahlung zu gewährleisten, wurde der Monochromator zusätzlich mit mehreren Lagen Aluminiumfolie isoliert, um Abweichungen von bis zu 1.5 °C von der Solltemperatur (55 °C) zu vermeiden, die sich bereits auf die Intensität und Energie der anregenden Röntgenstrahlung auswirken. Die XPS-Messungen wurden immer bei kalter Probe (100 K) durchgeführt. Temperschritte auf eine bestimmte Temperatur wurden mit einer Rampe von 2 K/s angefahren, nach Erreichen der Endtemperatur wurde die Heizung abgeschaltet. Die Probe kühlte dann langsam wieder auf 100 K ab.

WUPSSY-Apparatur

Die Abkürzung WUPSSY steht für **W**inkelauflösendes **U**V-**P**hotoelektron **S**pektrometer für Messungen mit **S**ynchrotronstrahlung. Diese Apparatur ist speziell für Messungen an einem Synchrotron konzipiert worden und ist in der Literatur beschrieben [32,33]. Sie besteht aus einer Präpa-

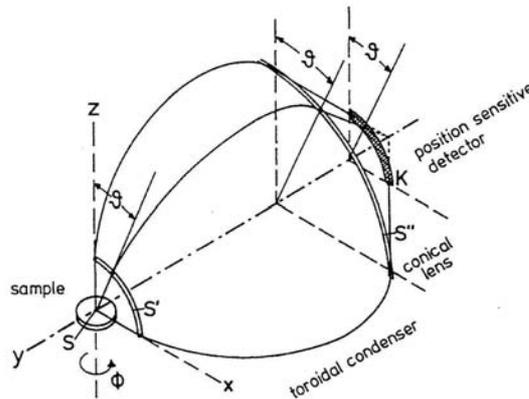


Abbildung 2.7: Schemazeichnung des Winkelaufgelösten Analysators der Wupssy.

rationskammer und einer Analysatorkammer. Die Probe S ist mit der Probenoberfläche senkrecht zur Manipulatorachse montiert und wird für die ARUPS-Messung in den Herzogbecher, der sich auf gleichem Potential wie die Probe befindet, eingefahren. Im Herzogbecher befindet sich ein Spalt S' (siehe Abbildung 2.7), der den Eintrittsspalt des Analysators darstellt. In dem feldfreien Raum driften die Elektronen unter Beibehaltung des Emissionswinkels ϑ von dem Emissionsort auf der Probe S zum Eintrittsspalt S'. Auch beim Durchlauf durch den Analysator behalten sie den Winkel ϑ bei, bis sie durch den Austrittsspalt S'' treten und durch eine Linse auf den ortsaufgelösten Detektor K treffen (siehe Abb. 2.7). Dieser Detektor besteht aus einem Widerstandstreifen mit zwei vorgelagerten Channelplates. Der Widerstandstreifen ist links (A) und rechts (B) an einem Verstärker angeschlossen. Wenn Elektronen auf dem Streifen auftreffen, dann erzeugen sie am Ausgang der beiden Verstärker einen Spannungspuls. Das Höhenverhältnis ($A / A+B$) der Pulse auf beiden Seiten zueinander repräsentiert den Winkel. Das Signal wird dann in einem Vielkanalanalysator entsprechend dem Winkel einsortiert. Durch Variation der Spannungen an der Probe (Retardierung) erhält man bei fester Paßenergie der Hemisphären ein Spektrum über der kinetischen Energie der emittierten Elektronen. Die Integration aller Winkelkanäle er-

gibt ein integriertes Spektrum. Der große Vorteil dieser Apparatur besteht in der gleichzeitigen Messung aller Polarwinkel für einen Azimut. Dadurch wird die Messzeit stark verkürzt. Die gleiche Messung würde mit dem Aufbau der Scienta-Apparatur nur mühsam durch Änderung des Polarwinkels nach jedem aufgenommenen Spektrum zu erreichen sein. Neben dem winkelaufgelösten Analysator steht an dieser Kammer noch ein LEED, ein Massenspektrometer für TPD und ein Gasdosiersystem zur Verfügung. Damit ist diese Apparatur optimal auf die Messung von Bandstrukturen und Adsorbatschichten ausgerüstet.

Einführung in die Temperatur Programmierte Desorption (TPD)

Die Temperatur Programmierte Desorption ist eine der wichtigen grundlegenden Methoden, die Aufschluss über Adsorptionsenergien und Bedeckungen einer Adsorbatschicht auf einem Substrat geben. Diese Methode hat den Vorzug der einfachen Realisierbarkeit.

3.1 Experimentelle Grundlagen

Bei der Temperatur Programmierter Desorption (TPD) wird die Probe bei tiefen Temperaturen mit einem Adsorbat belegt und mit einer konstanten Temperaturrampe geheizt [11, 34–36]. Die desorbierenden Teilchen werden mit einem Massenspektrometer detektiert. Für die Desorptionsrate $A \cdot R_d$ (desorbierte Teilchen pro Zeit) lässt sich folgender Zusammenhang aufschreiben:

$$A \cdot R_d(T) = \frac{dN(T)}{dt} = \dot{N}_{Desorption} \quad (3.1)$$

A ist die Oberfläche und N die Anzahl der Teilchen in der Gasphase. Die Änderung der Teilchenzahl in der Messkammer setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

$$\dot{N} = \dot{N}_{Desorption} - \dot{N}_{Pumpleistung} \quad (3.2)$$

Unter Berücksichtigung der Änderung der Teilchenzahl durch Abpumpen aus dem System, $\dot{N}_{Pumpleistung} = \Delta p \cdot S / RT$, daraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\dot{N} = \frac{\dot{p}V}{RT} = R_d \cdot A - \frac{\Delta p}{RT} S \quad (3.3)$$

S : Saugleistung, Δp : Druckdifferenz. Im Fall hoher Saugleistung kann die zeitliche Änderung der Teilchenzahl im System vernachlässigt werden und der Druckanstieg Δp ist gegeben durch:

$$\Delta p(t) = R_d \frac{RTA}{S} \quad (3.4)$$

Der Druckanstieg ist somit proportional zur Desorptionsrate. Die Integration über die Zeit ergibt die Anfangsbedeckung, allerdings in relativen Einheiten. Aus diesem Grund sollte bei der Implementierung eines TPD-Programms die Aufzeichnung der Zeit zusätzlich zu T und Partialdruck mit berücksichtigt werden. Existiert für das untersuchte System eine bekannte und reproduzierbar herstellbare geordnete Struktur (am besten bei Sättigungsbedeckung) bekannter Bedeckung, so kann man die TPD-Messungen kalibrieren und aus dem TPD-Signal die Anfangsbedeckung bestimmen. Dabei ist wichtig, dass bei den Messungen gleiche Versuchsparameter (Verstärkereinstellung, Abstand Probe-Spektrometer, usw.) eingehalten werden. Die Desorpti-

onsrate ($\dot{N}_{Desorption} = -\frac{dN_{ad}}{dt}$) wird allgemein durch einen Arrhenius-artigen Ansatz beschrieben, der unter der Bezeichnung Polanyi-Wigner Gleichung bekannt ist [34–37].

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = -R_d \cdot A = -v_m N_{ad}^m \exp(-E_d/RT) \quad (3.5)$$

Hierbei ist m die Ordnung der Desorption und v_m der zugehörige Frequenzfaktor. Für Desorption 1. Ordnung (siehe unten) wird dieser oft als Versuchsfrequenz bezeichnet, d.h. man interpretiert ihn als die Anzahl der Versuche, die ein adsorbiertes Molekül pro Sekunde unternimmt, um zu desorbieren. E_d ist die Energiedifferenz zwischen gebundenem Zustand und desorbiertem Zustand. In dieser Gleichung wurde die (in vielen Fällen nicht gerechtfertigte) Annahme gemacht, dass E_B und v unabhängig von der Bedeckung sind. Für die Ordnung der Desorption gilt folgendes:

- $m = 0$: Bei der Desorption nullter Ordnung ist die Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung. Das ist in der Regel bei Desorption von kondensierten Adsorbatschichten der Fall. Besonderes Merkmal ist das Zusammenfallen der Anstiegsflanken für verschiedene Ausgangsbedeckungen (common leading edge). Nachdem bei der Desorption das Maximum überschritten wurde und das Reservoir geleert ist, fällt die Desorptionsrate sehr steil ab. Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung zu höheren Temperaturen.
- $m = 1$: Die Desorptionsrate ist proportional zur Bedeckung. Dies ist der Fall, wenn Teilchen, die nicht in Wechselwirkung miteinander stehen, statistisch verteilt desorbieren. Die Desorptionswahrscheinlichkeit ist dann für jedes Teilchen gleich, deshalb ist die Rate proportional zur Bedeckung. Das Maximum der Desorption ist unabhängig von der Anfangsbedeckung. Ein Beispiel dafür ist die molekulare, nicht rekombinative Desorption chemisorbierter Teilchen bei kleinen Bedeckungen.
- $m = 2$: Die Desorptionsrate hängt quadratisch von der Bedeckung ab. Dieser Fall tritt dann auf, wenn das desorbierende Teilchen aus zwei Fragmenten rekombiniert und die Desorption erst nach der Rekombination möglich ist. Dabei muss die Rekombination der ratenbestimmende Schritt sein. Andernfalls liegt Desorption erster Ordnung vor. Die Desorption

2. Ordnung zeigt mit zunehmender Bedeckung eine Verschiebung der Ratenmaxima zu niedrigeren Temperaturen.

Neben ganzzahligen Ordnungen können gebrochenzahlige Ordnungen auftreten. Dies tritt z.B. bei Desorption von Inselrändern auf. So ist die Ordnung für zweidimensionale, kreisförmige Inseln $m = 1/2$. Zur Bestimmung der Desorptionsordnung und der Desorptionsenergie wird die Gleichung 3.5 logarithmiert:

$$\ln R_d = \ln v_m + m \ln N_{ad} - \frac{E_d}{RT} \quad (3.6)$$

In der Auftragung $\ln R_d$ über $1/T$ repräsentiert die Steigung die Desorptionsenergie E_d . Wichtig ist dabei, dass sich die Rate nicht mit der Bedeckung ändert. Dies ist für $m = 0$ immer gegeben, für alle anderen Fälle nimmt man nur die Anfangswerte einer Desorptionskurve bis zu einer Änderung der Bedeckung von etwa 5 %. In diesem Bereich ändert sich die Desorptionsrate nur wenig und die Desorptionsenergie lässt sich hinreichend genau bestimmen. Mit der Annahme, dass v_m etwa $10^{13} \frac{1}{s}$ ist, kann m näherungsweise bestimmt werden. Die Desorptionstemperatur für ein bestimmtes Molekül ist charakteristisch für das Substrat bzw. für die Stärke der Bindung zum Substrat. So desorbiert z.B. CO von Kupfer bis etwa 250 K und von Nickel erst oberhalb 250 K [29]. Diese Tatsache kann für Titrationsexperimente verwendet werden: Nach dem Aufdampfen von einer Adlage Cu auf Ni wird CO bei 100 K dosiert und durch Tempern die Anteile, die auf dem Cu haften, desorbiert. Die Fläche unterhalb des CO-TPD Signals kann dann zur Bestimmung der freien Kupferflächen herangezogen werden. Auf Zink dagegen adsorbiert bei 100 K kein CO. In Abschnitt 7.3.1 wird TPD dazu verwendet, die Zinkbedeckung durch Titration mit CO zu bestimmen.

3.2 Gittergas-Simulation der Desorption von Multilag

Im allgemeinen Fall ist die Beschreibung der Desorptionsspektren komplizierter als oben angegeben. Durch laterale Wechselwirkungen, die sich von Schicht zu Schicht ändern können, wird

die Bindungsenergie bedeckungsabhängig. Für Metallsubstrate kann die Änderung der Wechselwirkung durch Änderung der Gitterparameter verstanden werden. So wächst Zink auf Cu(111) in der ersten Lage pseudomorph auf, d.h. die Schicht nimmt die Gitterkonstante vom Substrat an. Diese Lage ist verspannt, weil der Gitterabstand von Zink größer ist als der von Kupfer. Weitere Schichten haben eine größere Gitterkonstante, da eine sehr dicke Schicht mit Sicherheit die Gitterparameter von Zink hat. Dazwischen findet also eine Änderung des Gitterabstandes statt. Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse einer Simulation von TPD-Spektren besprochen werden. Die Rechnungen wurden von Payne et al. durchgeführt und publiziert [37].

Als Ausgangspunkt für die Simulation wird ein Gittergas-Modell (Lattice Gas Model) verwendet, dass mit Methoden der Transfer Matrix gelöst wird. In Abbildung 3.1 sind die Spektren für verschiedene Anfangsbedeckungen dargestellt. Die Abbildungen 3.1 und 3.2 sind für den Fall ohne laterale Wechselwirkungen berechnet worden.

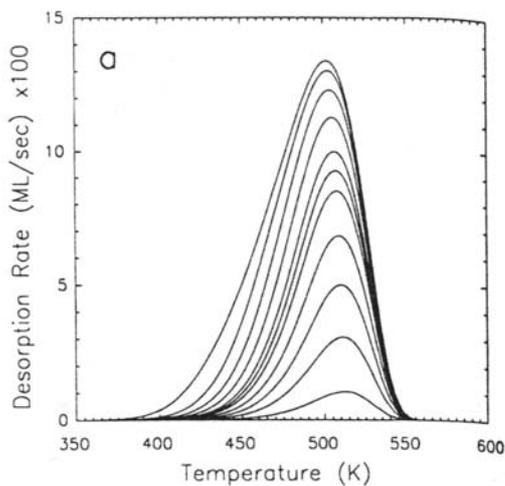


Abbildung 3.1: Simulierte TPD-Spektren ohne laterale Wechselwirkungen (nach [37]). Anfangsbedeckungen von 0,1, 0,3, ..., 1,9 ML.

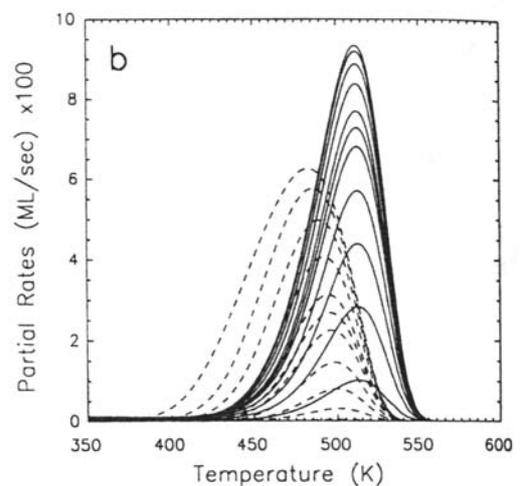


Abbildung 3.2: Raten der einzelnen Lagen von Abb. 3.1 (nach [37]). Erste Lage durchgezogene Linien und zweite Lage gestrichelt.

Abbildung 3.2 zeigt die Anteile der ersten beiden Lagen getrennt. In einer Messung registriert man die Summe der beiden Anteile, d.h. die TPD-Spektren in Abb. 3.1. Die Desorptionspeaks sind auch asymmetrisch, wie man es für die Desorptionsordnung $m = 1$ erwarten würde. Die

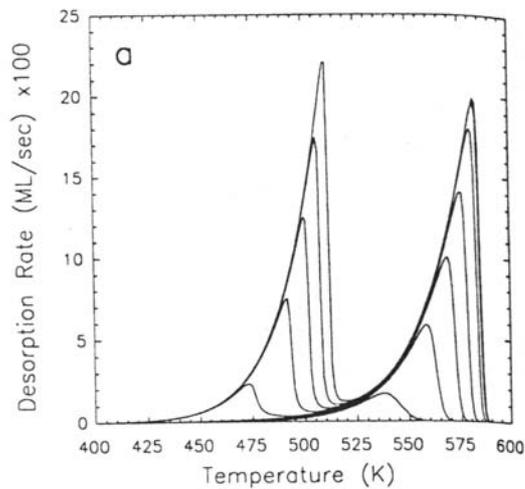


Abbildung 3.3: Simulierte TPD-Spektren mit lateraler Attraktion in beiden Lagen (nach [37]). Gleiche Bedeckungsparameter wie in Abb. 3.1

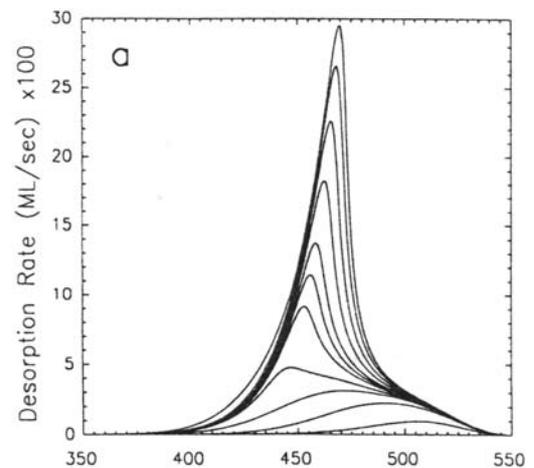


Abbildung 3.4: Simuliertes TPD-Spektren mit lateraler Repulsion in der ersten Lage und Attraktion in der zweiten Lage (nach [37]). Bedeckungen wie in Abb. 3.1.

Verschiebung der Peaks mit der Bedeckung beruht auf der Tatsache, dass der Haftkoeffizient als konstant angenommen wurde im Gegensatz zur Adsorption/Desorption 1. Ordnung, für die gilt:

$$S = S_0(1 - \Theta)$$

(Details siehe [37]). Die nächste Simulation ist für attraktive laterale Wechselwirkungen in den beiden ersten Lagen berechnet worden (siehe Abbildung 3.3). Man sieht eine gemeinsame Anstiegsflanke auf der linken Seite des Peaks, jeweils für die erste und die zweite Lage. Abbildung 3.4 zeigt die Simulation der Desorptionsspektren für laterale Repulsion in der ersten Lage und attraktive Wechselwirkung in der zweiten Lage. Dabei fällt auf, dass die für dicke Metallschichten erwartete "common leading edge" nicht auftritt, sondern die TPD-Spektren eine Überschneidung zeigen. Dies bedeutet, dass bei einer höheren Anfangsbedeckung die gleichen Desorptionsrate erst bei einer höheren Temperatur erreicht wird. Dieser Fall kann vorliegen, wenn Alkali- oder Erdalkalimetalle eine ionische Bindung mit der Oberfläche eingehen [37]. Der Ladungstransfer führt zu einer Ausbildung von Dipolen, die sich abstoßen. In dickeren Lagen kann sich durch Umorientierung eine Anziehung ausbilden. Auf diesen Fall wird in Abschnitt 7.3.1 noch einmal eingegangen. Das TPD-Spektrum kann auch mehrere Desorptionsmaxima zeigen, die auf die

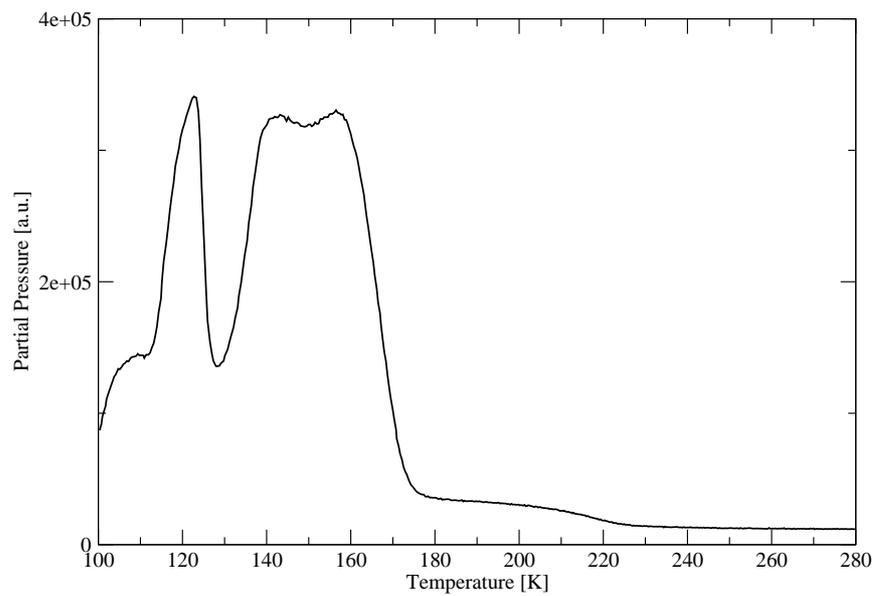


Abbildung 3.5: CO-TPD-Spektrum von Cu(111).

Bildung von stabilen Überstrukturen auf der Oberfläche zurückzuführen sind. Bei der Umordnung von einer zur nächsten Struktur desorbiert ein Teil des Adsorbates. Dies ist z.B. bei CO auf Cu(111) der Fall. Das TPD-Spektrum ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die vier Maxima bei 108, 120, 140 und 160 K werden der Umordnung der verschiedenen Strukturen zugeschrieben [38].

Einführung in das Wachstum von Metallschichten

Das Steuern des Aufwuchsverhaltens von Metallschichten auf Metallsubstraten ist von großer technologischer Bedeutung. Für technische Anwendungen ist häufig die Morphologie einer Schicht entscheidend.

4.1 Verschiedene Wachstumsmodi

Wachstumsprozesse werden nach E. Bauer [1, 39, 40] in drei verschiedene Modi eingeteilt, die im Folgenden vorgestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass diese streng nur für den Gleichgewichtsfall gelten. In vielen Fällen werden Schichtsysteme jedoch weit ab vom Gleichgewicht erzeugt und die Klassifizierung nach Bauer aber dennoch verwendet.

4.1.1 Frank–van der Merwe–Wachstum

Als Frank–van der Merwe (FM)–Wachstum bezeichnet man einen Wachstumsmodus, bei dem zunächst eine Atomlage vollständig aufgefüllt wird, bevor weitere Lagen zu wachsen beginnen. Deshalb bezeichnet man diesen Wachstumsmodus auch als Lagenwachstum (siehe Abb. 4.1(c)). Für die spezifische Grenzflächenenergien gilt [39]:

$$\gamma_s > \gamma_{GF} + \gamma_F, \quad (4.1)$$

γ_s stellt die Oberflächenenergie des Substrates, γ_F die Oberflächenenergie des Metallfilmes und γ_{GF} die Grenzflächenenergie zwischen Film und Substrat dar. Man kann also FM–Wachstum generell erwarten, wenn die Bindung zwischen Adatom und Substrat stärker ist als die Bindung der Adatome untereinander. Viele technische Anwendungen setzen FM–Wachstum voraus. Durch geeignete Wachstumsparameter (Aufdampftrate und Temperatur) lässt sich die Morphologie einer Adlage beeinflussen. Auch durch den Einsatz eines Surfactants kann es gelingen eine glatte Schicht erzeugen, selbst für den Fall, dass normalerweise nicht lagenweises Wachstum vorliegt [41].

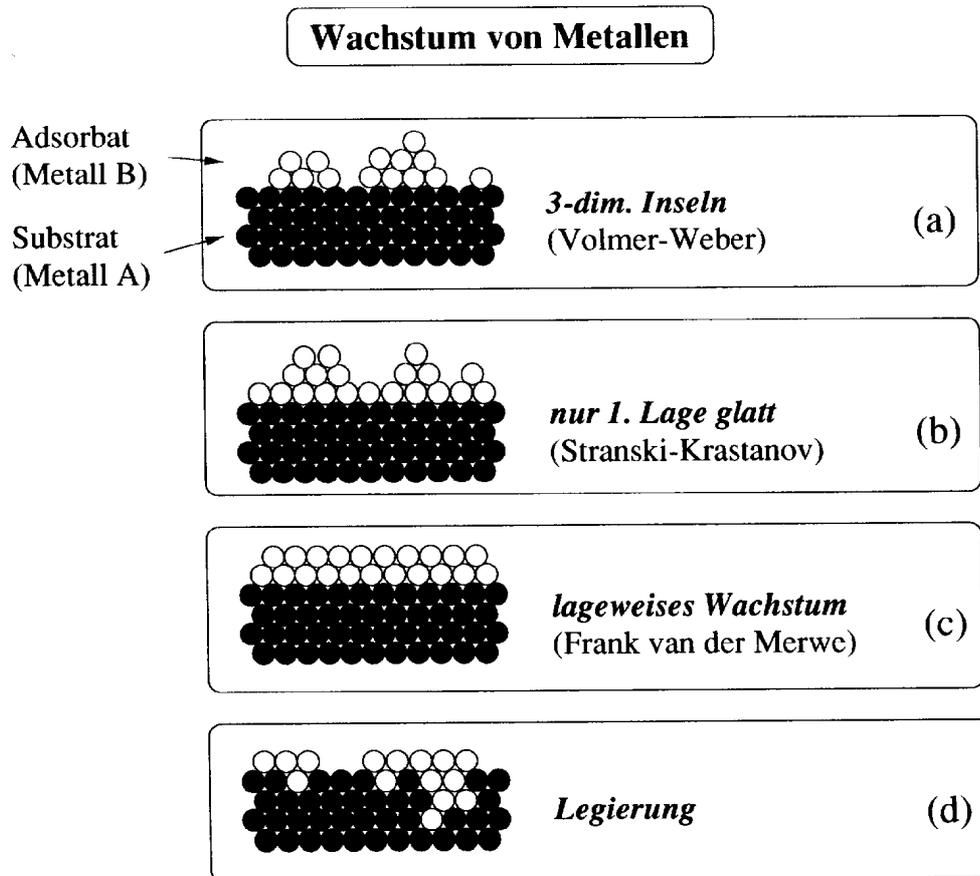


Abbildung 4.1: Verschiedene Wachstumsmodi.

4.1.2 Volmer–Weber–Wachstum

Bilden sich beim Wachstum Türmchen oder Inseln verschiedener Höhe, dann spricht man von Volmer–Weber–Wachstum (VW). Für die spezifische Grenzflächenenergie muss dazu folgende Beziehung erfüllt sein [39]:

$$\gamma_s < \gamma_{GF} + \gamma_F. \quad (4.2)$$

In diesem Fall ist die Bindung der Adatome untereinander stärker als die Bindung zwischen Adatom und Substratatom. Das System hat einen günstigeren Energiezustand, wenn es die Zahl der Substrat–Adatom Bindungen gering hält (Abb. 4.1(a)).

4.1.3 Stranski–Krastanov–Wachstum

Beim Stranski–Krastanov (SK) Wachstumsmodus bildet sich zuerst eine vollständige Monolage von Adatomen aus. Danach wächst das System dreidimensional, d.h. im Inselwachstum (Abb. 4.1 (b)). Die Bedingung für die spezifische Grenzflächenenergie lautet [39]:

$$\gamma_s \approx \gamma_{GF} + \gamma_F. \quad (4.3)$$

4.1.4 Legierungsbildung

Ist die spezifische Oberflächenenergie der Adatome größer als die der Substratome, dann ist es energetisch günstiger, die Atome im Kristall einzubauen. Bei einer endlichen Temperatur bildet sich dann eine Legierung, d.h. die Adatome lösen sich im Festkörper oder die Substratome – je nach Ansicht – segregieren an die Oberfläche (Abb. 4.1d). Für viele Adatom–Substrat Systeme hat Christensen et al. eine Tabelle aus Dichtefunktionalrechnungen veröffentlicht, die Auskunft über das Segregations– und Benetzungsverhalten gibt [42]. Neben der Volumenlegierung kann sich auch eine Zwischenform bilden, die Oberflächenlegierung. Hierbei werden Adatome nur in die erste Atomlage eingebaut. Dies wird durch eine geringe Differenz der Oberflächenenergie der beteiligten Elemente bedingt.

4.2 Diffusion

4.2.1 Betrachtung der Diffusionsgleichung

Nach dem Auftreffen der Atome auf der Oberfläche findet Diffusion der Adatome auf der Oberfläche statt, sie sind beweglich. Die Diffusion hat dann Einfluss auf die Inselform. Ist die Diffusionskonstante für die Diffusion entlang der Stufenkanten groß gegenüber der Diffusion auf den Terrassen, dann wachsen runde Inseln, andernfalls dendritische Inseln. Für die Diffusion betrachtet man einzelne Sprünge der Adatome im periodischen Potential. Die mittlere Zahl der Sprünge

N im Zeitintervall τ ist hierbei durch einen Boltzmannfaktor, multipliziert mit der Sprungrate v_0 (= Rate des Anlaufens gegen das Potential) gegeben:

$$N = v_0 \tau \exp(-\Delta G/kT) \quad (4.4)$$

wobei ΔG die Differenz der Gibbsschen Freien Energie zwischen dem Sattelpunkt und dem Minimum der Potentialkurve darstellt. Die Gibbssche Freie Energie kann auch als eine Summe aus der Aktivierungsenergie E_d ($=\Delta H$) und der Aktivierungsentropie, $-T\Delta S$, geschrieben werden. Daraus folgt für die mittlere Sprungzahl pro Zeitintervall τ :

$$N = v_0 \tau \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta H/kT) \quad (4.5)$$

Betrachtet man nun die laterale Diffusion, d.h. die Diffusion auf der Oberfläche, so gilt für die Diffusionskonstante D :

$$D = \langle r^2 \rangle / 2m\tau \quad (4.6)$$

wobei $\langle r^2 \rangle$ die mittlere quadratische Verschiebung im Zeitintervall τ ist. Die Konstante m gibt an, ob es sich um eindimensionale Diffusion ($m = 1$) oder zweidimensionale Diffusion ($m = 2$) handelt. Für die mittlere quadratische Verschiebung $\langle r^2 \rangle$ lässt sich ansetzen:

$$\langle r^2 \rangle = Nl^2 \quad (4.7)$$

(l ist hierbei die Sprunglänge). Findet die Diffusion nicht auf unendlich großen Terrassen statt, dann gilt die Gleichung 4.6 nicht mehr, da die Diffusionlänge nicht mehr unbegrenzt ist. Setzt man Gleichung 4.5 und 4.7 in Gleichung 4.6 ein, so erhält man:

$$D = D_0 \exp(-E_d/kT) \quad (4.8)$$

wobei für D_0 gilt:

$$D_0 = (v_0 l^2 / 2m) \exp(\Delta S/k). \quad (4.9)$$

Da ΔS über keine unabhängige Methode bestimmt werden kann, wird der Vorfaktor als konstant in der Größenordnung von $10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ angenommen. Ein Beispiel für die Bestimmung der Diffusionskonstante von Platinatomen auf einer Rhodiumoberfläche gibt Abbildung 4.2 wieder. Die Bestimmung der Diffusionskonstanten wurde mittels eines Feldionenmikroskops durchgeführt [43].

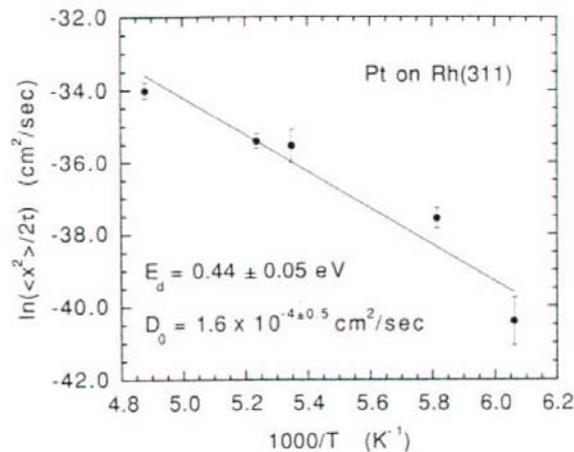


Abbildung 4.2: Bestimmung der Diffusionsparameter für Pt auf Rh(311) [43].

4.2.2 Die verschiedenen Diffusionsmechanismen

Da die Diffusion mit Materietransport verbunden ist, gibt es verschiedene Modelle auf atomarer Ebene für die Diffusion [44–51]. Im Folgenden sollen hier die Mechanismen kurz erläutert werden:

Direkte interstitielle Diffusion

Die direkte interstitielle¹ Diffusion beschreibt die Diffusion eines Atoms zwischen den Atomen ohne Beteiligung einer Fehlstelle bzw. Verschiebung der Atome des Gitters. Aus diesem Grunde gibt es diesen Mechanismus nur für kleine Atome. Ein Beispiel ist die Wasserstoffdiffusion in Metallen.

Indirekte interstitielle Diffusion

Bei diesem Mechanismus sind zwei Atome beteiligt. Eines ist ein interstitielles Atom und verdrängt ein Atom von einem Gitterplatz, welches dann ein interstitielles Atom wird. Da in Metal-

¹interstitiell bedeutet im Zwischengitter

len die Energie zur Verschiebung eines Gitteratoms in den interstitiellen Bereich sehr groß ist, trägt dieser Mechanismus normalerweise nur untergeordnet zur Gesamtdiffusion bei.

Leerstellendiffusion

Zweifelsohne ist die Diffusion über den Leerstellenmechanismus der wichtigste Mechanismus. Hierbei nimmt ein Atom des Gitters die Leerstelle ein und schafft dadurch eine neue Leerstelle an einem anderen Ort. Das Atom und die Leerstelle bewegen sich in entgegengesetzter Richtung. Aggregate von Leerstellen können ebenfalls zur Diffusion beitragen. Bei hohen Temperaturen können die Leerstellenaggregate zu einer Abweichung vom Arrheniusverhalten führen.

Austauschmechanismus

Der Austauschmechanismus (Exchange) besteht im Platzwechsel zweier Atome. Dieser Mechanismus ist zwar denkbar, benötigt aber sehr hohe Aktivierungsenergien, weshalb er in dichtesten Kugelpackungen nicht vorkommt. In amorphen Legierungen oder Flüssigkeiten erscheint aufgrund der höheren Beweglichkeit dieser Prozess wahrscheinlicher.

Oberflächendiffusion

Die Diffusion auf der Oberfläche wird meist als Hoppingprozess angesehen. Die Oberfläche bildet ein korrugiertes Potential, in welchem sich das Adatom bewegt. An einer Terrassenkante ist das Potential überhöht. Diese Überhöhung wird Ehrlich–Schwöbel Barriere genannt. Leerstellen in der Oberfläche können ebenfalls zur Diffusion beitragen. Dieser Mechanismus wurde oben für die Volumendiffusion schon erwähnt. Im Gegensatz zur Volumendiffusion spielen Austauschprozesse bei der Selbstdiffusion auf der Oberfläche eine wichtige Rolle.

4.2.3 Laterale Selbstdiffusion: Cu/Cu(111)

Zur Selbstdiffusion auf Cu gibt es mehrere Publikationen, die eine Abschätzung aufgrund von STM–Untersuchungen für die Diffusionskonstante angeben [52–54]. Dabei ist für Adatome auf der (111)–Oberfläche schon bei 15 K eine signifikante Diffusion zu beobachten [55]. Aus temperaturabhängigen Messungen wurde die Energiebarriere ΔE zu 37 ± 5 meV und der Präexponentialfaktor zu $5 \times 10^{13 \pm 1}$ Hz bestimmt [55]. Zum Vergleich gibt es auch Embedded Atom Method (EAM) Rechnungen, die für verschiedene Adatome durchgeführt wurden und in Tabelle

Tabelle 4.1: Aktivierungsbarriere (in eV) für verschiedene Elemente und Oberflächen nach [43]. Erläuterung siehe Text.

	$(100)_{hop}$	$(100)_{ex}$	$(110)_{\parallel}$	$(110)_{\perp}$	(111)	(311)	(331)
Ni	0.63	0.93	0.44	0.49	0.056	0.34	0.45
	0.68	1.15	0.39	0.42	0.063	0.38	0.46
Cu	0.38	0.72	0.23	0.30	0.026	0.26	0.28
	0.53	0.79	0.28	0.31	0.044	0.28	0.33
Al	0.40	0.69	0.26	0.30	0.074	0.20	0.27
	0.46	0.25		0.15	0.054	0.24	0.24
Ag	0.48	0.75	0.32	0.42	0.059	0.26	0.34
	0.48	0.60	0.25	0.31	0.044	0.26	0.29
Au	0.64	0.30	0.25	0.40	0.021	0.35	0.26
	0.84	0.32	0.34	0.42	0.038	0.42	0.34
Pd	0.71	0.61	0.28	0.42	0.031	0.37	0.33
	0.74	0.59	0.30	0.34	0.059	0.41	0.37
Pt	0.44	0.31	0.25	0.43	0.007	0.43	0.28
	1.25	0.64	0.53	0.68	0.078	0.63	0.54

4.1 dargestellt sind. Die oberen Werte sind mit der EAM Methode mit einer Anpassungsroutine nach Adams, Foiles und Wolfer (AFW) [56] erhalten worden, die unteren mit einer anderen Routine nach Voter und Chen (VC) [57]. Es sind in der Tabelle die Werte für “hopping” und “exchange” bedingte Diffusion aufgeführt. Ferner ist bei der (110) Oberfläche die Diffusion entlang (\parallel) und senkrecht (\perp) zu den Gräben angegeben. Hierbei fällt auf, dass zwischen verschiedenen

Oberflächen durchaus eine Größenordnung in der Aktivierungsenergie liegen kann. Die glatteste Oberfläche (111) zeigt die geringste Aktivierungsenergie.

4.2.4 Exchange gesteuerter Diffusionsprozess

Die Selbstdiffusion kann relativ einfach im Modell harter Kugeln verstanden werden. Aus den Voraussagen dieses Modells ergibt sich, dass die (111)-Oberfläche die geringste Aktivierungsenergie hat und je korrugierter die Oberfläche ist, desto höher ist die Aktivierungsenergie. Kellogg et. al. [43] diskutieren dieses Verhalten mit Austauschprozessen. Das Adatom rutscht dabei auf einen Substratomplatz und gleichzeitig hebt sich das Substratom hoch und wird zum neuen Adatom. Solche Austauschprozesse erscheinen nur dann energetisch günstiger zu sein, wenn die beteiligten Atome nicht die Bindungskoordination aufgeben müssen. Bei der normalen Diffusion muss sich das Adatom über einen Brückenplatz bewegen. Dort ist es nur divalent gebunden. Beim Austausch behalten beide Atome ihre Koordination, wenn auch die Bindung geschwächt wird. Dies wird als Erklärung für die Existenz dieser Austauschprozesse angeführt. Findet nun keine Selbstdiffusion statt, weil das Adatom ein anderes Element ist, dann bedingen solche Austauschprozesse eine Durchmischung des Kristalls in den oberen Lagen. Das Adatom wird in den Kristall eingebaut und ein Substratom diffundiert auf der Oberfläche weiter: es bildet sich so eine Legierung aus. Austauschprozesse können somit die Ausbildung definierter Lagen verhindern, was bei vielen Prozessen unerwünscht ist. Je nachdem ob nun die Aktivierungsenergie für den Austausch kleiner oder größer als die Aktivierungsenergie der lateralen Diffusion ist, tritt Durchmischung oder die Beibehaltung einer Schichtstruktur auf. Im System Zink-Kupfer wurde durch die DFT-GGA Pseudopotentialmethode von Morikawa et al. [58] berechnet, dass der Einbau eines Zn-Atoms in die Cu-Matrix einen Energiegewinn von 0.55 eV ergibt. Außerdem hat Zink eine niedrigere freie Oberflächenenergie [59]. Deshalb bevorzugt es einen Platz an der Oberfläche. Befindet sich mehr Zn auf dem Cu Substrat, dann reicht eine Lage Zn aus, um die Oberflächenenergie zu senken. Das darüberhinaus gehende Zn kann ins Volumen diffundieren. Es bildet sich dann eine Legierung in der oberflächennahen Grenzschicht aus.

4.2.5 Volumendiffusion

Die Volumendiffusion und ihre Effekte sollen hier am Beispiel Zink–Kupfer besprochen werden. Wie im Abschnitt 4.2.4 schon besprochen wurde, hat Zn das Bestreben, an der Oberfläche zu verbleiben. Für Volumenlegierungen von Zn–Cu (Messing) gibt es eine Reihe von Untersuchungen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten [45, 60–62]. Ein Überblick über diese Arbeiten wird von Ernst Kozeschnik [63] gegeben, der die Daten dieser Publikationen mit der CALPHAD Methode beschreibt. Diese Methode verwendet einen Multikomponentenansatz für die freie Gibbsche Enthalpie.

$$\Delta G_i^* = x_{Cu} \cdot \Delta G_i^{*Cu} + x_{Zn} \cdot \Delta G_i^{*Zn} + x_{Cu} \cdot x_{Zn} \cdot {}^0\Delta G_i^{*Cu,Zn} + x_{Cu} \cdot x_{Zn} (x_{Cu} - x_{Zn}) {}^1\Delta G_i^{*Cu,Zn} \quad (4.10)$$

In Gleichung 4.10 werden die Wechselwirkungsterme bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt. Die Herleitung ist in den Literaturstellen [63, 64] beschrieben. x_i stellt den Molenbruch dar. Die Werte ΔG und ${}^0\Delta G$, bzw. ${}^1\Delta G$ wurden von Kozeschnik [63] durch Parameteranpassung bestimmt. Der Hauptmechanismus wird dabei als Leerstellendiffusion diskutiert. Als Beispiel für die theoretische Modellierung sei hier nur auf die Arbeit von Tréglia et al. [65] verwiesen. Dort ist die Bildung einer Oberflächenlegierung mit dem Tight–Binding Ising Modell beschrieben worden. Als Ergebnis wurde eine Auffüllung einer Leerstelle im System Mn/Cu beschrieben. Mit ΔG kann nun die Diffusionskonstante $D(x_i, T)$ berechnet werden:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (4.11)$$

In Abbildung 4.3 ist die Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Zusammensetzung und der Temperatur dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Diffusion von Cu–Atomen in reinem Zn wesentlich höher ist als die von Zn–Atomen in Cu.

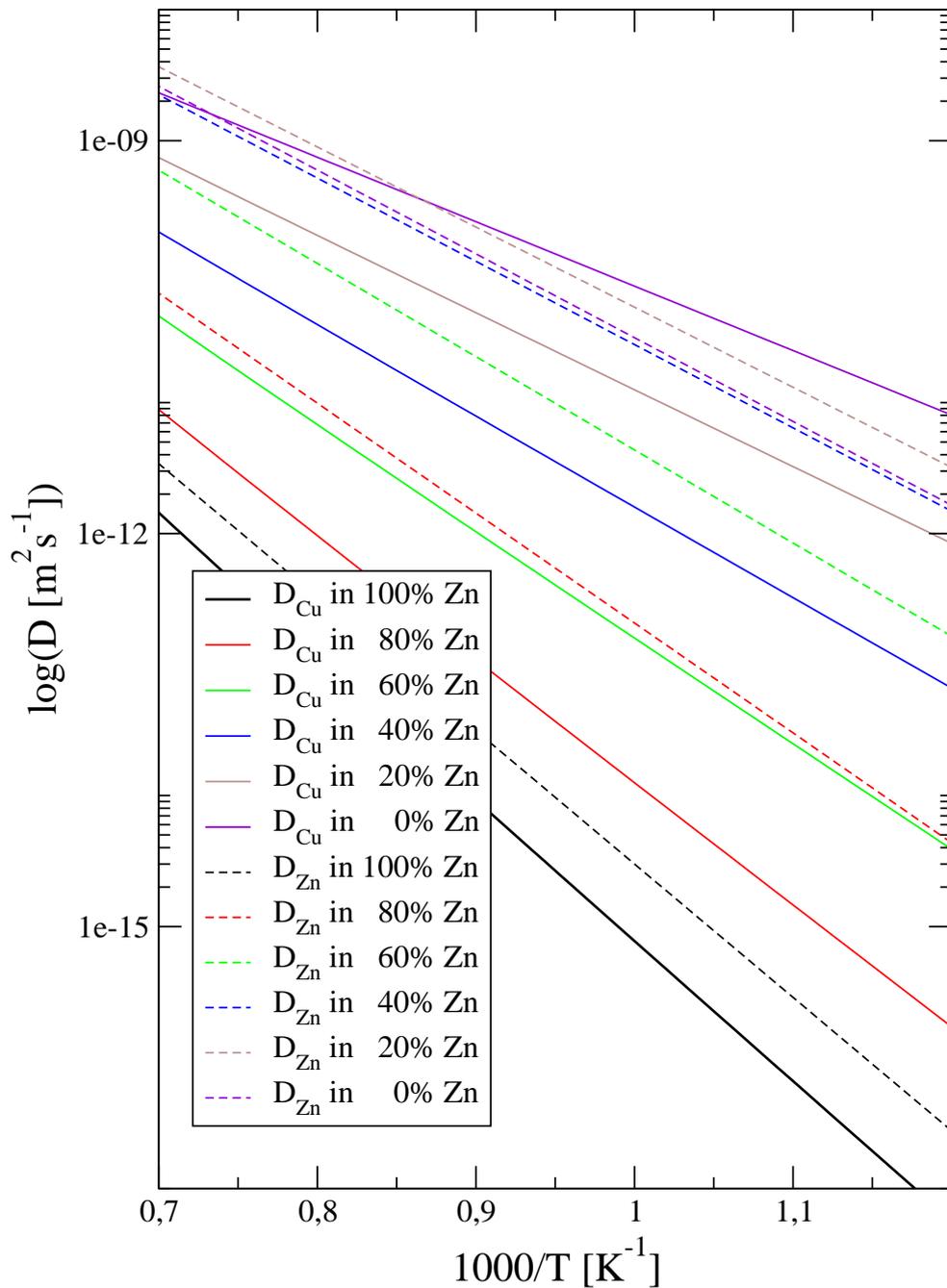


Abbildung 4.3: Diffusionsparameter $D(x_i, T)$ in α -Messing nach [63]. Die durchgezogenen Linien stellen die Diffusionskonstante für Cu-Atome in Messing dar, die gestrichelten die Diffusionskonstante von Zn-Atomen. Die Prozentzahl gibt den Volumenanteil von Zink an.

Untersuchungen an Chromoxid

Die Bildung von Oxiden ist wichtig für die Herstellung von isolierenden Schichten im Mikrostrukturbereich. Dabei kann die Art der Oxidation zu unterschiedlichen Strukturen führen. Eine kombinierte LEED und ARUPS Analyse zeigt unterschiedliche Eigenschaften der Schichten.

5.1 Eigenschaften von Chrom

Chrom ist mit 122 ppm in der Erdkruste vertreten. Es wird technisch durch Reduktion von Chromit (FeCr_2O_4) gewonnen und dient als Zuschlag für Chromstähle, deren besondere Eigenschaft

Tabelle 5.1: Eigenschaften von Chrom nach [66].

Eigenschaft	Cr
Ordnungszahl	24
Anzahl der natürlich vorkommenden Isotope	4 (^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr)
Atommasse / amu	51.996
Elektronenkonfiguration	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
Elektronegativität	1.6
Metallradius (zwölfache Koordination)/pm	128
Schmelzpunkt / °C	1900 (2173 K)
Siedepunkt / °C	2690 (2963 K)
$\Delta H_{\text{Schmelz}} / \text{kJ mol}^{-1}$	21 (± 2)
$\Delta H_{\text{Verd}} / \text{kJ mol}^{-1}$	342 (± 6)
$\Delta H_{\text{einatomigesGas}} / \text{kJ mol}^{-1}$	397 (± 3)
Dichte (25 °C) / g cm^{-3}	7.14
Spezifischer Widerstand (20 °C) / $\mu\Omega \text{ cm}$	13

Rostfreiheit und Härte sind. Weiterhin wird es auch zum Verchromen von Oberflächen verwendet und in sehr dünnen Schichten für optische Vergütungen von Linsen eingesetzt. Chrom selbst ist ein Metall mit niedriger Duktilität (Geschmeidigkeit), weshalb es sich nur als Legierung verwenden läßt. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Im Folgenden soll auf die verschiedenen Oxide des Chroms eingegangen werden. Eine Übersicht der Übergangsmetalloxide gibt P. A. Cox [67].

5.2 Darstellung des Chromoxids

5.2.1 Hexagonales Chromoxid (Cr_2O_3)

Auf das Cu(111) Substrat wurde in einer Sauerstoffatmosphäre von $10^{-8} - 10^{-7}$ mbar Chrom aus einem Elektronenstrahlverdampfer bei 100 K Proben temperatur aufgedampft. Anschließendes Tempern der Schicht auf 950 K führt zu einer Überstruktur. Diese Chromoxidstruktur wurde

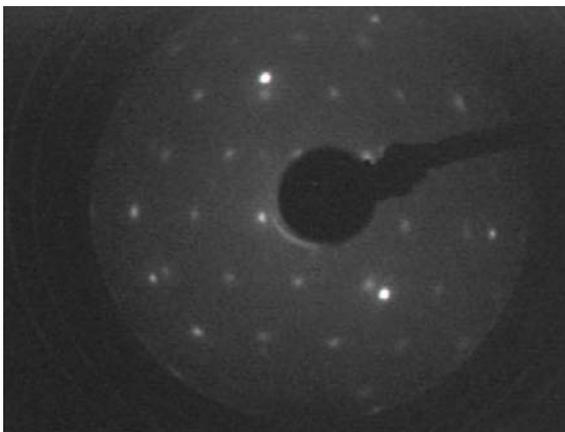


Abbildung 5.1: LEED-Bild der hexagonalen Überstruktur von Cr_2O_3 auf Cu(111). Aufnahme bei 186 eV.

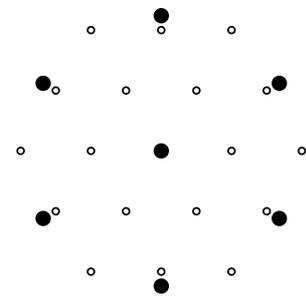


Abbildung 5.2: Berechnetes LEED-Bild der hexagonalen Überstruktur nach der Matrix 5.1, berechnet mit PATTERN [68].

schon vielfach auch auf anderen Substraten untersucht [69–72]. In Abbildung 5.1 ist das LEED-Bild dieser Struktur dargestellt. Die Matrix der Struktur lautet:

$$\begin{pmatrix} 2.24 & 1.12 \\ -1.12 & 1.12 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

5.2.2 Quadratisches Chromoxid

Eine andere Methode der Oxidation besteht im Vorbelegen des Substrates mit Wasser als Sauerstofflieferant. Auf die vorbelegte Probe wird dann Chrom aufgedampft und anschließend auf 750 K geheizt. Dabei kann mehr Wasser aufgedampft werden als stöchiometrisch benötigt wird.

Das überschüssige Wasser desorbiert und es bildet sich eine inkommensurable Chromoxidschicht mit quadratischer Grundstruktur. Bei den gleichen Bedingungen wird diese Struktur auch auf Ni(111) gebildet [31]. Die Basis der Einheitszelle ist 2.70 Å lang. Die zugehörige Struktur hat

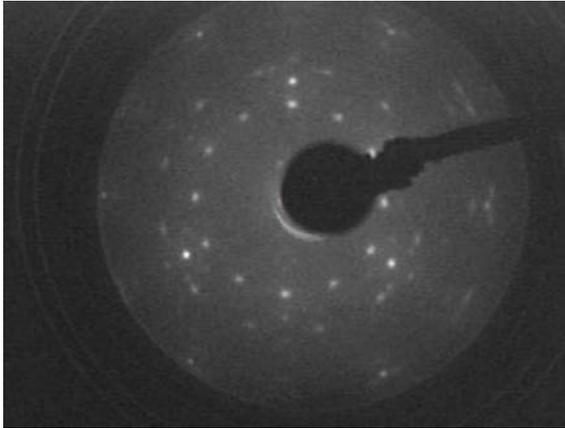


Abbildung 5.3: LEED-Bild der quadratischen, inkommensurablen Überstruktur von Chromoxid auf Cu(111). Aufnahme bei 205 eV.

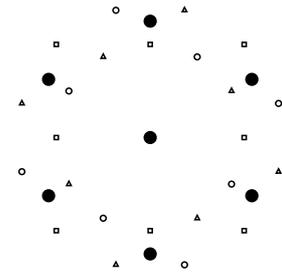


Abbildung 5.4: Berechnetes LEED-Bild der quadratischen Überstruktur nach der Matrix 5.2, berechnet mit PATTERN [68].

folgende Matrix:

$$\begin{pmatrix} 1.25 & 0.63 \\ 0 & 1.08 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Im LEED-Bild sieht man eine Überlagerung von drei Domänen. Die gleiche Struktur lässt sich auch durch Aufdampfen bei kleineren Sauerstoffdrücken erreichen (10^{-9} mbar). Weiteres Tempern der Probe in Sauerstoffatmosphäre überführt die quadratische Struktur in die hexagonale Struktur. Neben LEED wurden diese beiden Chromoxidstrukturen mit ARUPS und XPS untersucht. Im Folgenden sollen die Photoemissionsmessungen beider Strukturen gegenüber gestellt werden.

5.3 Charakterisierung mittels XPS

Zur Bestimmung der Stöchiometrie und der Veränderungen beim Tempern bzw. Herstellen der Chromoxidschichten auf Cu(111) wurden an der Scienta-Apparatur sowohl LEED- als auch XPS-Messungen durchgeführt. Die detaillierten Ergebnisse sind in der Arbeit von Pantförder et al. publiziert worden [73, 74]. In diesem Abschnitt werden nur die wichtigsten Ergebnisse der XPS-Messungen dargestellt und diskutiert. Die Chrom-Schicht wurde hauptsächlich durch die Cr 3p Linie charakterisiert, da die Augerlinien des Kupfersubstrats das Cr 2p Spektrum überlagern und deshalb eine zuverlässige quantitative Analyse dieser Linie nicht möglich ist.

5.3.1 Darstellung der “quadratischen Struktur” durch Vorbelegung mit Wasser

Die “quadratische Chromoxidstruktur” wurde durch Vorbelegen der Probe mit Wasser und anschließendem Aufdampfen von Chrom und Tempern der Probe hergestellt (s.o.). Abbildung 5.5 zeigt die Veränderung der O 1s und Cr 3p Spektren beim Tempern einer Monolage Chrom auf 4 L Wasser. Im untersten O1s Spektrum (120 K) sieht man die Peaks von Wasser bei 534.1 eV und Hydroxyl (OD) bei 532.2 eV [75]. In dem Cr3p Spektrum sieht man einen breiten, asymmetrischen Peak, der aus mehreren Komponenten besteht. Die Beiträge dieser Komponenten wurden mit Messungen bei verschiedenen Bedeckungen bestimmt. Dadurch treten die einzelnen Zustände deutlicher hervor. Die aus den anderen Messungen gewonnenen Peakpositionen wurden dann für alle Spektren übernommen, da für eine Verschiebung keine offensichtlichen Gründe vorhanden waren. Die Abkürzungen *B* und *S* stehen für Bulk bzw. Surface, also das Volumen- und Oberflächensignal. Die Indizes *met* bzw. *ox* bezeichnen metallische und oxidische Zustände. Das Interface, d.h. die Chromschicht in Kontakt mit dem Kupfersubstrat, wird mit *I* bezeichnet. Ihre schmale Linienbreite deutet auf Legierungsbildung hin [74]. Der Zustand B_{met} wurde anhand einer dicken (10 ML), reinen Chromschicht auf Cu(111) bestimmt. In Tabelle 5.2 sind die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten (FWHM) der gefitteten Peaks aufgeführt. Bei den Messungen bei 120 K und nach Tempern auf 200 K kann im Cr 3p Spektrum nicht zwischen

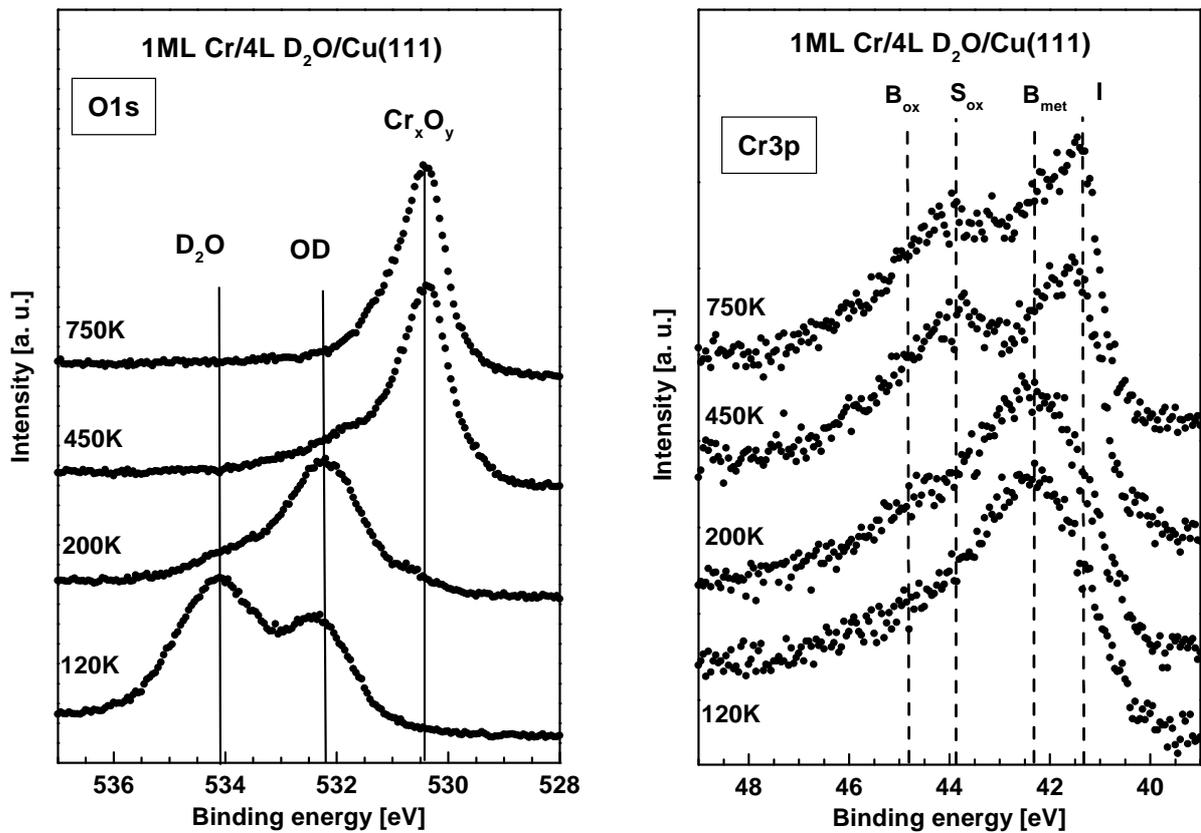


Abbildung 5.5: (a) O 1s und (b) Cr 3p XP-Spektren ($h\nu = 1486.6$ eV, Emissionswinkel $\vartheta = 40^\circ$) von 1 ML Cr auf 4 L D₂O bei 120 K und anschliessendem Tempern auf 200, 450 und 750 K.

Tabelle 5.2: Peakpositionen des Cr 3p Signals.

Zustand	Bindungsenergie [eV]	FWHM [eV]
B_{met}	42.2	1.7
B_{ox}	44.8	1.9
S_{ox}	43.8	1.6
I	41.3	0.9

den verschiedenen Signalen unterschieden werden. Für die Fits wurden deshalb die Parameter aus den Messungen nach Heizen auf höhere Temperaturen verwendet. Die O 1s-Spektren zeigen, dass sich offensichtlich schon bei 120 K Chromhydroxid gebildet hat. Da Chrom ein sehr reaktives Metall ist, ist es durchaus vorstellbar, daß diese Reaktion auch bei tiefen Temperaturen stattfindet. Die Intensität sowohl von OD als auch von oxidierten Cr 3p ändert sich beim Tempern

auf 200 K nicht signifikant. Nur das überschüssige D_2O desorbiert von der Oberfläche. Weiteres Tempern der Probe auf 450 K führt zur Bildung von Chromoxid. Diese Reaktion ist durch Verschwinden des OD Peaks und Auftreten eines neuen Peaks im O 1s Spektrum bei 530.4 eV zu erkennen. Im Cr 3p-Spektrum treten die oxidischen Zustände deutlicher hervor. Bei der Oxidation zu Chromoxid wird Wasserstoff (D_2) freigesetzt: dieser Desorptionsprozeß wurde im TPD beobachtet. Die Gesamtintensität im O 1s Spektrum ändert sich zwischen 200 und 750 K nicht, d.h. es desorbiert kein weiterer Sauerstoff von der Oberfläche.

In Abbildung 5.6 ist das Verhalten für verschieden dicke Chromschichten im Bereich von 0.5 bis 10 ML auf einer 8 L dicken Wasserschicht gezeigt. Chrom wurde hierzu bei 120 K aufgedampft und die Schicht anschließend auf 750 K geheizt. Die Messung erfolgte dann wiederum bei 120 K. Es sei hier darauf hingewiesen, dass bei der dickeren Wasserschicht die Chromspektren in Abb. 5.6 etwas anders aussehen als in Abb. 5.5 mit einer Vorbelegung von 4 L Wasser. Die Peakpositionen sind die gleichen, jedoch sind die Peakhöhen unterschiedlich. Das wird auf die unterschiedliche Vorbelegung mit Wasser zurückgeführt.

Bei Bedeckungen über einer Monolage sieht man im O 1s Spektrum einen zweiten Zustand bei 531.2 eV (FWHM = 1.1 eV), der mit steigender Dicke der Schicht weiter anwächst. Der mit S bezeichnete Peak wächst nicht weiter an, er stellt daher die Oberflächenspezies dar. Dieser Peak ändert seine Bindungsenergie von 530.3 (0.5 ML Cr) auf 530.6 eV (6–10 ML) und wird etwas breiter ($0.7 \rightarrow 1.1$ eV). Diese Verschiebung und Verbreiterung der Oberflächenkomponente kann durch Veränderungen in der darunterliegenden Schicht (Rauigkeit und Gitterparameter) verursacht werden. Die Zuordnung in Oberflächen- und Volumenanteil wird gestützt von Messungen bei anderen Emissionswinkeln. Im Cr 3p-Spektrum von Abbildung 5.6 (rechts) sieht man das Anwachsen des metallischen und oxidischen Volumenanteils (B_{met} , B_{ox}) mit der Chrombedeckung. Der oxidische Oberflächenanteil S_{ox} bleibt ab etwa einer Monolage konstant. Der Anteil der Grenzfläche (Interface) I nimmt mit steigender Chrombedeckung ab, da die dicker werdende Chromschicht das Signal der Grenzfläche dämpft. Die Cr-Oxidschicht muß nicht zusammenhängend sein, sondern, sie kann auch dreidimensionale Inseln bilden. Dies würde erklären, warum die Abnahme der Intensität von I nicht so stark ist, wie man für eine 10 ML dicke

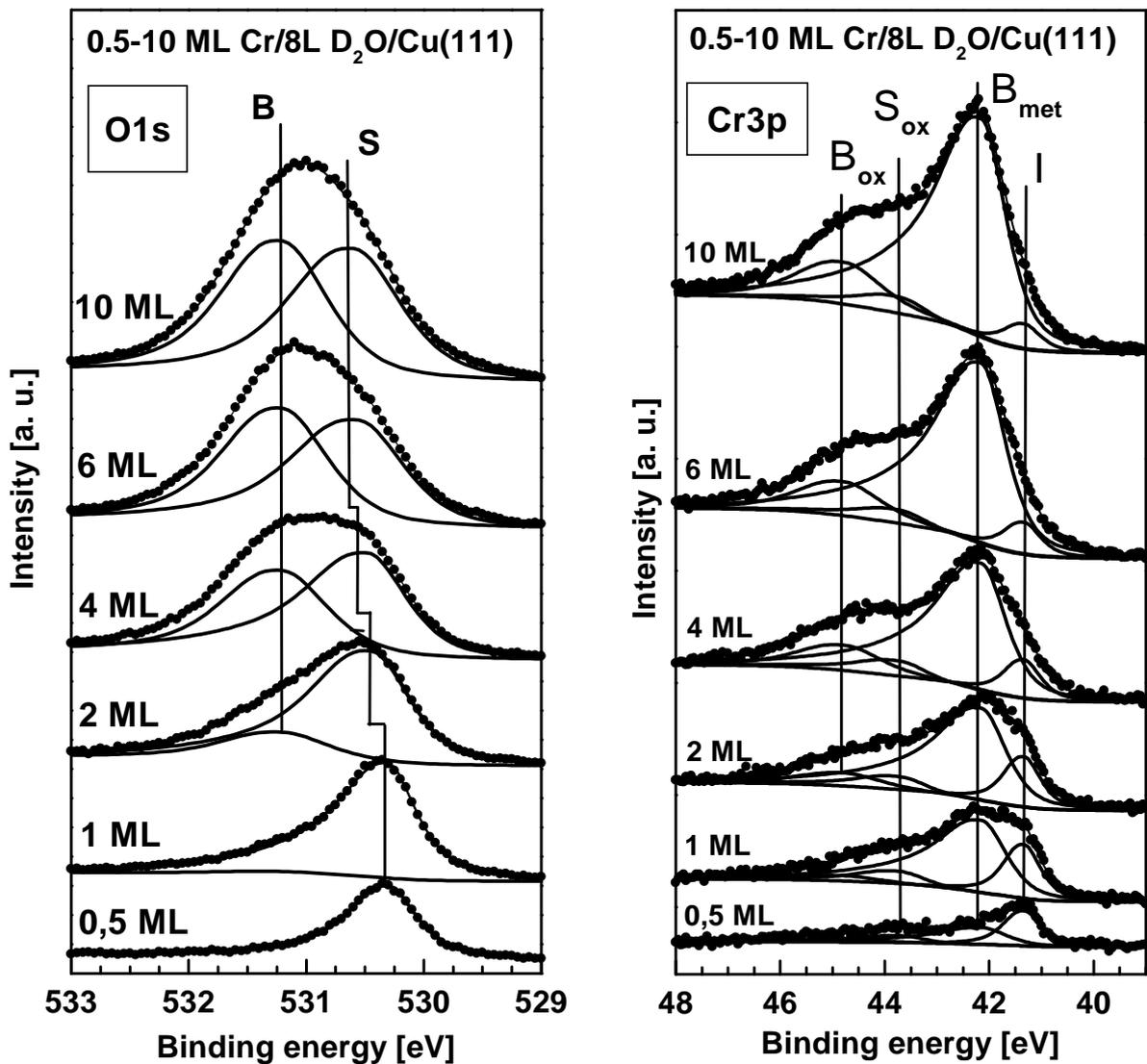


Abbildung 5.6: O 1s–(links) und Cr 3p–(rechts) XP–Spektrum ($h\nu = 1486.6$ eV, Emissionswinkel $\vartheta = 40^\circ$) von verschiedenen Cr Bedeckungen auf 8 L D_2O und anschliessendem Tempren auf 750 K (B: Volumenanteil, S: Oberflächenanteil und I: Grenzflächenanteil).

Schicht erwarten würde. In Abbildung 5.7 sind die Intensitäten der O1s und Cr3p Zustände in Abhängigkeit der aufgedampften Chrommenge dargestellt. Das Verhältnis Sauerstoff zu Chrom ist für den Volumen– und Oberflächenanteil ab etwa 2 ML konstant.

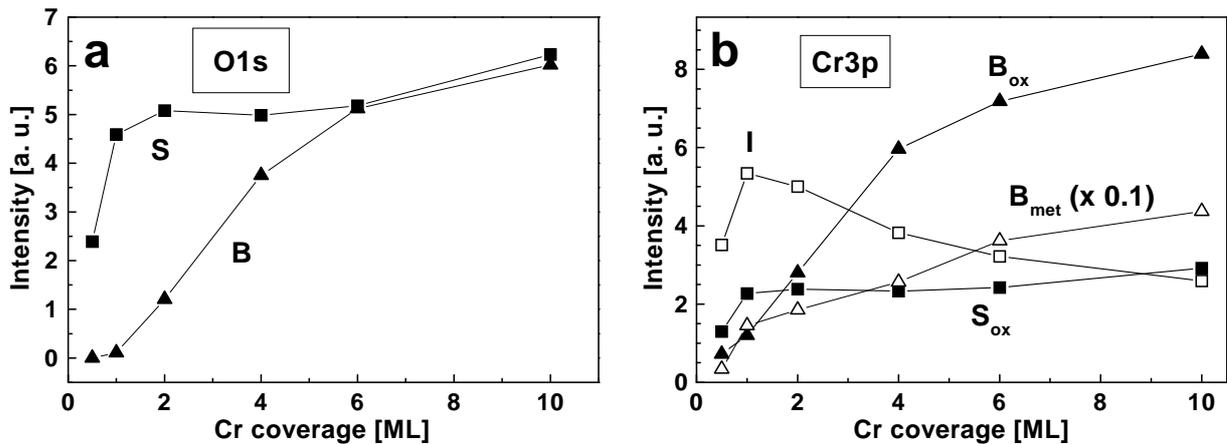


Abbildung 5.7: Intensitäten von (a) O 1s und (b) Cr 3p XP-Spektren aus Abbildung 5.6.

Verhalten der “quadratischen Struktur” beim Tempern

In diesem Abschnitt wird das Verhalten der quadratischen Chromoxid Struktur bei Tempern der Probe gezeigt. Aus LEED Experimenten wissen wir, dass diese Schicht sehr stabil ist und auch längeres (10 Minuten) Tempern der Probe auf 950 K nicht zu einer Abschwächung der Überstruktur im LEED-Bild führt. Im Gegenteil lässt sich die Ordnung der Überstruktur sogar weiter verbessern, wie das schärfer werdende LEED-Bild zeigt. Bei einer Chrombedeckung von 0.5 ML ist es sogar notwendig, bis 950 K zu tempern, um überhaupt das LEED-Bild der quadratischen Struktur zu erhalten. Parallel mit dieser Umwandlung sieht man eine Veränderung im XP-Spektrum (siehe Abbildung 5.8). Im O 1s Spektrum nimmt der Peak bei 530.3 eV (Oberflächenzustand, S) etwas ab und verschiebt sich zu 530.5 eV. Bei 531.25 eV wächst beim Tempern auf 950 K ein Peak heraus (Volumenzustand, B). Die Gesamtintensität nimmt etwas zu. Im Chromspektrum nimmt die Gesamtintensität ab, wobei der Interfacezustand abnimmt und die oxidischen Spezies zunehmen. Bei den höheren Chrombedeckungen (4, 10 ML) verlieren alle Peaks an Intensität. Dieses Verhalten beim Tempern kann entweder mit der Diffusion der Chromatome in das Kupfervolumen oder mit einer Anhäufung von dreidimensionalen Cr_xO_y Clustern erklärt werden. In Clustern ist das Volumensignal stärker gedämpft. Die Bildung einer gemischten Kupfer-Chromoxid Legierung kann ausgeschlossen werden, da das Cu 2p Signal keine Änderung während des Temperns zeigt. Die Messung für 0.5 ML Cr zeigt, daß die

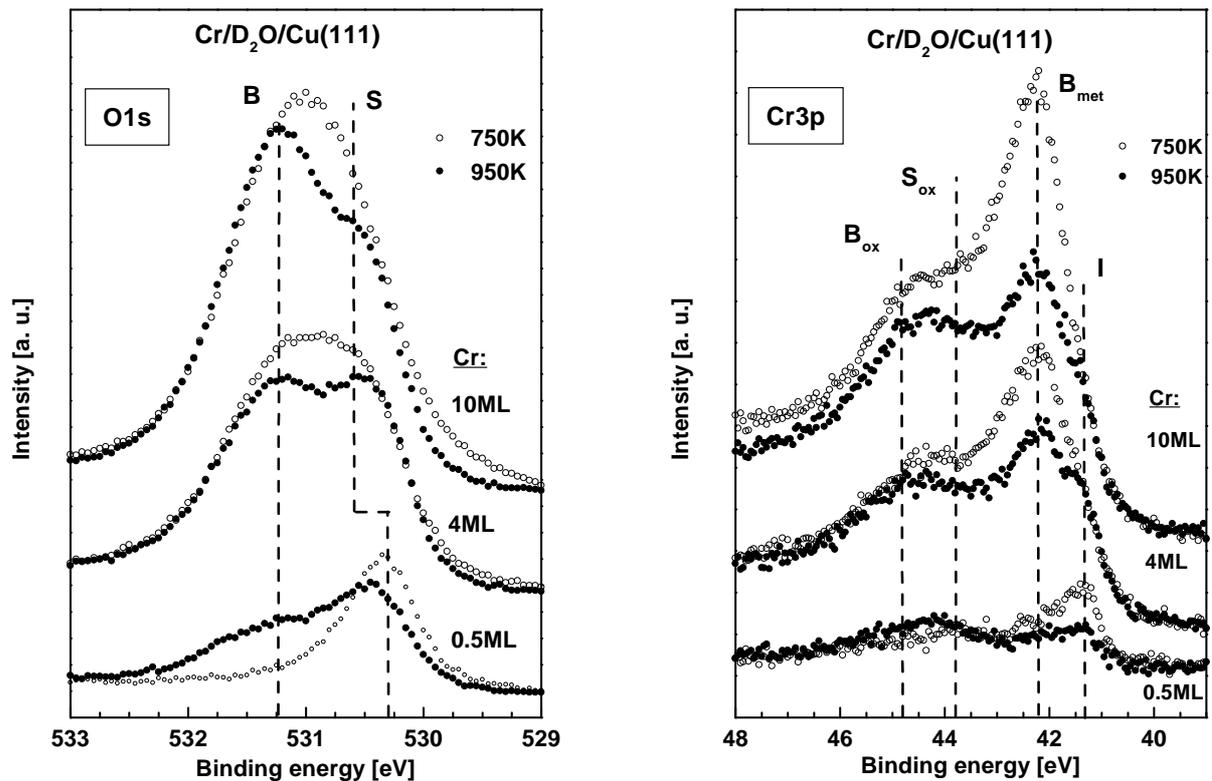


Abbildung 5.8: (a) O 1s und (b) Cr 3p XP-Spektren ($h\nu = 1486.6$ eV, Emissionswinkel $\vartheta = 40^\circ$) von 0.5, 4 und 10 ML Cr auf 8 L D₂O und anschliessendem Tempern auf 750 K (offene Symbole) und 950 K (gefüllte Symbole).

LEED-Struktur mit der Änderung der Peaks B und B_{ox} einhergeht. Diese beiden Zustände sind charakteristisch für die quadratische Chromoxidstruktur.

Oxidation zu α -Cr₂O₃

Die quadratische Chromoxidstruktur wurde einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-8} mbar ausgesetzt und in Zyklen von 120 auf 750 K geheizt. Diese Prozedur führt zur Ausbildung von α -Chromoxid mit der hexagonalen (0001) Ebene parallel zur Oberfläche des Cu(111) Kristalls. Die Gitterkonstante der α -Cr₂O₃ (0001) Ebene wurde zu 4.85 Å aus dem LEED-Bild bestimmt. Das ist in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Röntgenkristallographie (4.95 Å) [76–78]. Die Umwandlung kann im LEED beobachtet werden. Man sieht beide LEED-Strukturen gleichzeitig. Mit zunehmender Oxidation verschwindet nach und nach das LEED-Bild der quadrati-

schen Struktur. Die Änderungen im LEED-Bild beim Oxidationsprozess sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

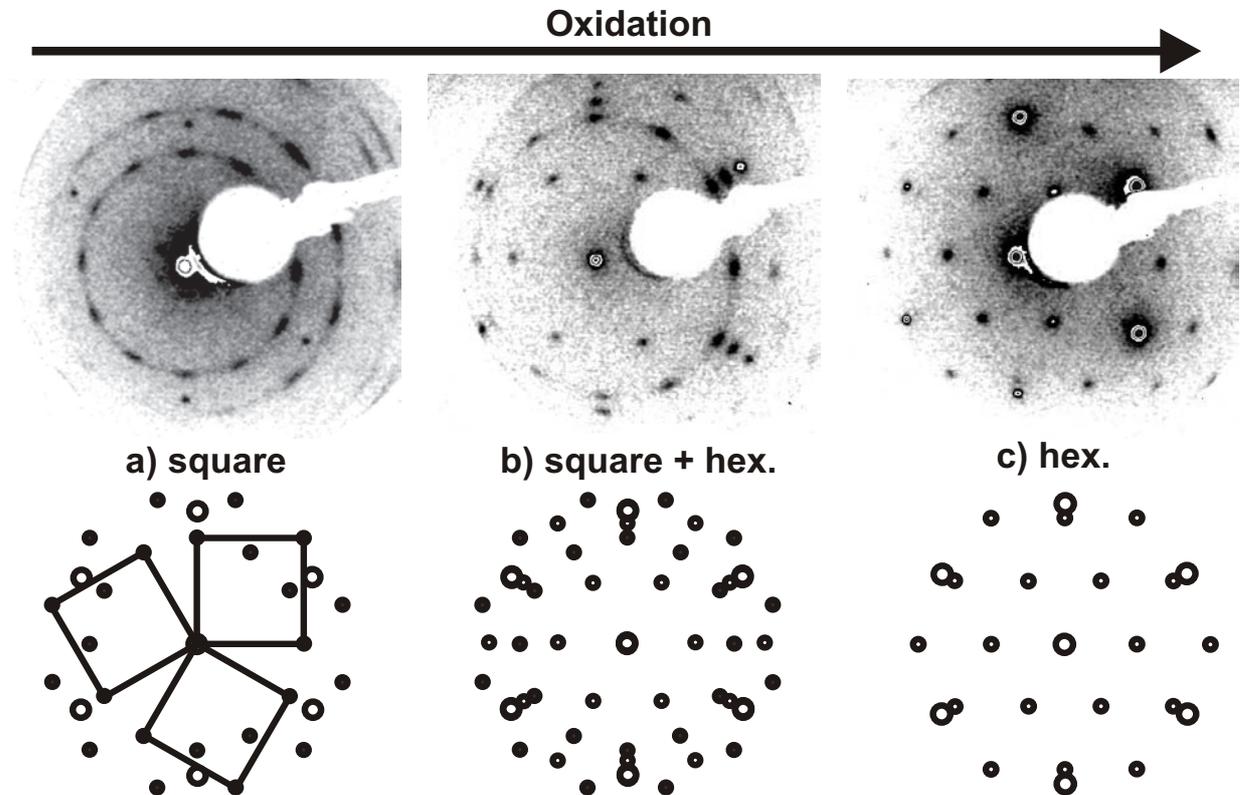


Abbildung 5.9: Experimentelle LEED-Bilder (oben) und schematische Darstellungen (unten) der Oxidation der quadratischen Chromoxidschicht auf Cu(111). (a) 4 ML Cr nach Tempern auf 750 K, $E=219$ eV. Inkomensurable Struktur wie in Abb. 5.3, (b) Nach Oxidation für 1500 s, $E=108$ eV, (c) Nach vollständiger Oxidation (6000 s), $E=184$ eV.

5.4 Charakterisierung mittels ARUPS

Die Theorie und die Möglichkeiten von ARUPS wurden in Abschnitt 2.1.5 beschrieben. Die Messungen wurden in Berlin an der WUPSSY-Apparatur am Strahlrohr TGM-1 (BESSY-I) durchgeführt. Diese Apparatur ist im Abschnitt 2.1.7 kurz beschrieben.

5.4.1 Oberflächenbandstruktur

Die zweidimensionale Bandstruktur der quadratischen (mit Wasservorbelegung präparierten) Schicht (nominell 4 ML Cr, kalibriert mit Schwingquartz) nach Tempern auf 700 K wurde bei verschiedenen Anregungsenergien (30–50 eV) gemessen. Die Abbildung 5.10 zeigt die Spek-

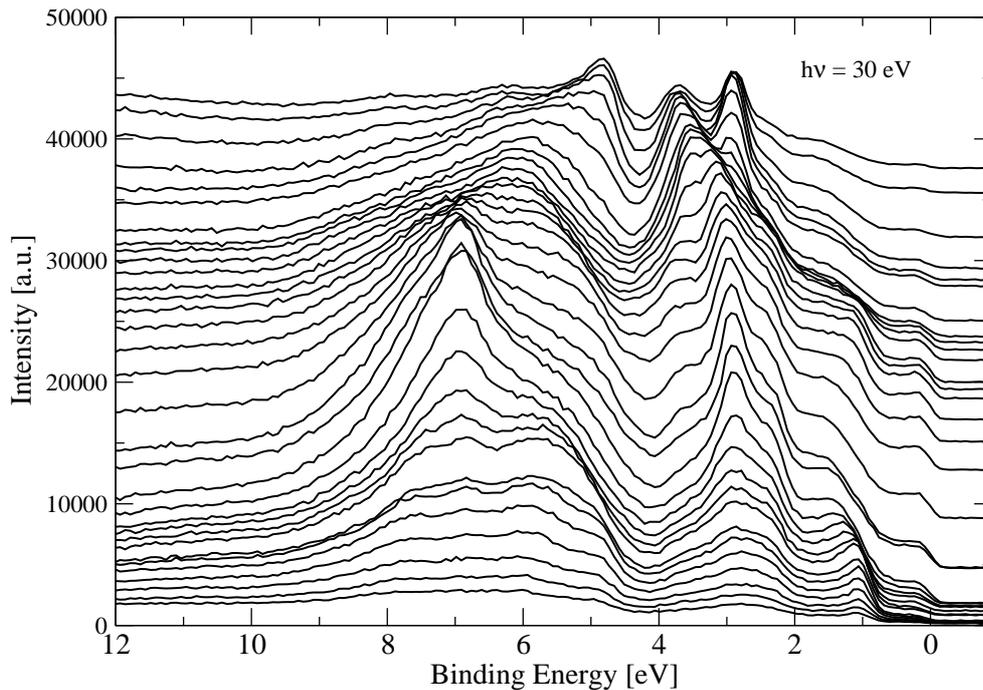


Abbildung 5.10: ARUP-Spektrenserie der quadratischen Chromoxidstruktur (~ 4 ML Cr). Anregungsenergie 30 eV. Der Emissionswinkel relativ zur Probennormalen nimmt von -12.5° (oberstes Spektrum) bis 83.5° (unterstes Spektrum) zu. Jedes Spektrum wurde durch Integration über einen Winkelbereich von 3° erzeugt.

tronserie bei einer Anregungsenergie von 30 eV. In Abbildung 5.11 ist die zweidimensionale Bandstruktur entlang der $[\bar{1}10]$ und $[11\bar{2}]$ Richtungen der Cu(111) Oberfläche dargestellt. Das Band bei -1.3 eV rührt von den Chrom 3d Zuständen her. Am $\bar{\Gamma}$ -Punkt durchläuft das Band der Chromoxidstruktur ein Minimum, während das Cr 3d-Band des reinen Chroms auf Cu(111) bei -1 eV Bindungsenergie kein Minimum zeigt. Dieser Zustand zeigt nach Tempern auf 950 K eine periodische Dispersion. Die ungetemperte Schicht weist hingegen keine Dispersion auf. In der Abbildung 5.11 fällt auf, daß die Bänder entlang der beiden Hauptrichtungen der Oberfläche symmetrisch sind. Diese Symmetrie würde man zunächst nicht erwarten. Für die Erklärung die-

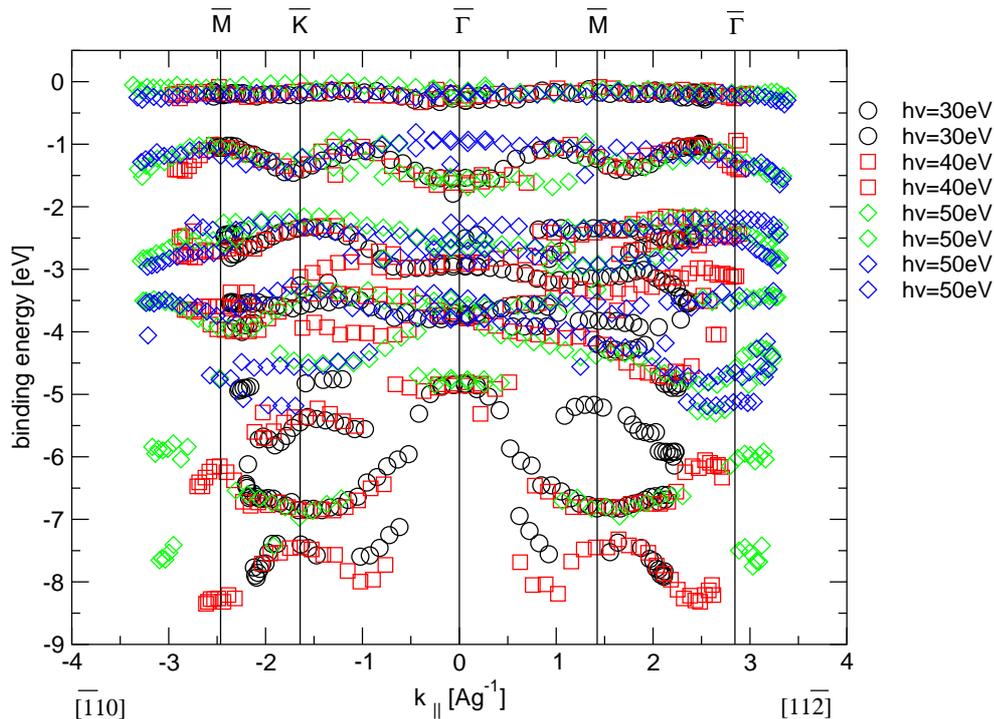


Abbildung 5.11: ARUPS der quadratischen Chromoxidstruktur. $\bar{\Gamma}$, \bar{M} und \bar{K} sind die auf die Oberfläche projizierten Symmetriepunkte des Kupfersubstrates (siehe Abb.5.12).

ses Effektes betrachten wir die Oberflächenbrillouinzone von Cu(111) (siehe Abbildung 5.12) mit den drei Domänen der Überstruktur. Die beiden Richtungen in die gemessen wurde, unterscheiden sich im Realraum um 30° , was äquivalent ist zu 90° , da das Substrat C_{3v} -Symmetrie besitzt. Im reziproken Raum entspricht die $[\bar{1}10]$ Richtung der Achse $\bar{\Gamma}-\bar{K}-\bar{M}$ und die $[11\bar{2}]$ Richtung $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$. Die inkommensurable Überstruktur tritt auf der Oberfläche in drei Domänen auf, die um 60° gedreht sind. Im Experiment misst man eine Überlagerung dieser drei Strukturen (siehe Abb. 5.12), die zur Äquivalenz der $[\bar{1}10]$ und $[11\bar{2}]$ Richtungen führt. Man erkennt in Abb. 5.11, daß die Periodizität der Dispersion nicht mit den Symmetriepunkten des Cu-Substrats zusammenfällt. So müsste für Cu(111) z.B. die Bandstruktur bezüglich des Punktes \bar{M} symmetrisch sein. In Abbildung 5.11 ist dies nicht der Fall, da die Brillouinzone der Überstruktur kleiner ist und somit eine andere Periodizität besitzt (siehe Abb. 5.12). In der Abbildung 5.11 sind dennoch die Symmetriepunkte des Substrates eingezeichnet, damit man einen Anhaltspunkt hat. Die Cu 3d (zwischen -2.5 und -4.5 eV) Zustände zeigen durch die Mittelung induzierte Symmetrie.

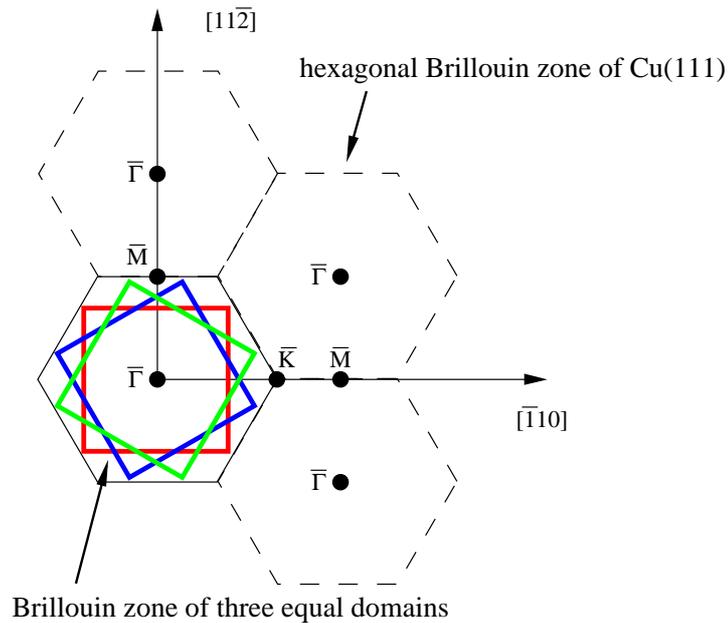


Abbildung 5.12: Oberflächenbrillouinzone von Cu(111) mit inkommensurabler Überstruktur.

Die stärker gebundenen Zustände zwischen -5 und -9 eV Bindungsenergie zeigen eine starke Dispersion. Diese Zustände sind vom Sauerstoff in der Chromoxidstruktur abgeleitet. Offensichtlich ist hier der Überlapp der Elektronenzustände größer und deshalb die Dispersion stärker ausgeprägt als bei den Cr Zuständen.

5.4.2 Volumenbandstruktur

Neben der Oberflächenbandstruktur wurde auch die Volumenbandstruktur beider Oxidschichten gemessen. Hierzu variiert man die Anregungsenergie und detektiert die Photoelektronen in normaler Emission. Die Grundlagen dieser Vorgehensweise sind in Abb. 2.1.6 dargestellt. Da die vertikale Gitterkonstante der quadratischen Chromoxidstruktur nicht bekannt ist und somit auch die Größe der Brillouinzone unbekannt ist, kann die Bandstruktur nur mittels eines Structure Plots dargestellt werden. Abhilfe würde hier eine Messung mit oberflächensensitiver Röntgenbeugung bringen, da mit dieser Methode die Struktur aufgeklärt werden kann. In Abbildung 5.13 und 5.14 sind die Spektrenserien der beiden Chromoxidstrukturen gezeigt. Die Schicht der hexagonalen Struktur (Abbildung 5.13) ist etwas dicker als die quadratische. Deshalb ist die Fermi-

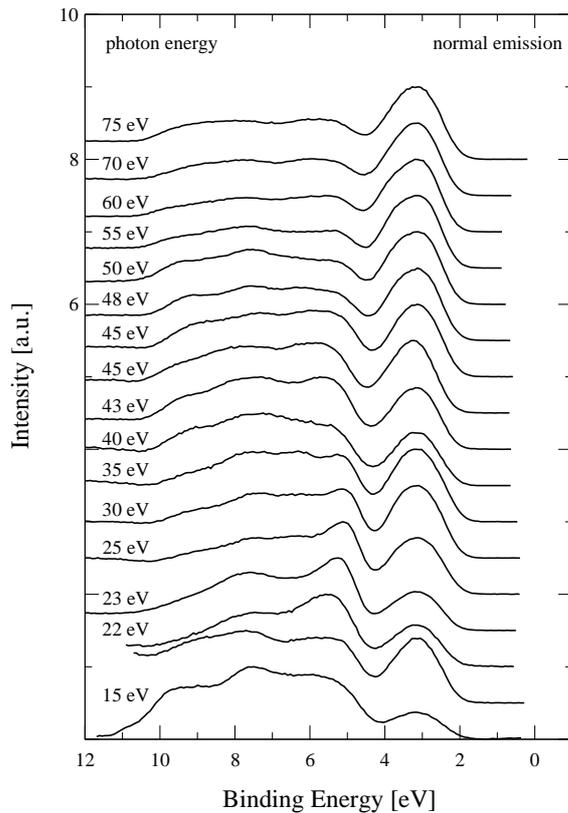


Abbildung 5.13: Spektrenserie der hexagonalen Überstruktur.

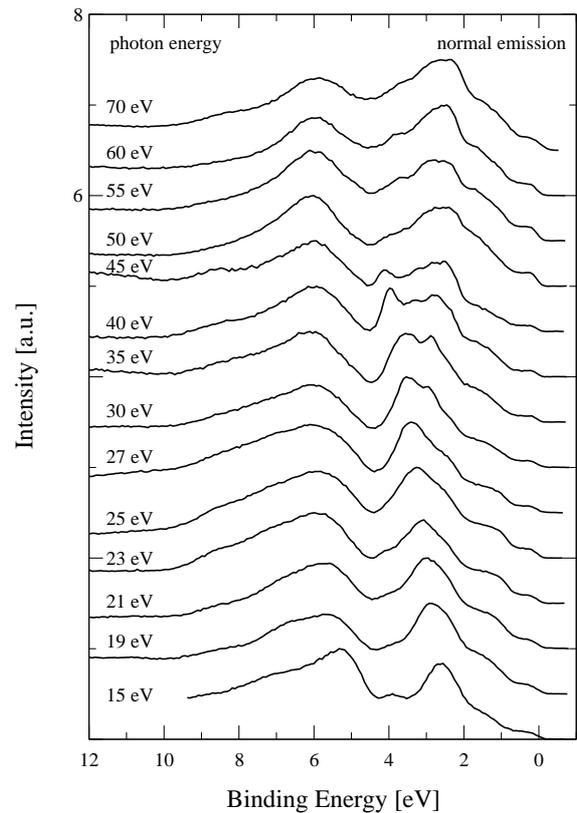


Abbildung 5.14: Spektrenserie der quadratischen Überstruktur.

kante nicht oder nur schlecht zu erkennen (in Abb. 5.13 nicht enthalten). Für die genaue Bestimmung der Peakposition wurden die Spektren in einer vergrößerten Darstellung einzeln analysiert. Die Messung der hexagonalen Struktur ist in Übereinstimmung mit der Literatur [69]. Der Cr 3d-Zustand bei ca. 3 eV ist weitgehend ohne Dispersion, während die Sauerstoffzustände zwischen 5 bis 10 eV mehrere unterschiedliche Peaks zeigen, die eine signifikante Dispersion bezüglich k_{\perp} aufweisen. Im Bereich der Cr 3d-Zustände müssten die Cu-3d Zustände liegen, die im Spektrum nicht zu sehen sind, da die Chromoxidschicht so dick ist, dass sie fast vollständig gedämpft werden. Die Spektren der quadratischen Struktur zeigen deutlichere Dispersion, besonders im Bereich -2 bis -5 eV. Der breite dem Sauerstoff zugeordnete Zustand im Bereich von -5 bis -10 eV zeigt eine weniger stark ausgebildete Dispersion als im Falle der hexagonalen Schicht. Abbildung 5.15 und 5.16 zeigen die aus den Spektrenserien gewonnenen Structure Plots. Man sieht deutlich die Unterschiede zwischen den beiden Strukturen. Eine stärkere Dispersion bedeu-

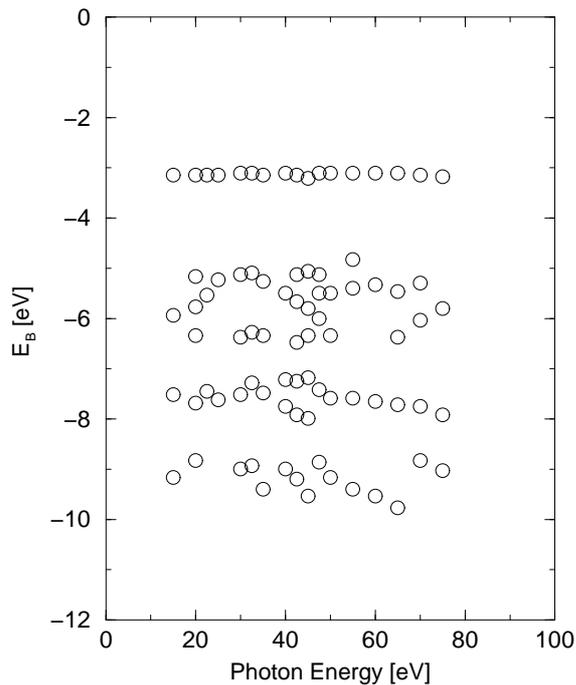


Abbildung 5.15: Structure Plot der hexagonalen Überstruktur.

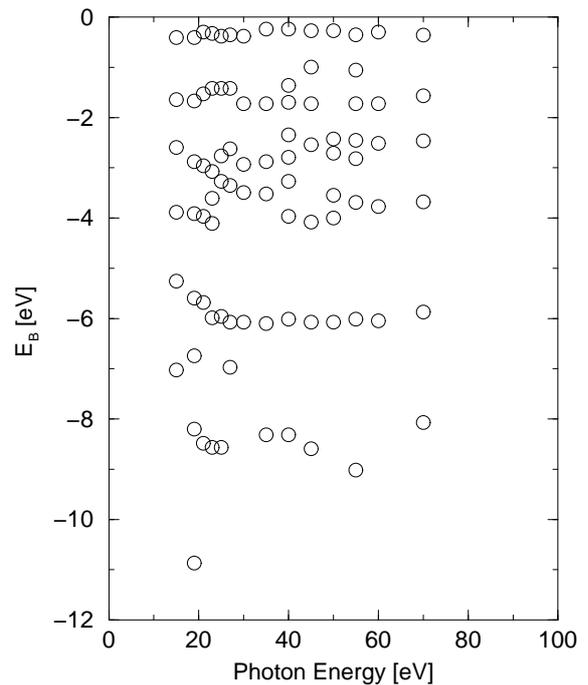


Abbildung 5.16: Structure Plot der quadratischen Überstruktur.

tet stärkere Wechselwirkung der Atome. Dieses Ergebnis wird von den Ergebnissen der XPS-Messungen bestätigt, da weniger Sauerstoffatome pro Chromatom eingebaut sind (Stöchiometrie CrO) und deshalb der Überlapp der Sauerstoffatome geringer ist. Deshalb ist die Dispersion der Sauerstoffzustände schwächer. Da die Volumenstruktur der quadratischen Struktur nicht bekannt ist und daher auch keine Bandstrukturrechnungen vorliegen, kann eine weitergehende Analyse derzeit noch nicht vorgenommen werden.

5.5 Zusammenfassung

Die Präparation einer Chromoxidschicht mit Wasser-Vorbelegung führt zu einer neuen, quadratischen Chromoxidstruktur, die schon auf der Ni(111) Oberfläche untersucht wurde [31]. Im LEED äußert sich dies in einem quadratischen Beugungsbild mit drei um 120° gedrehten Domänen. Diese Struktur ist gegenüber Tempern sehr beständig (950 K über 10 Minuten). Bei der Präpara-

tion ist die Menge des angebotenen Wassers nicht kritisch, ein Überschuss an Wasser desorbiert beim Heizen der Probe. Die quadratische Struktur bildet sich über eine Chromhydroxid Zwischenstufe bei 200 K. Alternativ kann die gleiche quadratische Struktur über Aufdampfen in niedriger Sauerstoffatmosphäre hergestellt werden. Durch Tempern in sauerstoffreicher Atmosphäre wandelt sich die quadratische Struktur in die bekannte hexagonale Chromoxid Struktur (Cr_2O_3) um.

In den XP-Spektren kann zwischen oxidischen und metallischen Zuständen im Cr 3p-Spektrum unterschieden werden. Die oxidischen Zustände teilen sich weiter auf in einen Oberflächenbeitrag und einen Volumenbeitrag. Weiterhin konnte ein Interfacezustand nachgewiesen werden. Beim Tempern der quadratischen Struktur kann im XPS beobachtet werden, dass der metallische Anteil im Cr 3p-Spektrum zurückgeht.

Das winkelaufgelöste UP-Spektrum der quadratischen Struktur zeigt hinsichtlich der beiden Hauptsymmetrierichtungen $[\bar{1}10]$ und $[11\bar{2}]$ eine symmetrische Bandstruktur bezüglich der Cr- und O Zustände. Letztere haben eine deutlich größere Dispersion, was auf einen größeren Überlapp der Orbitale zurückschließen läßt. Die Cr Zustände zeigen erst nach dem Tempern eine Dispersion, d.h. erst dann, wenn sich eine geordnete Schicht mit entsprechender Wechselwirkung ausgebildet hat. Da die Dispersion kleiner ist als bei den Sauerstoffzuständen, kann auf eine geringere Wechselwirkung der Cr-Atome untereinander geschlossen werden. Die Volumenbandstruktur zeigt den gleichen Trend, d.h. die Cr-Zustände haben eine geringe Dispersion, während die O Zustände eine deutlichere Dispersion haben [69, 79, 80].

Herstellung und Charakterisierung von dünnen Eisenschichten mittels CVD mit Eisenpentacarbonyl

CVD ist ein Verfahren, das bei der Herstellung von Mikrostrukturen eine wichtige Rolle spielt. Es wird für die Deposition dünner Schichten von leitenden, halbleitenden und isolierenden Materialien verwendet [81].

6.1 Beschreibung des Begriffes CVD

Der Begriff **C**hemical **V**apor **D**eposition (CVD) beschreibt die Abscheidung eines dünnen Filmes auf ein Substrat aus der Gasphase. Die Gasphase besteht dabei aus einem Gas, welches mit der Substratoberfläche reagiert oder auf ihr dissoziiert und das Filmmaterial auf der Oberfläche hinterlässt. Die Reaktion kann durch verschiedene Parameter beeinflusst bzw. ausgelöst werden. Dazu zählen thermisch-induzierte, photonen-induzierte oder plasma-induzierte Deposition. Bei der Reaktion an der Oberfläche verbleibt eines der Reaktionsprodukte auf derselben, während weitere Produkte desorbieren. Falls nicht alle unerwünschten Produkte bei den Prozessbedingungen desorbieren entsteht eine verunreinigte Schicht. Der Vorteil von CVD besteht darin, Schichten herstellen zu können, die über andere Verfahren wie z.B. **P**hysical **V**apor **D**eposition (PVD) nicht zu realisieren sind, z.B. aus Stoffen, die aufgrund ihrer hohen Verdampfungsenthalpie nicht zu verdampfen sind. Voraussetzung für das CVD Verfahren ist die Einbindung des Elements in einen Komplex oder eine Verbindung mit niedriger Verdampfungsenthalpie. Beim Wachstumsprozess können verschiedene Eigenschaften des Prozessgases ausgenutzt werden. Der Haftkoeffizient kann für die unbedeckte Oberfläche anders sein als für die bedeckte. Bei größerem Haftkoeffizienten auf der unbedeckten Oberfläche wird das lagenweise Wachstum gefördert und es entstehen glatte Schichten. Die gleiche Überlegung gilt für die Reaktionskinetik auf der Oberfläche: die unbedeckte Oberfläche kann reaktiver sein und dadurch eine höhere Depositionsrate haben.

6.2 Eigenschaften von Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$)

Carbonyle sind metallorganische Verbindungen mit CO als Liganden. Da CO giftig ist und sich die meisten Carbonyle bei Raumtemperatur zersetzen, sind die Carbonyle ebenfalls giftig. Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ist ein Metallkomplex mit einem Eisenatom, umgeben von fünf CO Liganden (siehe Abb. 6.1). Es handelt sich um eine orangerote, brennbare Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur zur Zersetzung und in feiner Verteilung (auf Textilien) zur Selbstentzündung

Tabelle 6.1: Eigenschaften von Eisenpentacarbonyl, [82].

Schmelzpunkt / °C	-20 (253.2 K)
Siedepunkt / °C	102.8 (376.0 K)
Flammpunkt / °C	-15 (258.2 K)
Dampfdruck bei 30.3°C / hPa	53.3
Löslichkeit in Wasser	unlöslich
Dichte / g cm ⁻³	1.45
Wärmekapazität / J / (K · mol)	240.6
$\Delta H_{Schmelz}$ / kJ mol ⁻¹	35
Struktur	Trigonale Bipyramide

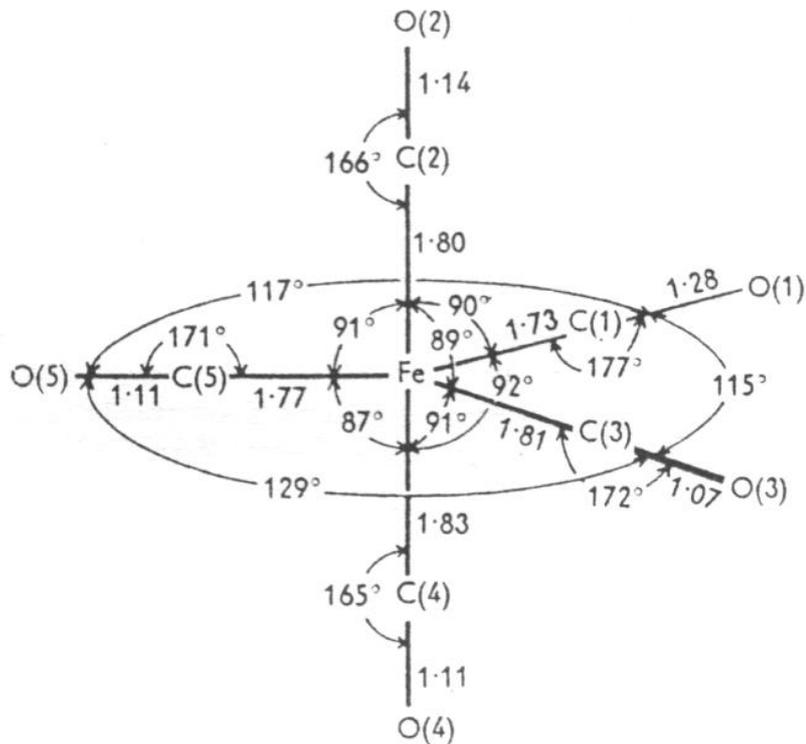


Abbildung 6.1: Bindungslängen und Bindungswinkel von Fe(CO)₅ in der kristallinen Struktur nach Donohue et al. [83]

neigt. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ geschieht durch die Reaktion von Kohlenmonoxid mit feinverteiltem Eisenpulver bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur (100 bar, 150–200 °C). Eine ähnliche Reaktion findet auch mit Nickel statt, weshalb sich bei höheren CO-Drücken in Edelmischungen Nickelpentacarbonyl bilden kann, das sich beim Dosieren von CO als geringste Nickelverunreinigung auf der Probe bemerkbar macht. Die Struktur der trigonalen Bipyramide von $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Tabelle 6.2: Gitterparameter von Eisenpentacarbonyl, [84].

a	11.71 Å
b	6.80 Å
c	9.28 Å
β	107.6°

lässt sich anhand der dsp^3 Hybridisierung erklären [66]. Jeweils ein Hybridorbital geht eine Bindung mit einem C-Atom des CO ein. Dadurch erhält das Eisenatom eine Edelgaskonfiguration, hier die des Krypton (18-Elektronen-Regel). $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist leicht entzündlich, es verbrennt zu Eisen(III)-oxid. Unter Einwirkung von Licht reagiert es zu Dieisennonacarbonyl und CO:



Ersteres bildet kleine Kristalle, die sich am Boden des Gefäßes sammeln. Aus diesem Grund ist $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu kühlen und vor Lichteinstrahlung zu schützen. Bei tiefen Temperaturen kristallisiert es in der monoklinen Struktur, die auf der Basis von Elektronenbeugungsexperimenten von Ewens und Lister 1939 postuliert wurde und mit einem Röntgenbeugungsexperiment von Hanson et al. bestätigt wurde (siehe Abb. 6.2) [84]. Die Parameter der Einheitszelle sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Wird $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für den CVD Prozess verwendet, dann enthält das Dosiergas zwangsläufig etwas CO und Dissoziationsprodukte des $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_x$ ($x=1-4$). Das CO ist nicht weiter störend, wenn keine Reaktion mit dem Substrat stattfindet. Der Vorteil gegenüber der PVD (Physical Vapor Deposition), also herkömmlichem Aufdampfen, besteht in der einfachen Dosierbarkeit. Es ist viel einfacher, die Substrattemperatur und den Gasdruck des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu regeln als den Fluss eines thermischen Verdampfers konstant zu halten. Mit Mass Flow Controllern kann dann die zu deponierende Schichtdicke leicht kontrolliert werden. Zudem findet eine

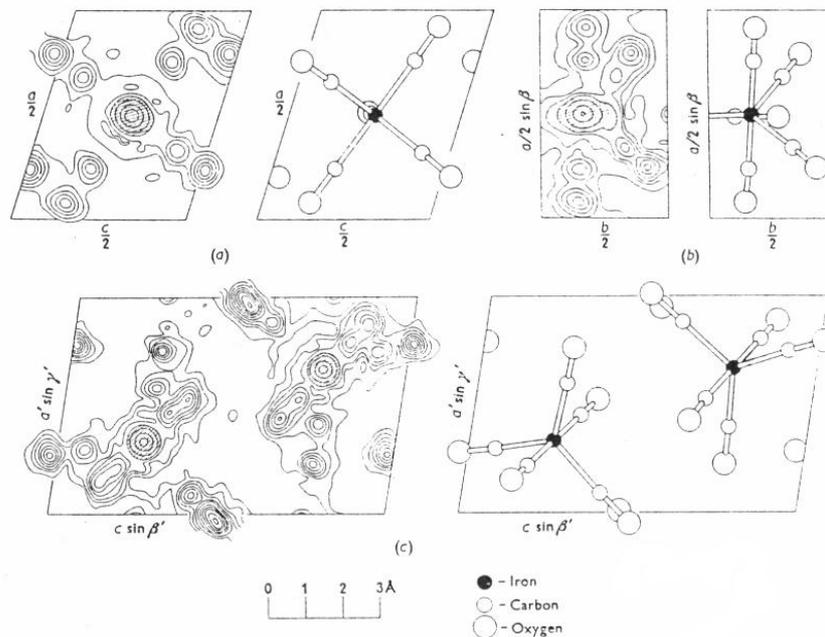


Abbildung 6.2: Projektionen der Elektronendichte entlang der $[010]$ -Richtung (a), $[001]$ -Richtung (b) und $[110]$ -Richtung (c) mit der Einheitszelle von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Nach Hanson [84].

Abscheidung homogen statt, d.h. es gibt gegenüber der PVD keine abgeschatteten Bereiche. Es lassen sich deshalb komplexe Formen mit einer homogenen Schicht versehen. Durch geeignete Wahl der äußeren Einflüsse wie z.B. Substrattemperatur kann das Wachstum beeinflusst werden. Die Abbildung 6.3 zeigt das Massenspektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Es ist eine Fragmentierung zu sehen. So ist überraschend, dass der Peak bei $m/z=56$ (Fe) sehr groß ausfällt. Dabei kann es sich nur um ein reines Dissoziationsprodukt handeln, welches in der Ionisationskammer des Massenspektrometers gebildet wird. Oberhalb $m/z = 120$ sind aufgrund der abnehmenden Empfindlichkeit des verwendeten Quadrupolmassenspektrometers keine Signale mehr detektierbar.

In der Literatur sind Röntgenstrukturanalysen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu finden [83–85], ferner gibt es Photoionisationsexperimente [86] und Photoelektronenspektroskopie-Daten [87, 88]. Es wurden auch Berechnungen für optische Absorptionsspektren [89], Rumpfelektronen [90] und Bindungsstärken mit DFT-Methoden [91] durchgeführt. Die neuesten Literaturreferenzen berichten über Adsorption, Dissoziation und Desorption von CO auf Fe im Zusammenhang mit der Bildung von

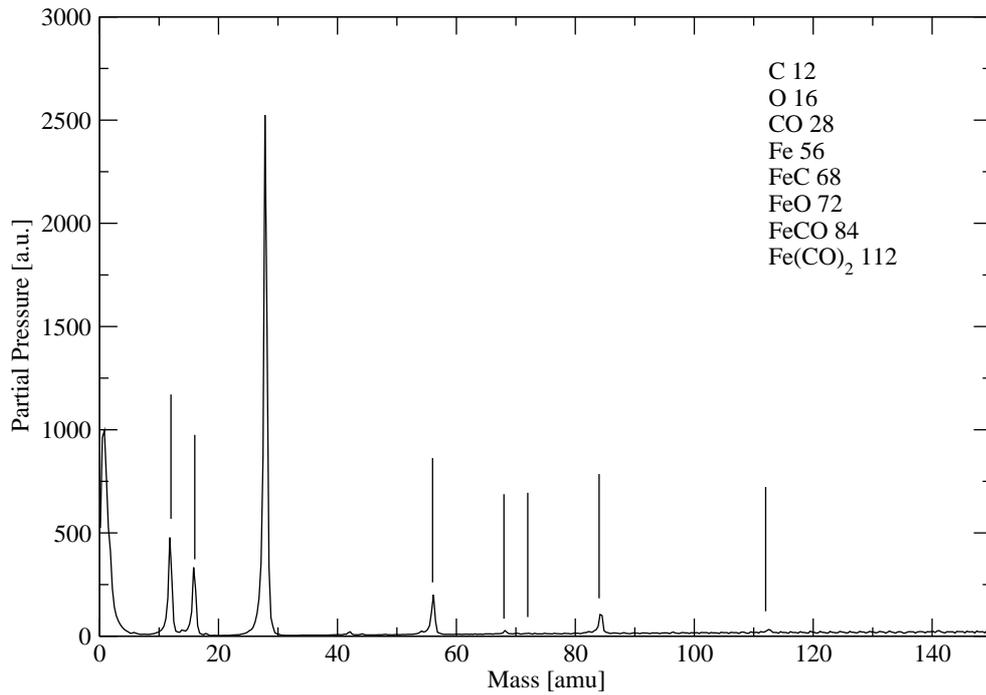


Abbildung 6.3: Massenspektrum von $Fe(CO)_5$.

Carbonylen [92–96]. Da Eisen eine große Bedeutung als Katalysator für das Fischer–Tropsch–Verfahren oder Haber–Bosch–Verfahren hat, wurden auch Untersuchungen bei höheren Drücken durchgeführt [97].

6.3 Adsorption auf Cu(111)

In diesem Abschnitt wird die Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111) untersucht. Die zentrale Frage ist, ob dieses Verfahren eine Alternative zur herkömmlichen Schichtherstellung durch Aufdampfen von Eisen (PVD) darstellt. Das System Eisen/Cu ist schon auf verschiedenen Oberflächen mit diversen Methoden untersucht worden. LEED-IV Untersuchungen wurden an der (100)-Oberfläche [98–102] und an der (110)-Oberfläche [103, 104] durchgeführt. Dünne Eisenfilme auf der Cu(111)-Oberfläche wurden mit LEED-IV [105], mit Photoelektronen-Beugung [106] und mit STM [107] untersucht. Neben der Deposition durch Aufdampfen wurde auch gepulste Laser Deposition (pulsed laser deposition) verwendet, um Eisenschichten auf Cu(100) herzustellen. Diese Schichten wurden dann mit LEED im Vergleich zu den thermisch deponierten untersucht [108]. Eisen kristallisiert in einer bcc Struktur und Cu in fcc. Da Eisen auf Kupfer bis zu 5 Lagen pseudomorph (fcc) aufwächst, entsteht bei dickeren Schichten eine verzerrte Struktur, die durch die Anpassung der bcc(110) auf die fcc(111) Oberfläche hervorgerufen wird [109]. Diese Verzerrung beinhaltet eine Drehung des Hexagons und ist unter dem Namen Kurdjumov-Sachs bekannt [104]. Es gibt noch eine andere Verzerrung, die Nishiyama-Wassermann, die eine Stauchung entlang einer Spiegelebene des Hexagons darstellt [104, 110]. Die Epitaxie von bcc Metallen auf einer fcc Oberfläche wurde von verschiedenen Gruppen untersucht [109, 111]. Insbesondere waren dabei die magnetischen Eigenschaften der dünnen Eisenschichten von Interesse.

6.3.1 Adsorption bei 120 K

Um einen ersten Überblick für das Verhalten von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111) zu bekommen, wurde $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für verschieden lange Zeiten bei 120 K auf die Probe dosiert und anschließend ein XP-Spektrum aufgenommen. Bei allen Messungen in diesem Kapitel betrug der Emissionswinkel der Elektronen 40° (im Unterschied zu den Messungen in den anderen Kapiteln mit 60° Austrittswinkel). In Abbildung 6.4 bis 6.7 sind XP-Spektren für verschiedene Dosierzeiten gezeigt. Abbildung 6.4 zeigt die Spektren im Bereich des Fe 2p-Signals nach Adsorption für die

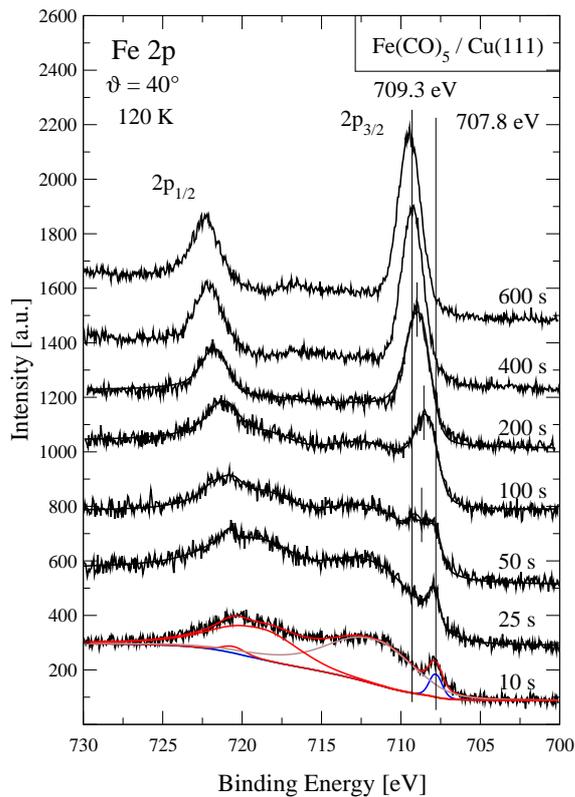


Abbildung 6.4: XP-Spektren im Bereich von Fe 2p nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111). 20 s entsprechen etwa 1 ML.

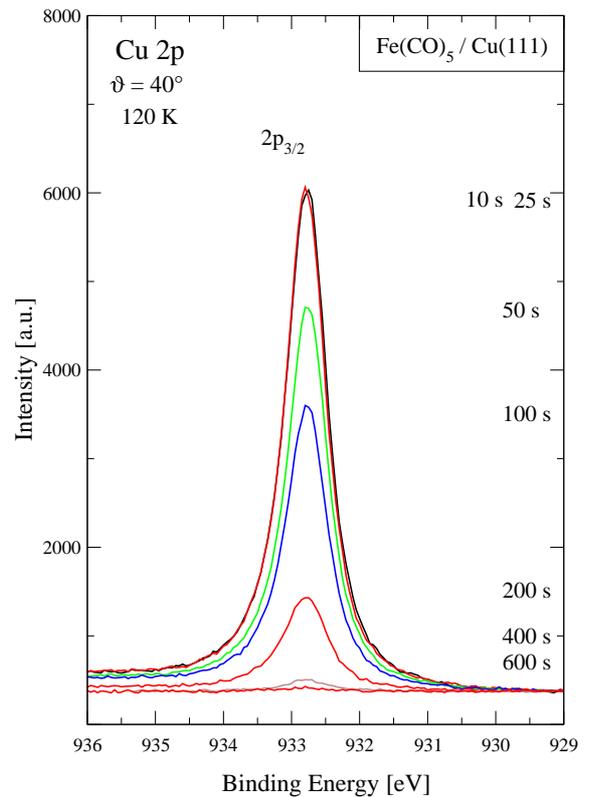


Abbildung 6.5: XP-Spektren im Bereich von Cu 2p nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).

angegebene Zeit. Die Dosierung von 20 s entspricht etwa einer Monolage (1 ML). Der Übersichtlichkeit wegen sind die Spektren durch einen konstanten Offset getrennt. In der Mitte des Spektrums sind bei 711.50 eV und 718.79 eV zwei breite Peaks (6.4 eV FWHM) zu sehen, die mit steigender Bedeckung zunehmend gedämpft werden. Diese Peaks rühren vom Cu-Substrat her (LMM Augerübergänge). Sie lassen sich mit der Scienta-Apparatur nicht vermeiden, da die Anregungsenergie nicht geändert werden kann. Da das Augersignal aber sehr breit ist und sich gut durch zwei Peaks mit konstanten Parametern beschreiben lassen, ist eine Entfaltung der Fe 2p-Zustände zusammen mit den Augerpeaks durchaus möglich.

Für die kurzen Dosierzeiten (bis 25 s) zeigt das Spektrum einen Peak bei 707.8 eV ($\text{Fe } 2p_{3/2}$), während bei höheren Dosierzeiten ein zusätzlicher Multilagenpeak zu wachsen beginnt. Für 600 s Dosierzeit liegt dieser Peak bei 709.3 eV und verschiebt sich kontinuierlich mit zuneh-

mender Bedeckung zu höheren Bindungsenergien. Diese Verschiebung wird durch Aufladung in der physisorbierten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Schicht verursacht. Dies erklärt die gleichmäßige Verschiebung aller Peaks (Fe 3p, C 1s und O 1s) um 0.8 eV (100–600 s) mit zunehmender Dicke der Schicht. Das Spektrum bei 50 s Dosierzeit zeigt eine Verschiebung entgegen dem Trend. Der Schwerpunkt des Doppelpeaks liegt bei höheren BE (708.7 eV) als bei dem 25 s (707.8 eV) und 100 s Spektrum (708.5 eV). Das gleiche Verhalten ist auch im O 1s und C 1s zu sehen, nicht aber für das Cu 2p. Der Grund für diese Verschiebung kann sein, dass die zweite Lage eine andere Umgebung hat und deshalb diese Verschiebung zustande kommt. Bei den längeren Dosierzeiten und damit größeren Schichtdicken sind die Schichten relaxiert und diese Verschiebung ist nicht mehr wirksam. Der Aufladungseffekt bewirkt dann eine kontinuierliche Rückverschiebung der Peaks in Richtung höherer BE. Die entsprechenden Cu 2p Spektren sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

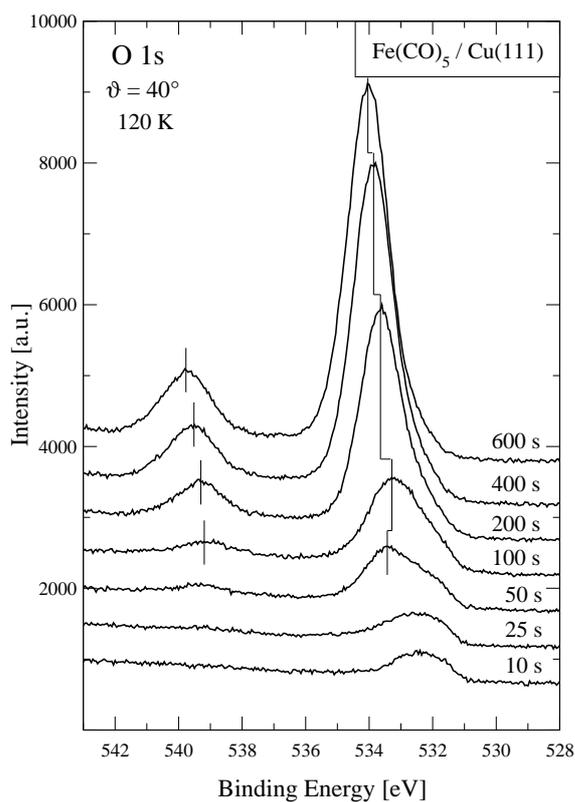


Abbildung 6.6: XP-Spektren im Bereich von O 1s nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).

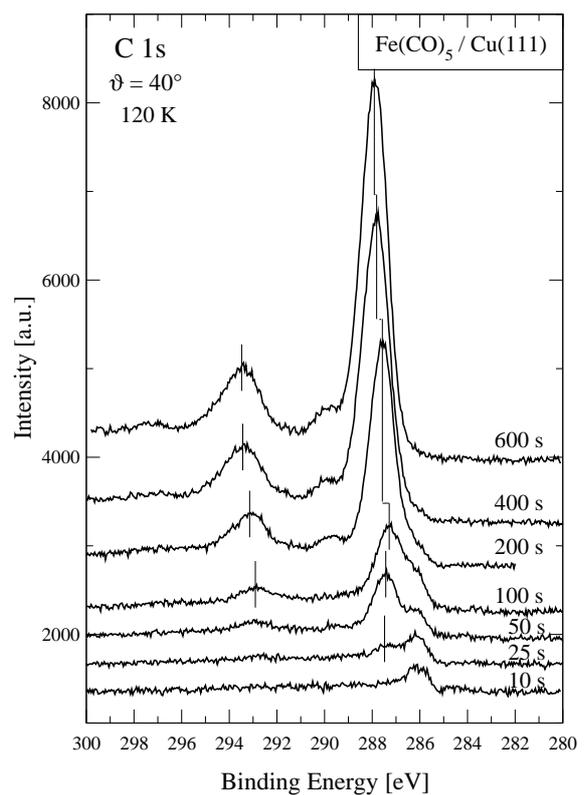


Abbildung 6.7: XP-Spektren im Bereich von C 1s nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).

Sie zeigen keine Verschiebung der Cu $2p_{3/2}$ Peaks in Abhängigkeit der Dosierzeit. Die Inten-

sitätsabnahme wird durch die Dämpfung der darüberliegenden Schichten hervorgerufen. Parallel zu den beiden Messungen der Metallregionen wurden O 1s- und C 1s-Spektren gemessen (Abb.

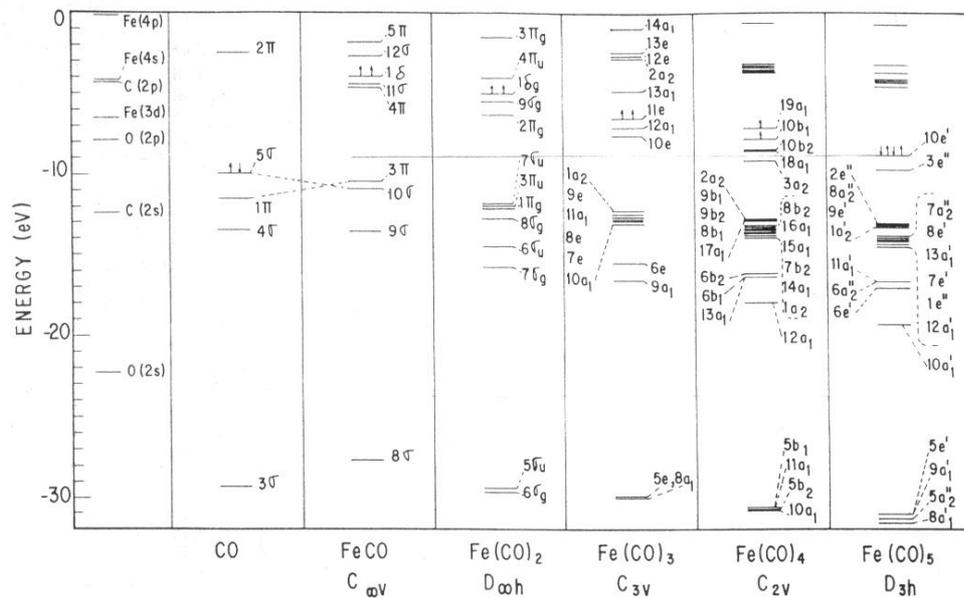


Abbildung 6.8: Orbitalenergien für CO und $Fe(CO)_n$, $1 \leq n \leq 5$. Berechnungen ohne Berücksichtigung der Spinpolarisation, nach Guenzburger et al. [112].

6.6 und 6.7). In beiden Spektrenserien sind die gleichen Trends wie in den Spektren von Fe 2p zu sehen. Die Monolagenpeaks liegen bei 532.1 eV (O 1s) und bei 286.2 eV (C 1s). Beide Werte stimmen mit denen überein, die man auch für reines Kohlenmonoxid auf Cu(111) findet (eigene Messungen, hier nicht gezeigt). Ab einer Dosierzeit von 25 s beginnen Peaks bei 533.7 eV bzw. 287.5 eV heraus zu wachsen. Gleichzeitig bilden sich bei 539.4 eV bzw. 293.2 eV Satelliten aus, die bei der Monolage nicht zu sehen sind. Dieser 5.7 eV Satellit wurde schon in der Literatur beschrieben [87] und tritt ebenfalls im Gasphasenspektrum auf. Die Ursache des Satelliten ist eine intermolekulare Anregung aus dem $10e'$ bzw dem $3e''$ Orbital über das Ferminiveau hinweg (Shake-Up, siehe Termschema Abb. 6.8). Die Tatsache, dass er bei der Monolage nicht auftritt, kann den Grund haben, dass die geringe Intensität (für 600 s etwa 18.4% des Hauptpeaks) sich nicht deutlich vom Rauschen abhebt. Dennoch sollte der Satellit des Monolagenpeaks zu erkennen sein, da im 50 s Spektrum der Satellit der Multilagen deutlich zu sehen ist und der Monolagenpeak nicht sehr viel kleiner als der Multilagenpeak ist. In diesem Fall würde das für

eine Veränderung des Moleküls $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sprechen: durch die räumliche Nähe der Molekülorbitale der Monolage zu den Metallelektronen des Substrats ist der total abgeschirmte Endzustand wahrscheinlicher als für die Multilagmoleküle.

Neben dem Hauptsatelliten zeigen die Spektren noch weitere, wesentlich schwächere Strukturen. Im C 1s Spektrum gibt es zwei weitere Satelliten: 289.7 eV und 297 eV. Letzterer ist sehr schwach und nur im 600 s Spektrum zu erkennen. Beide Satelliten sind im O 1s Spektrum nicht zu sehen, der erste könnte in der linken Flanke des Hauptpeaks versteckt sein und für den zweiten wurde das O 1s Spektrum nicht weit genug gemessen.

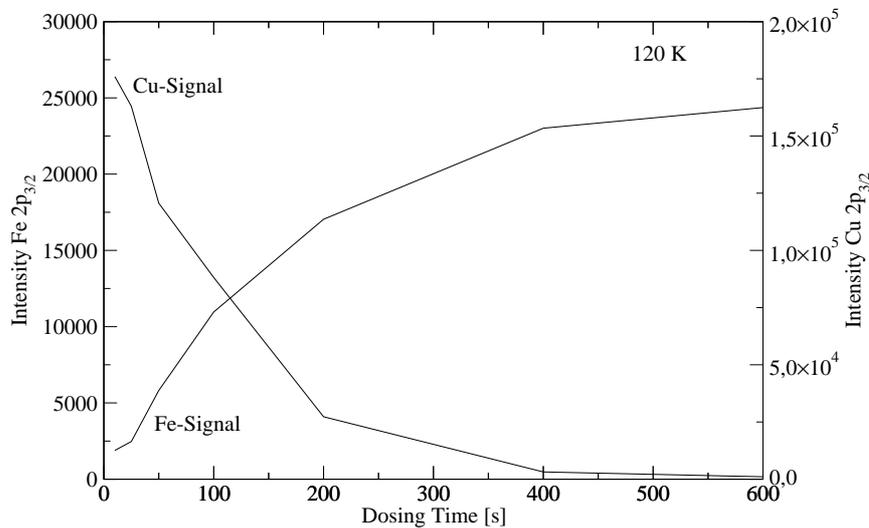


Abbildung 6.9: Verlauf der Peakfläche über der Dosierzeit bei der Adsorption bei 120 K (Abb. 6.4 und 6.5).

In Abbildung 6.9 ist der Verlauf der Peakflächen des Fe 2p bzw. Cu 2p Peaks in Abhängigkeit der Dosierzeit gezeigt. Es zeigt sich der typische exponentielle Abfall für das Substratsignal, während das Signal des Adsorbats ansteigt und für hohe Bedeckungen auf einen asymptotischen Wert zuläuft (Selbstdämpfung). In Abbildung 6.10 sind die Rohdaten der Fe 2p-Spektren und O 1s-Spektren mit konstantem Bindungsenergie-Offset übereinander gezeichnet, dass die Verschiebung für die Dosierzeiten 100–600 s verglichen werden kann. Es zeigt sich die gleiche Verschiebung für beide Peaks, was für Aufladungseffekte der Physisorbatschicht spricht. Die Verschiebungen der O 1s- und C 1s-Peaks sind in Abb. 6.11 grafisch in Abhängigkeit der Do-

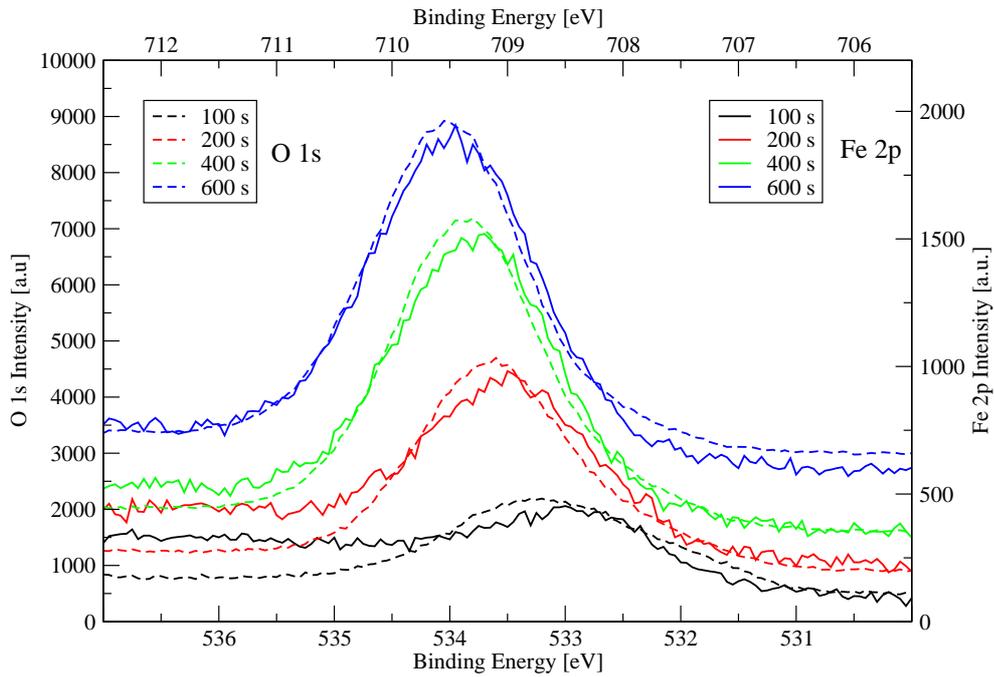


Abbildung 6.10: Vergleich der Spektren des Fe 2p (durchgezogene Linie) und O 1s (gestrichelt). Die O 1s-Spektren wurden um 176 eV verschoben, so dass die Peakverschiebung in Abhängigkeit von der Dosierzeit verglichen werden können.

sierzeit dargestellt. Es zeigt sich hier ebenfalls ein nahezu identischer Verlauf. Da sich alle drei Peaks gleichmäßig mit der Dosierzeit verschieben, ist dies ein klarer Hinweis auf Aufladung.

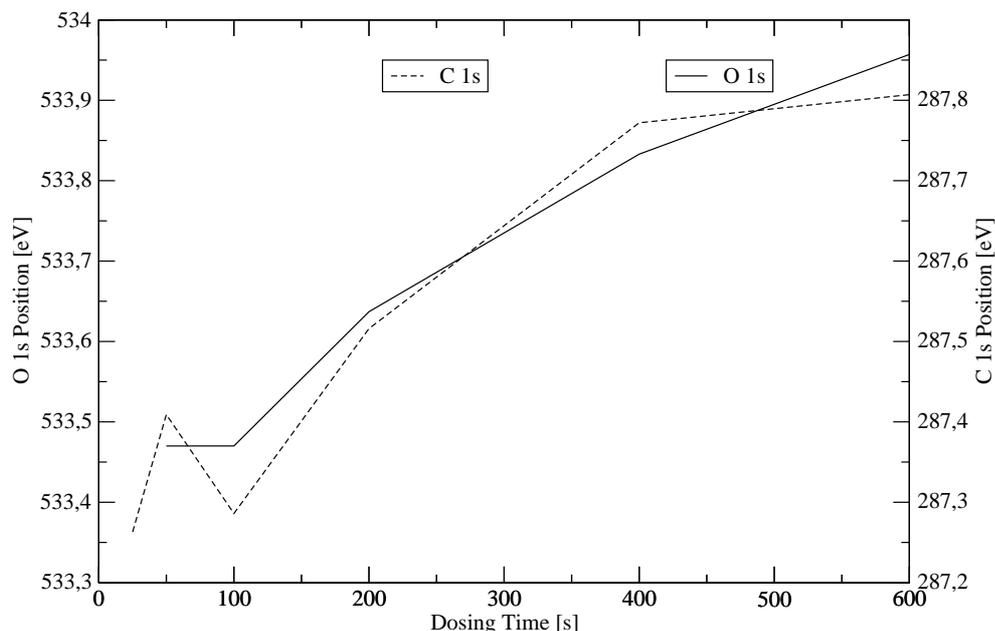


Abbildung 6.11: Peakposition von O 1s und C 1s aus Abb. 6.6 und 6.7.

6.3.2 Tempern der Fe(CO)₅ Schichten

Nach der Untersuchung der Adsorption auf Cu(111) bei 120 K wurde das Verhalten beim Tempern der Probe untersucht. Dazu wurden zunächst TPD-Spektren aufgezeichnet. Abbildung 6.12

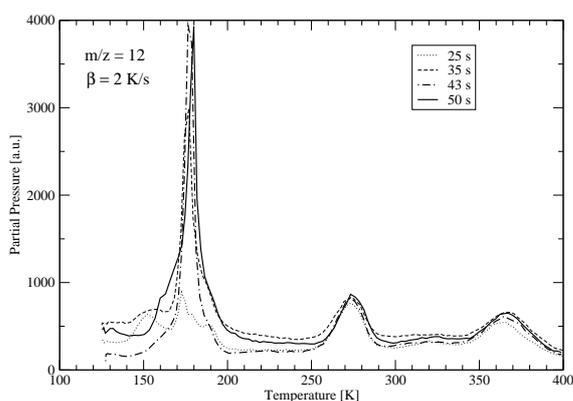


Abbildung 6.12: TPD-Spektren nach Adsorption von Fe(CO)₅ auf Cu(111). $m/z = 12$ (C).

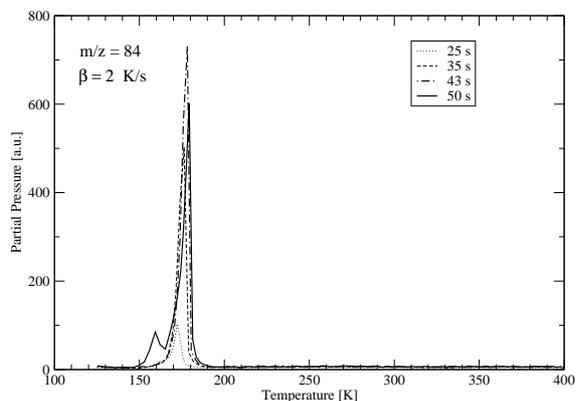


Abbildung 6.13: TPD-Spektren nach Adsorption von Fe(CO)₅ auf Cu(111). $m/z = 84$, Fe(CO).

zeigt die TPD-Spektren für Masse 12 für verschiedene Bedeckungen. Die Spektren für Masse 16 (hier nicht gezeigt) haben denselben Verlauf. Deshalb können die Desorptionspeaks bei

180, 275 und 365 K als Nachweis für die Desorption von CO oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ interpretiert werden. In Abbildung 6.13 sind die TPD-Spektren für die Masse 84 (dominantes Bruchstück von $\text{Fe}(\text{CO})_5$) dargestellt, welches parallel aufgezeichnet wurde. Hier zeigt sich im Wesentlichen nur ein Desorptionspeak bei 180 K. Daraus kann geschlossen werden, dass nur bei diesem Desorptionspeak (180 K) Desorption von molekularem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auftritt, während es sich bei den anderen beiden Peaks (275 und 365 K) um Desorption von CO handelt. Der Peak bei 180 K hat Nebenmaxima bzw. Schultern bei 150 und 160 K. Grundsätzlich waren die Details der TPD-Spektren und die absoluten Peakhöhen nicht gut reproduzierbar, was vermutlich daran liegt, dass der Dissoziationsgrad des Eisenpentacarbonyls im Dosiersystem schwer zu kontrollieren ist, da er von vielen Faktoren (Umgebungstemperatur, Aufenthaltszeit im Dosiersystem, usw.) abhängt. Deshalb variiert die Menge des koadsorbierten Kohlenmonoxids und könnte diese Unterschiede in den Spektren verursachen. Die Temperschritte für die im Folgenden beschriebenen XPS-Experimente wurden entsprechend der Desorptionspeaks gewählt: 190, 280 und 400 K.

Die Abbildungen 6.14 und 6.15 zeigen XP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für 25 s bei 120 K und anschließenden Tempern der Probe auf 190 K, 280 und 400 K. Im C 1s-Spektrum für 120 K ist ein kleiner Peak bei BE 287.5 eV zu sehen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die zweite Lage zu wachsen beginnt. Nach Tempern auf 190 K ist dieses Signal verschwunden. Der Peak im O 1s-Spektrum ist ebenfalls deutlich schmaler geworden, was ebenfalls auf die Desorption der Multilagen hindeutet. Somit befindet sich nach Tempern auf 190 K nur noch die Monolage auf der Oberfläche. Weiteres Tempern der Probe (auf 280 K) führt zum Rückgang der Intensität und zur Verschiebung hin zu niedrigeren BE, sowohl im O 1s- (0.6 eV) als auch im C 1s-Spektrum (0.5 eV). Die Spektren und die Peakflächen sind in Abb. 6.17 dargestellt. Das kann im Einklang mit dem TPD mit Dissoziation des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erklärt werden. In Abbildung 6.16 ist das Verhältnis der Intensitäten des Sauerstoff- zum Eisensignals und Sauerstoff zu Kohlenstoff dargestellt. Das Verhältnis O/C ist insbesondere bei den niedrigen Bedeckungen mit einem größerem Fehler behaftet, da die Peakfläche des Kohlenstoffpeaks sehr klein ist. Das Verhältnis O/Fe zeigt eine deutliche Abnahme. Das ist aufgrund der Dissoziation und anschließenden CO Desorption mit steigender Temperatur auch zu erwarten. Bei der quantitativen Analyse muss berücksichtigt wer-

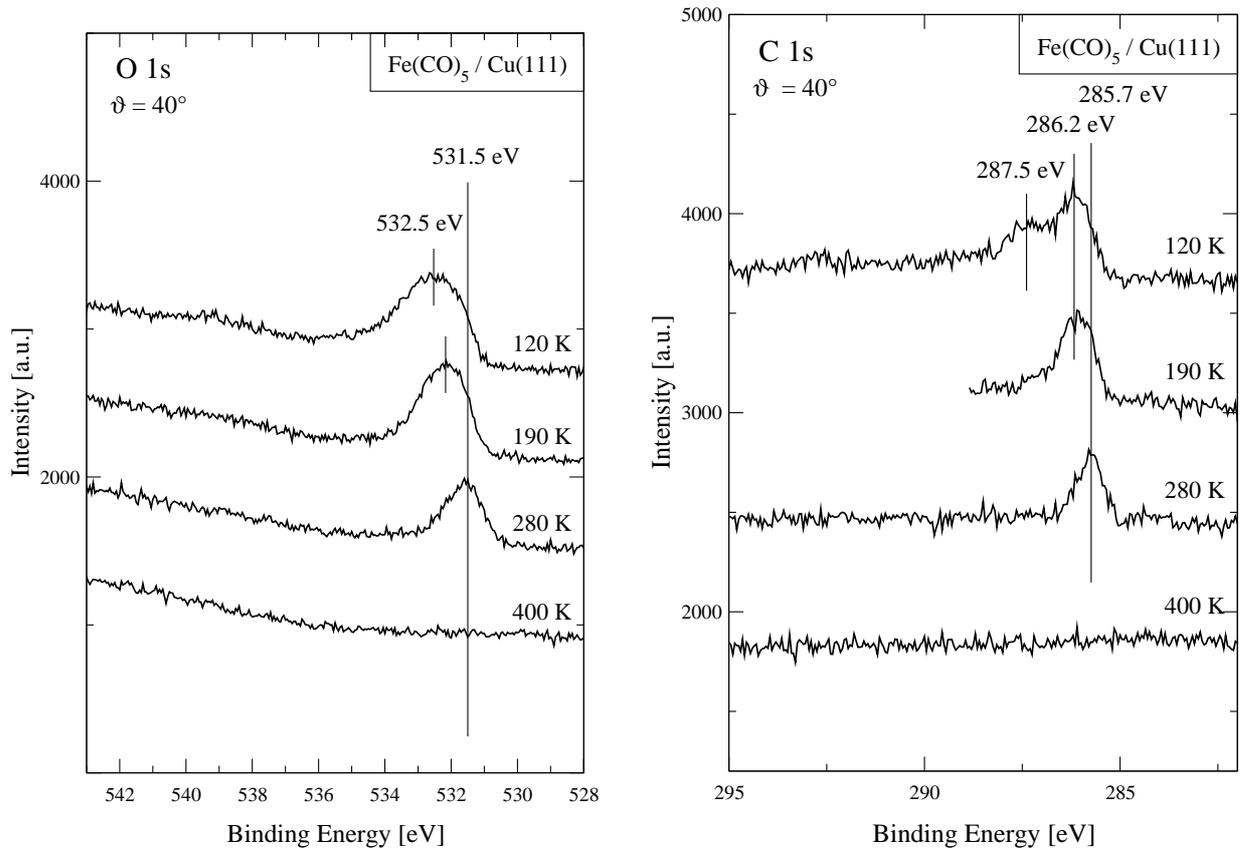


Abbildung 6.14: XP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (25 s) und Tempern auf die angegebene Temperaturen.

den, dass verschiedene Effekte (Forward Focussing, Koadsorption von CO) das Verhältnis CO/Fe beeinflussen können. Legt man zugrunde, dass bei 190 K die Multilagen desorbiert sind und dieses Verhältnis dem von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entspricht, dann kommt man für 280 K auf ein Verhältnis für O/Fe von 3.5:1. Im Fe 2p Spektrum wird der Peak beim Tempern auf 280 K deutlich breiter. Es ist vorstellbar, dass diese Verbreiterung durch die Anwesenheit verschieden zähliger Carbonyle ($\text{Fe}(\text{CO})_x$, $x=1..4$) erklärt werden kann. Weiteres Tempern (400 K) der Probe führt letztendlich zu einer vollständigen Dissoziation des adsorbierten $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Im O 1s- und C 1s-Spektrum sind keine Signale mehr zu sehen, während im Fe 2p noch geringe Spuren von Eisen sichtbar sind. Da Cu eine geringere Oberflächenenergie (1.79 J m^{-2}) als Fe (2.417 J m^{-2}) [59] hat, kommt Segregation als mögliche Erklärung für die Abnahme in der Fe 2p-Intensität in Betracht [113].

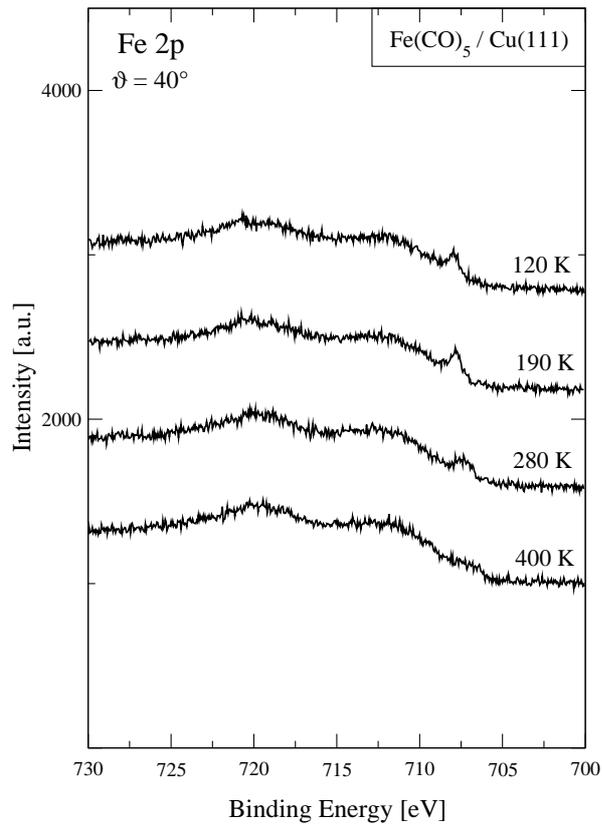


Abbildung 6.15: XP-Spektren nach Adsorption von Fe(CO)₅ (25 s) und Tempern auf die angegebene Temperaturen.

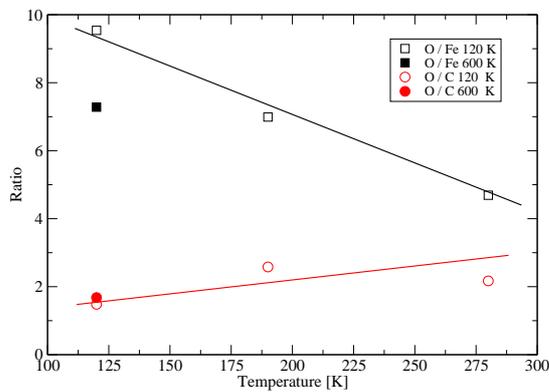


Abbildung 6.16: Verhältnis von Sauerstoff zu Eisen (O / Fe) und Sauerstoff zu Kohlenstoff (O / C) für die 25 s-Dosierung und 600 s bei 120K.

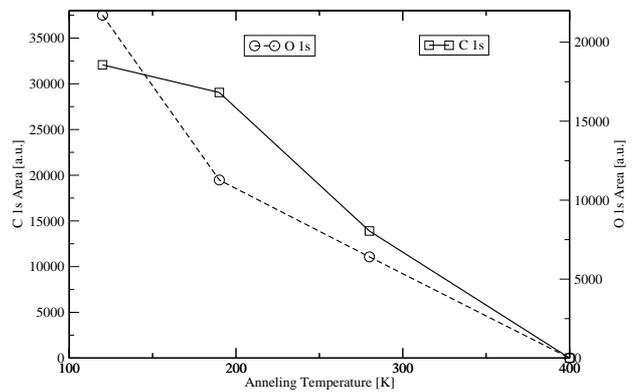


Abbildung 6.17: Verlauf der Peakfläche von Abb. 6.14 nach Tempern auf verschiedene Temperaturen.

Für höhere Temperaturen wird demnach ein stärkerer Segregationseffekt erwartet. Dieser Effekt kann auch in Abbildung 6.28 gesehen werden.

LEED und UPS der Carbonylschichten

Neben XPS wurden die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Multilagungen auch mit UPS untersucht und die niedrigen Bedeckungen mit LEED charakterisiert. Für niedrige Bedeckungen (10 s Dosierzeit) zeigt sich im LEED eine $c(2 \times 4)$ Struktur. Das LEED Bild ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Daneben ist das

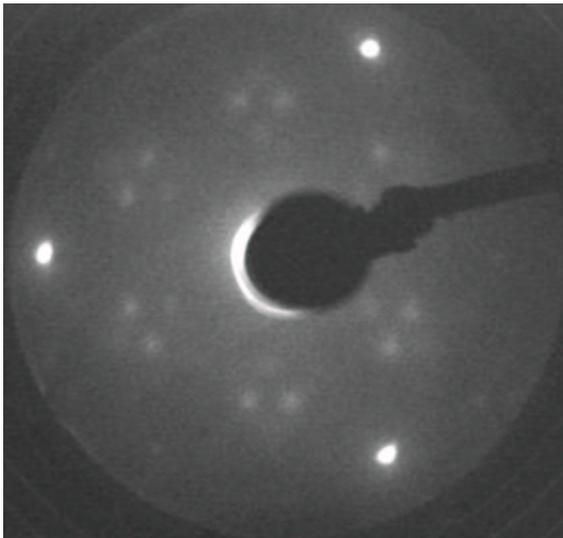


Abbildung 6.18: LEED Bild der $c(2 \times 4)$ Überstruktur von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nach Adsorption für 10 s und anschließenden Tempern auf 130 K (130 eV).

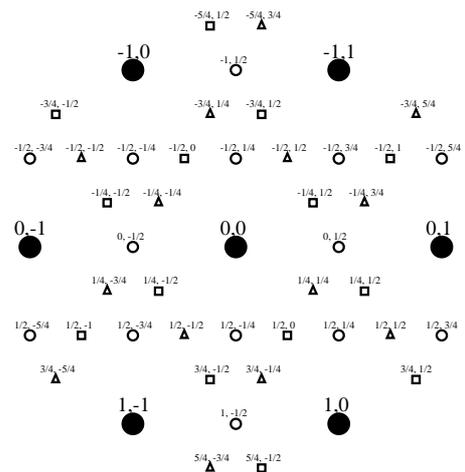


Abbildung 6.19: Mit PATTERN [68] berechnete LEED Struktur (drei Domänen).

ideale $c(2 \times 4)$ LEED-Muster mit allen Reflexen dargestellt [68]. Die gefüllten Kreise stellen die Grundstrukturreflexe dar. Die kleinen, offenen Symbole zeigen die Reflexe der Überstruktur. Auf der $\text{fcc}(111)$ Oberfläche bilden sich drei Rotationsdomänen mit dieser Überstruktur aus, die durch drei verschiedene Symbole Dreieck, Quadrat und Kreis dargestellt sind. Der Vergleich mit dem aufgenommenen LEED Bild zeigt, dass nicht alle Reflexe beobachtet werden. Die Struktur ist schwach ausgebildet und empfindlich gegenüber Beschuss mit Elektronen. Ein Strukturvorschlag ist in Abbildung 6.20 gezeigt. Für dieses Modell wurden die Atomabstände, die aus Kristallstrukturanalysen gewonnen wurden, verwendet. Das Molekül ist in diesem Vorschlag auf der Oberfläche mit zwei äquatorialen CO Liganden und einem axialen Liganden adsorbiert. Für den Van-der-Waals-Radius wurde 1.4 \AA angenommen, dieser Wert wurde für $\text{CO}/\text{Cu}(111)$ für

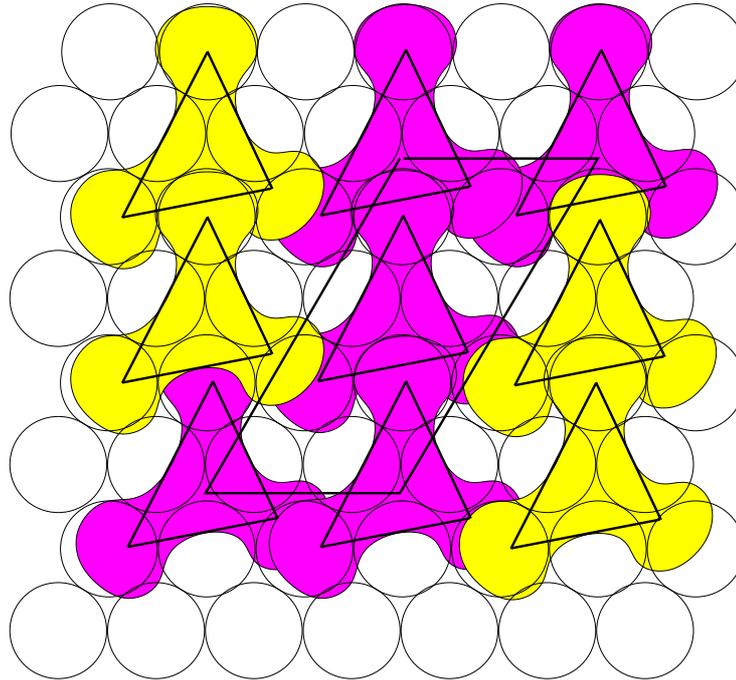


Abbildung 6.20: Strukturvorschlag für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf $\text{Cu}(111)$. Das Molekül ist mit zwei äquatorialen und einem CO, welches sich an der Spitze der Pyramide befindet, adsorbiert. Dieses Dreieck ist eingezeichnet und um jedes der drei Sauerstoffatome ist ein Van-der-Waals-Radius von 1.4 \AA gezeichnet.

die dichteste Packung gefunden. Die Bereiche der Van-der-Waals Radien haben für benachbarte Moleküle einen deutlichen aber noch vertretbaren Überlapp, weshalb es nahe liegt, dass das Molekül etwas gegenüber der kristallinen Struktur verzerrt ist. Bei höheren Dosierzeiten zeigt sich keine geordnete Überstruktur im LEED. Es lässt sich aber durch vorsichtiges Tempern einer Multilagenschicht die $c(2 \times 4)$ Struktur herstellen.

Für die Untersuchungen des Adsorbats wurde ein UPS einer 5 ML dicken Schicht aufgenommen. Da es bei Molekülschichten durchaus vorkommen kann, dass Zerschuss auftritt, wurde ein diesbezüglicher Test durchgeführt. Dazu wurde ein schnelles Spektrum (3 min Messzeit) gemessen. Danach wurde die Probe weiterhin bestrahlt und nach einer gewissen Zeit wieder das gleiche Spektrum gemessen. Ist die Schicht unempfindlich gegenüber der Bestrahlung, dann sollte sich keine Veränderung im Spektrum zeigen. In Abbildung 6.21 ist eine solche Spektrenserie zu sehen. Die angegebene Zeit stellt die Gesamtbestrahlungsdauer mit der Heliumlampe dar. Durch die kurze Sweepzeit bedingt sind die Spektren zwar etwas verrauscht. So verschwindet der klei-

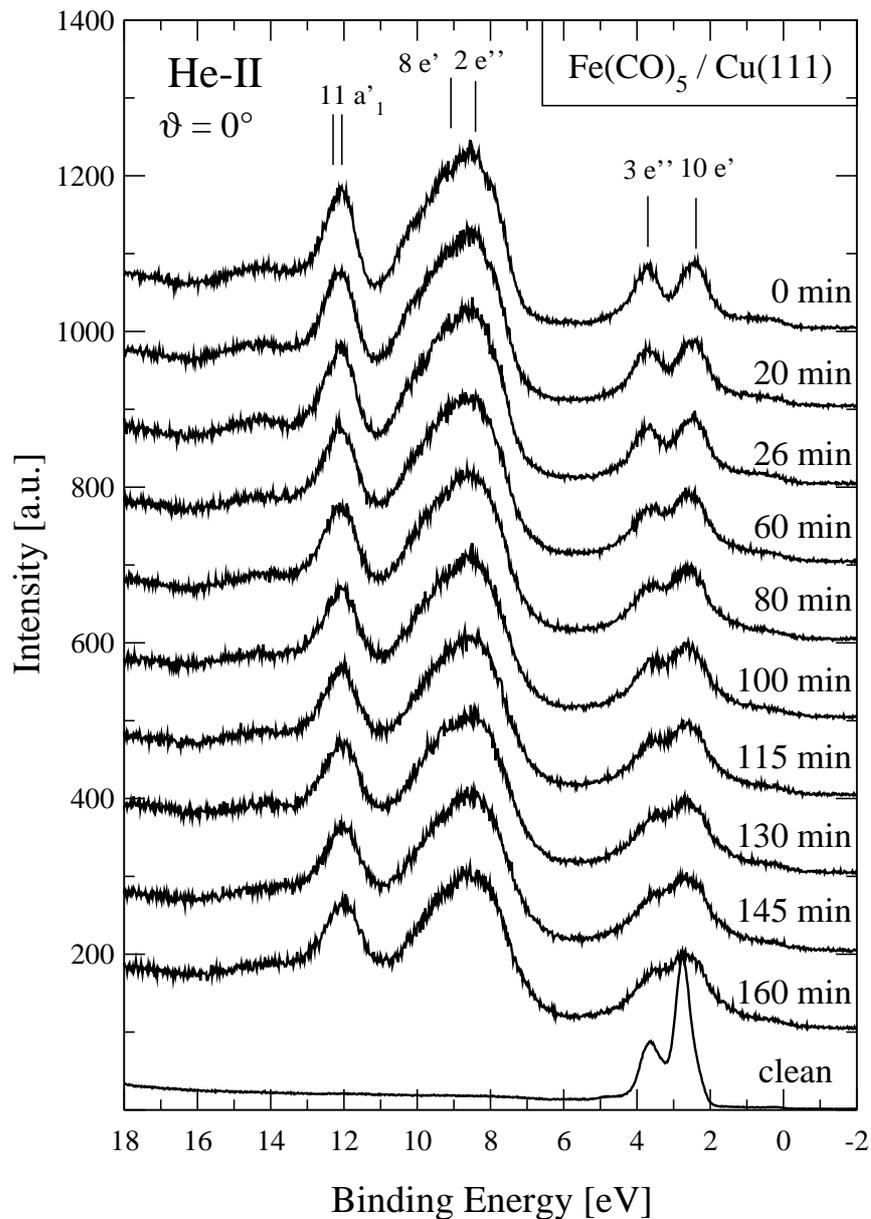


Abbildung 6.21: He-II Spektren von $\text{Fe}(\text{CO})_5$: Test auf Zerschuss. Die Spektren wurden nach verschiedenen langen Bestrahlungszeiten aufgenommen. Dosierzeit 100 s, entspricht 5 ML $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Die eingezeichneten Orbitalbezeichnungen nach Guenzburger et al. [112].

ne Hügel bei 14.5 eV und der Peak bei 12.3 eV nimmt deutlich an Intensität ab. Die beiden Zustände bei 3.8 und 2.4 eV wachsen mit zunehmender Bestrahlungsdauer zusammen. Zum Vergleich ist das Spektrum der sauberen Probe unten eingezeichnet. Abbildung 6.21 zeigt aber, dass durch die Bestrahlung mit der Heliumlampe innerhalb der ersten 26 Minuten kaum nennenswerte

Veränderungen auftreten und die Veränderungen bis zu einer Gesamtbestrahlungsdauer von 160 Minuten nicht sehr gravierend sind. Ein Vergleich der Spektrenserie mit der Literatur [88, 112] zeigt bezüglich der Peaklagen gute Übereinstimmung (siehe Abb. 6.8). In diesen Referenzen werden sowohl berechnete als auch gemessene Daten diskutiert. Daran lässt sich erkennen, dass das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ molekular auf der Oberfläche adsorbiert ist. Die anderen Carbonylspezies mit weniger CO-Gruppen zeigen deutlich verschiedene Spektren [112]. In den Abbildungen 6.22 und

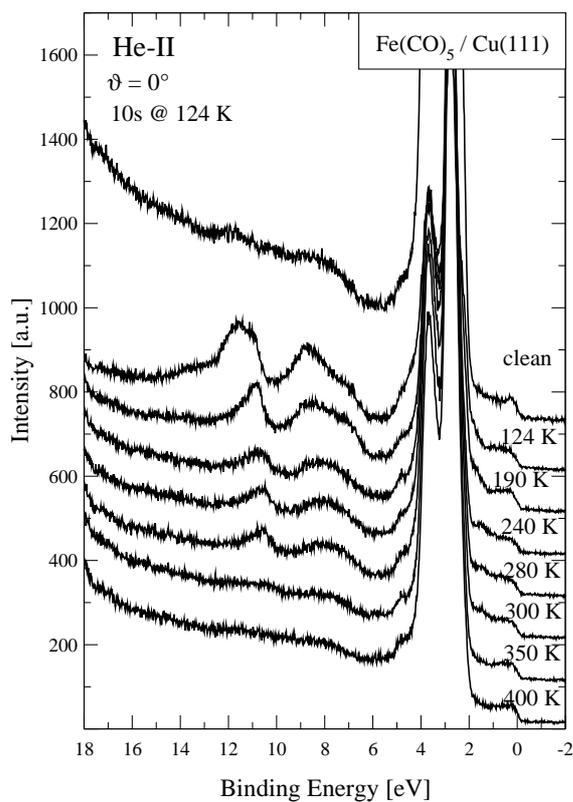


Abbildung 6.22: UP-Spektren von der $c(2 \times 4)$ Struktur von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf $\text{Cu}(111)$ und anschließende Temperschnitte.

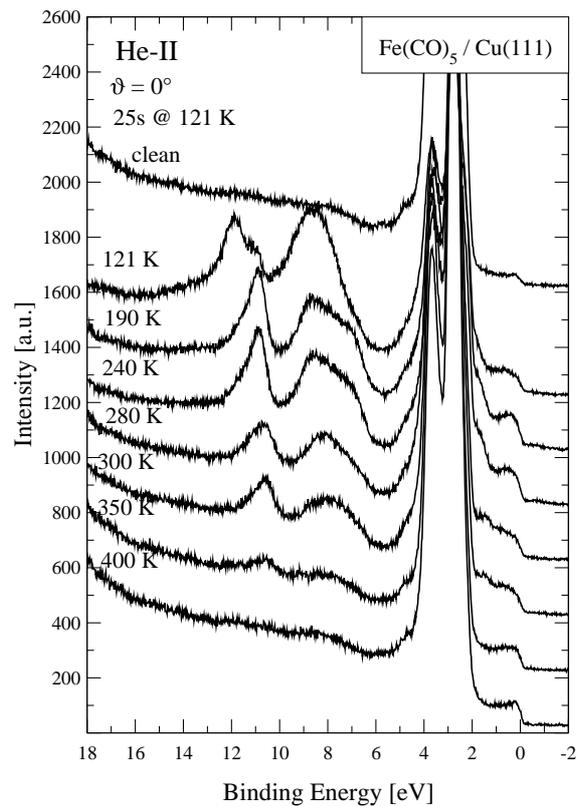


Abbildung 6.23: UP-Spektren von 1.3 ML $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf $\text{Cu}(111)$ und anschließende Temperschnitte.

6.23 sind die UP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für 10 s ($c(2 \times 4)$) bzw. 25 s (1.3 ML) mit anschließenden Temperschnitten gezeigt. Das oberste Spektrum ist jeweils das der unbelegten Probe vor der Adsorption. In den Spektren erkennt man bei 120 K gut die Molekülorbitale von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (siehe Abbildung 6.21). Nach Tempern auf 190 K tritt eine Verschiebung der Peaks auf. Der Doppelpeak bei 11–12 eV reduziert sich auf einen Peak bei 10.9 eV und der breite

Zustand im Bereich von 7–9 eV verändert seine Form und verschiebt seinen Schwerpunkt zu niedrigeren BE. Beide Veränderungen im Spektrum deuten, verglichen mit den Berechnungen von Guenzburger et al., auf eine Abspaltung von CO und damit eine Ausbildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ hin (Abb. 6.8). Mit der Umwandlung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ müssten auch die beiden Peaks zwischen 3.8 und 2.4 eV verschwinden. Leider ist bei den Schichten im Monolagenbereich die Intensität des Cu 3d-Bands so stark, dass dieser Effekt wegen der Überlagerung des Cu-Bands nicht zu sehen ist. Weiteres Tempern (240 K) führt zu keinen Verschiebungen bzw. Veränderungen des Spektrums in Abbildung 6.23. Dieses Verhalten bestätigt die TPD-Spektren aus Abbildung 6.12, wo bei dieser Temperatur keine Desorption auftritt. In Abbildung 6.22 nimmt die Intensität ab, und es tritt eine Veränderung der Peakform auf. Tempern der Probe auf 280 K führt zu einer weiteren Abnahme der Peakintensität bei gleichbleibender Form. Gleichzeitig verschieben sich die Peaks weiter zu niedrigeren BE. Daraus lässt sich schließen, dass das gebildete Tetracarbonyl weiter zu Tricarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_3$) dissoziiert. Die genaue Dissoziationstemperatur scheint auch von der Anfangsbedeckung abzuhängen (siehe Abb. 6.22 und 6.23 im Vergleich bei 240 K). Nach Tempern der Probe auf 350 K ist kaum noch Intensität vorhanden. Nach dem TPD (Abb. 6.12) ist bei dieser Temperatur gerade die ansteigende Flanke des Desorptionspeaks zu sehen. Offenbar reicht das Tempern bis zu dieser Temperatur aus, um den Rest des adsorbierten Carbonyls fast vollständig zu desorbieren. Nach Tempern auf 400 K ist das Spektrum fast deckungsgleich mit dem der sauberen Probe. Nur die Intensität an der Fermikante hat in Abb. 6.23 deutlich zugenommen. Der Grund hierfür ist die Abscheidung von Eisen auf der Oberfläche. In Abb. 6.22 ist das Spektrum an der Fermikante bei der sauberen Probe höher als nach Tempern auf 400 K, was vermutlich auf Verunreinigungen der Probe bei Aufnahme des “sauberen” Spektrums zurückzuführen ist und auf Diffusion der geringen Eisenmenge in das Kupfervolumen.

6.3.3 Adsorption bei höheren Temperaturen

Die Adsorption bei 120 K und anschließendes Tempern der Probe hinterlässt nur einen geringen Anteil von Eisen auf der Probe. Es stellte sich die Frage, welche anderen Versuchsbedingungen eine Dissoziation auf der Oberfläche und somit eine höhere Depositionsrate bewirken können. Da $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sich bei Raumtemperatur schon zersetzt, lag es nahe, die Dosierung bei höheren Temperaturen durchzuführen. In diesem Abschnitt wird zuerst die Adsorption bei 300 K und dann die bei 500 K besprochen. Die Abbildungen 6.24 und 6.25 zeigen die XP-Spektren nach Adsorption

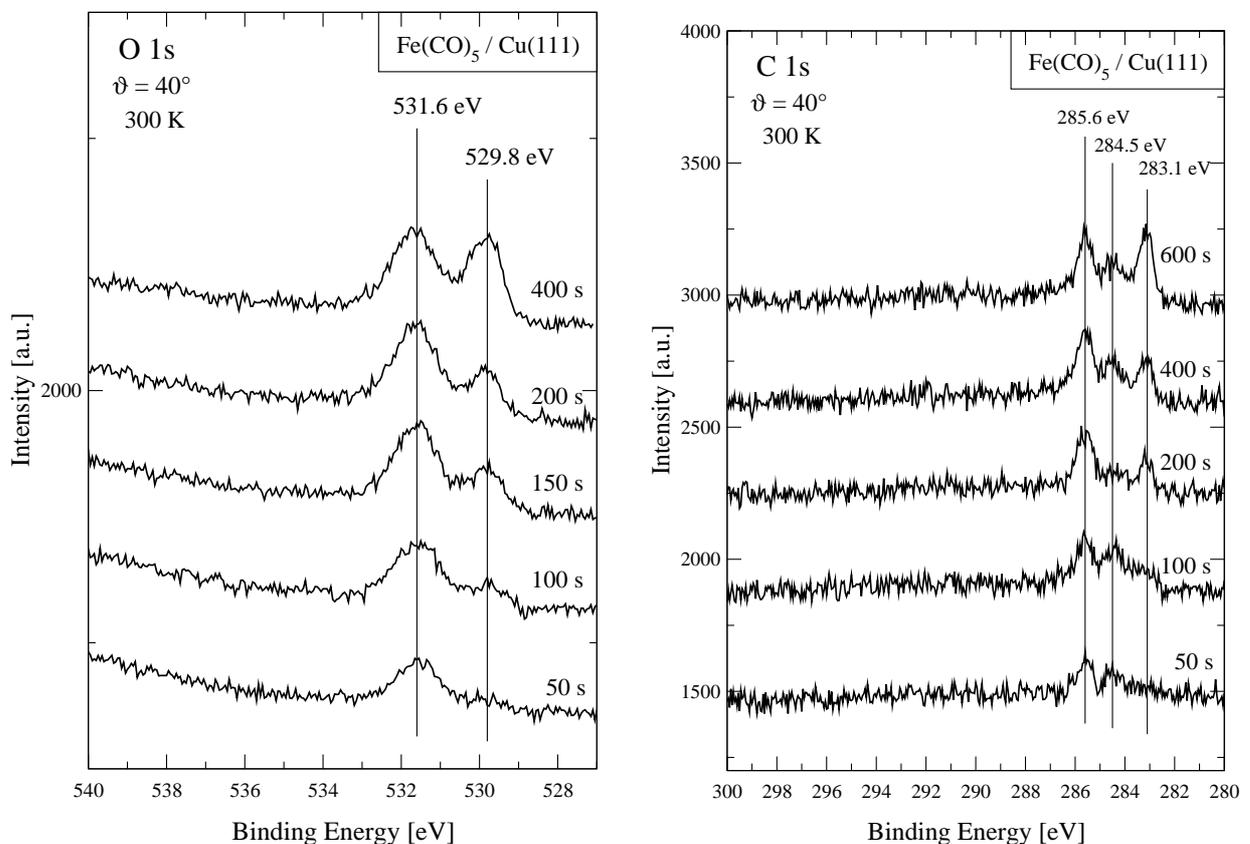


Abbildung 6.24: O 1s- und C 1s-XP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 300 K.

von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 300 K. In den Fe 2p Spektren ist die BE des Fe $2p_{3/2}$ Peaks (BE=706.8 eV) gegenüber der Adsorption bei 120 K (siehe Abb. 6.4, 707.8 eV) um 1.0 eV zu niedrigeren BE verschoben. Die Lage des Peaks ist unabhängig von der Dosierzeit bzw. der Eisenmenge, die auf der Oberfläche deponiert wurde. Da die Verschiebung bei den Multilag in Abb. 6.4 durch die

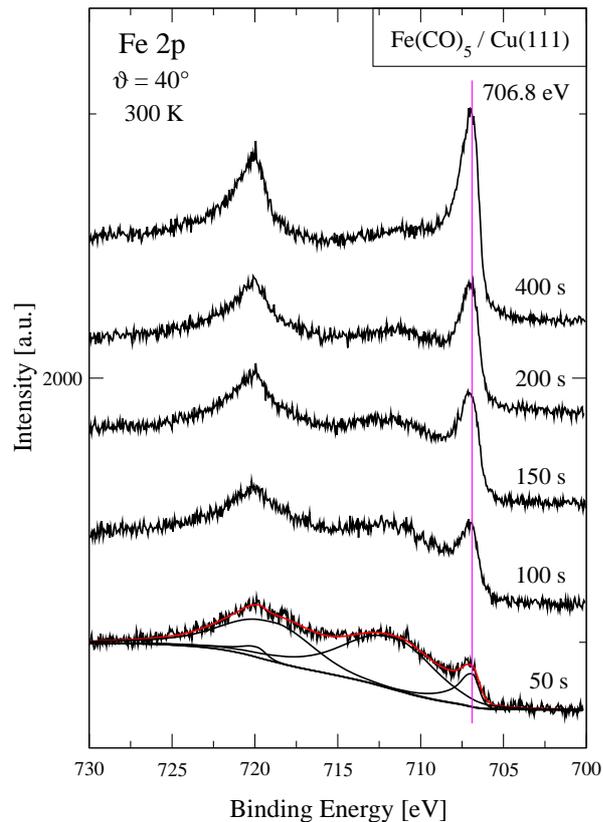


Abbildung 6.25: Fe 2p–XP–Spektren nach Adsorption von Fe(CO)₅ bei 300 K.

Aufladung des Physisorbats erfolgt ist, deutet dies auf die Ausbildung einer metallischen Schicht hin. Das O 1s–Spektrum zeigt zwei Peaks bei 531.6 eV und 529.8 eV. Letzteren findet man auch bei atomarem Sauerstoff auf Cu(110) in der $p(2 \times 1)$ Rekonstruktion (siehe Seite 122 in Abschnitt 8). Der Zustand bei 531.6 eV ist bei der gleichen BE wie der der bei 120 K adsorbierten Schicht nach Tempern auf 280 K. Es kann sich hierbei um adsorbiertes CO auf Eisen handeln, oder - je nach Blickwinkel - um adsorbiertes Fe(CO). Die C 1s–Spektren zeigen zwei intensivere Peaks bei 285.6 eV und 283.1 eV sowie einen schwächeren Zustand bei 284.5 eV. Der Zustand bei 285.6 eV wird als CO auf Fe–Plätzen interpretiert, während der Zustand bei 284.5 eV als graphitischer Kohlenstoff und der Zustand bei 283.1 eV als carbidischer Kohlenstoff in Verbindung mit Eisen interpretiert werden [114].

Wie aus den Spektren in den Abbildungen 6.24 und 6.25 zu ersehen ist, wird die entstehende Eisenschicht durch Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigt. Aus diesem Grund wurde die De-

positionstemperatur auf 500 K erhöht. Die Abbildungen 6.26 und 6.27 zeigen die XP-Spektren

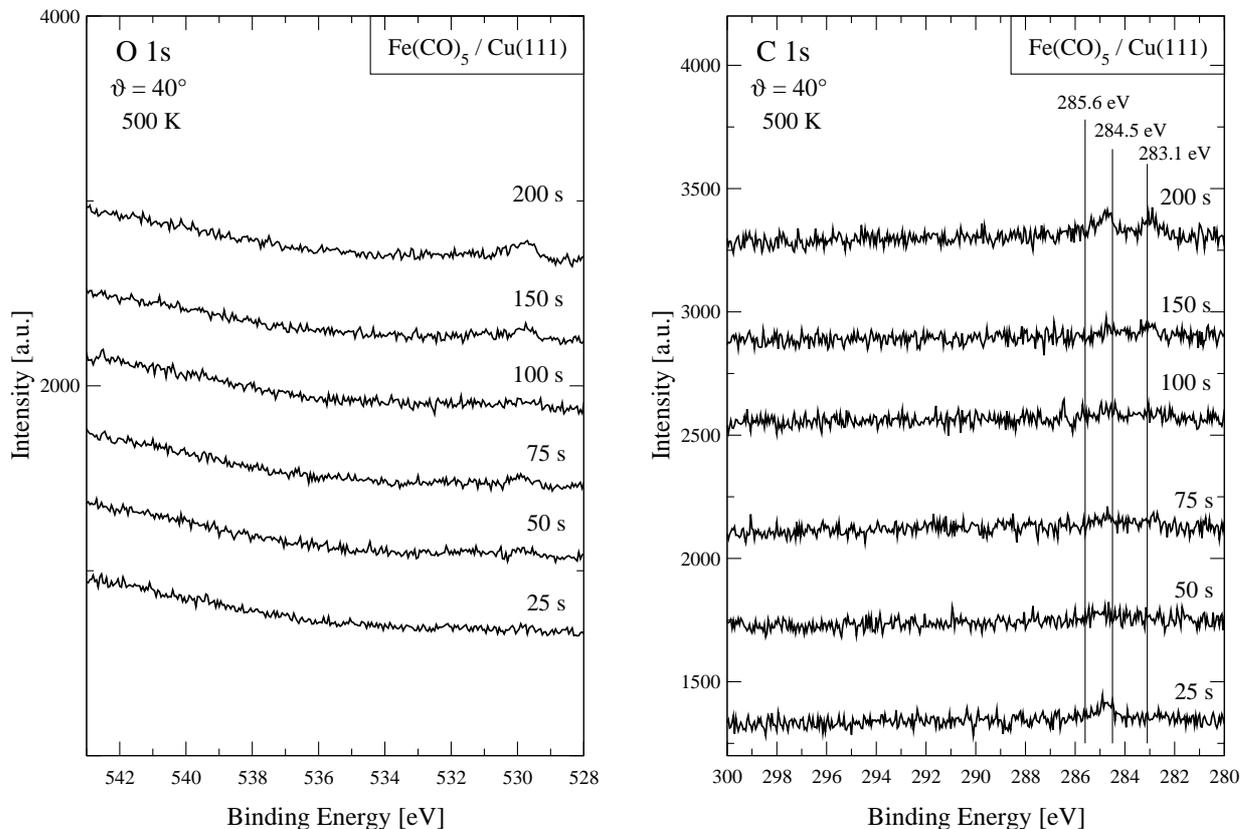


Abbildung 6.26: O 1s- und C 1s-XP-Spektren nach Adsorption von Fe(CO)₅ bei 500 K.

nach Deposition bei 500 K. Es ist in beiden Spektren (O 1s und C 1s) nur eine geringe Verunreinigung (< 0.15 ML) der Eisenschicht zu verzeichnen. Offensichtlich spaltet sich bei der höheren Proben­temperatur CO schon beim Auftreffen des Fe(CO)₅-Moleküls ab und desorbiert in die Gasphase. Deshalb kann keine weitere Reaktion mit Eisen oder Kupfer auftreten. In Abbildung 6.28 sind die Intensitätsverläufe des Cu 2p- und Fe 2p-Signals über der Depositionszeit dargestellt. Die stärkere Dämpfung des Cu 2p-Signals bei 120 K liegt daran, dass die Schicht aus intakten Fe(CO)₅-Molekülen besteht. Die geringere Zunahme der Fe 2p-Intensität bei 500 K gegenüber der Adsorption bei 300 K kommt vermutlich von der stärkeren Segregation des Kupfers / Diffusion des Eisens ins Kupfervolumen bei der höheren Temperatur. Entsprechend fällt das Cu 2p-Signal stärker aus (siehe auch Diskussion auf Seite 73). Zudem verschiebt sich der Cu 2p_{3/2}-Peak um 0.03 eV.

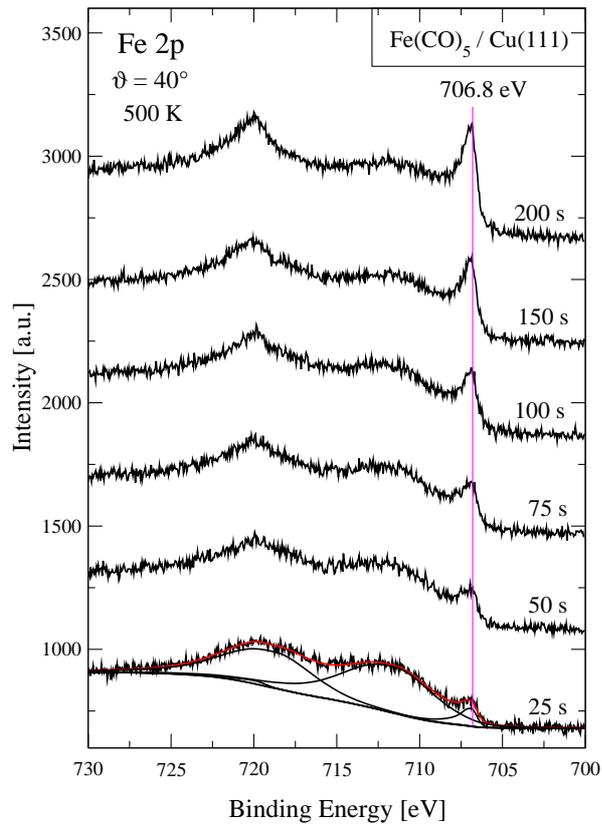


Abbildung 6.27: Fe 2p–XP–Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 500 K.

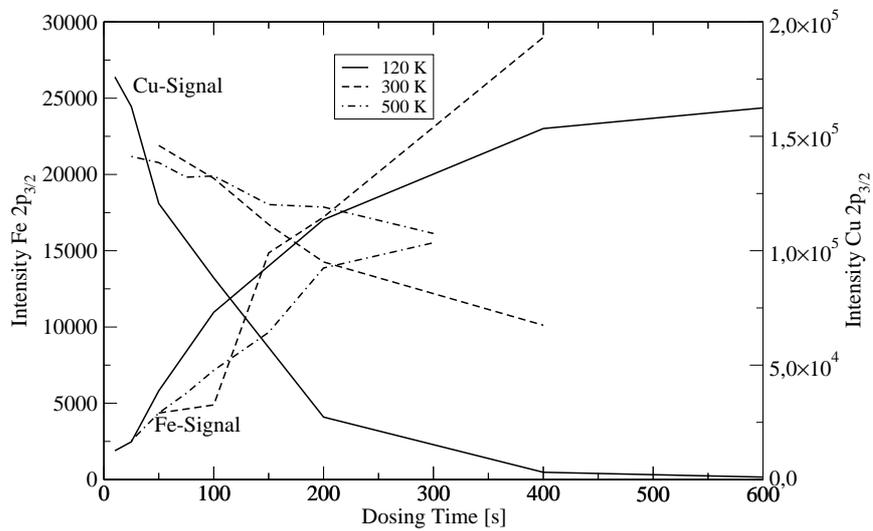


Abbildung 6.28: Verlauf der Peakfläche über der Dosierzeit bei der Adsorption bei 120 K, 300 K und 500 K.

6.3.4 Zusammenfassung

Die Adsorptionsexperimente haben gezeigt, dass $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche bei 120 K in der ersten Lage chemisorbiert und die weiteren Lagen als physisorbierte Multilagenvorliegen. Anschließendes Tempern der Probe führt teilweise zu einer Desorption als intaktes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 180 K und zu einer Dissoziation in zwei Stufen bei 275 K und 365 K. Danach liegt Eisen in unterschiedlichen lokalen Umgebungen vor, weshalb der Fe 2p-Peak sehr breit ist. Da die Intensität des Fe 2p-Peaks nach weiterem Tempern abnimmt und die Intensität im Cu 2p-Spektrum zunimmt, ist davon auszugehen, dass Cu-Atome an die Oberfläche segregieren.

Die Deposition bei höheren Temperaturen führt zur Dissoziation des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche. Bei 300 K verbleibt ein Teil der Dissoziationsprodukte auf der Oberfläche. Im O 1s-Spektrum findet man atomaren Sauerstoff (529.8 eV) und CO auf Fe (531.6 eV), während das C 1s-Spektrum carbidischen Kohlenstoff (283.1 eV), graphitischer Kohlenstoff (284.5 eV) und CO auf Fe (285.6 eV) zeigt. Das CO muss auf dem Eisen adsorbiert sein, da bei Temperaturen oberhalb 240 K keine Adsorption von CO auf Kupfer möglich ist (siehe Abbildung 3.5 auf Seite 27). Ist die Proben temperatur höher (500 K), dann desorbieren die Disso-

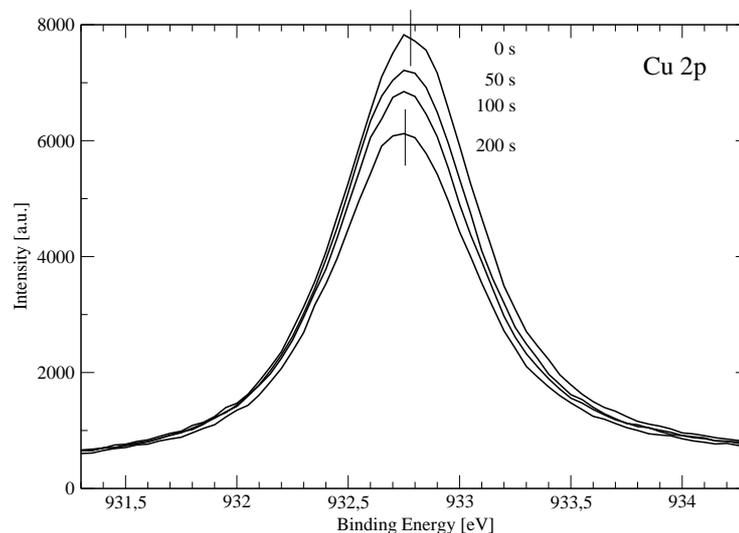


Abbildung 6.29: Veränderung des Cu 2p_{3/2}-Peaks mit Zunahme der Eisenschicht. Adsorption des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 500 K.

zationsprodukte von der Oberfläche und es scheidet sich eine Eisenschicht mit geringfügigen Verunreinigungen ab. Zur Frage der Legierungsbildung ist zu sagen, dass eine Verschiebung des Cu 2p-Niveaus auftritt, die aber sehr gering ist (0.03 eV, siehe Abb. 6.29). Das liegt an dem sehr kleinen Surface Core Level Shift für Kupfer (0.3 eV) und der ebenfalls kleinen chemischen Verschiebung bedingt durch die Eisenatome.

Zinkschichten auf Kupfer

Zinkschichten auf Kupferoberflächen spielen eine wichtige Rolle in der Methanolsynthese und Methanoldampfreformierung.

7.1 Eigenschaften von Zink

Zink ist ein Element der Gruppe IIB im Periodensystem der Elemente. Es kommt in der Erdkruste mit 76 ppm häufiger vor als z.B. Kupfer. Tabelle 7.1 zeigt die wichtigsten chemischen Eigenschaften.

Tabelle 7.1: Eigenschaften von Zink und Cu nach [66].

Eigenschaft	Zn	Cu
Ordnungszahl	30	29
Anzahl der natürlich vorkommenden Isotope	5	2
Atommasse	65.38	63.564(± 3)
Elektronenkonfiguration	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Elektronegativität	1.6	1.9
Metallradius (zwölfache Koordination) / pm	134	128
Effektiver Ionenradius / pm	74	77
Ionisierungsenergie / kJ mol ⁻¹ I	906.1	745.3
E ⁰ (M ²⁺ /M) / V	-0.76	0.34
Schmelzpunkt / °C	419.5 (692.7 K)	1083 (1356.2 K)
Siedepunkt / °C	907 (1180.2 K)	2570 (2843.2 K)
ΔH _{Schmelz} / kJ mol ⁻¹	7.28 (± 0.01)	13.0
ΔH _{Verd} / kJ mol ⁻¹	114.2 (± 1.7)	307(± 6)
ΔH _{einatomigesGas} / kJ mol ⁻¹	129.3 (± 2.9)	377(± 6)
Dichte (25 °C) / g cm ⁻³	7.14	8.95
Spezifischer Widerstand (20 °C) / μΩ cm	5.8	1.673

Zink läuft an feuchter Luft rasch an und reagiert beim Erhitzen mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und den Halogenen. Es bildet mit Kupfer eine Legierung, Messing genannt. Normalerweise wird Zink dem Kupfer zulegiert, wobei sich die Elektronenkonzentration erhöht (α-Phase). Diese ist kubisch flächenzentriert. Erhöht man den Zinkgehalt über 45%, dann bildet sich die β-Phase, welche kubisch raumzentriert ist. Zwischen 38% und 45% gibt es eine Mischphase aus α + β. Weitere Details sind im Phasendiagramm Abb. 7.1 dargestellt.

Es fällt auf, dass nur wenige Prozent Kupfer (2%) in einen Zinkkristall eingebaut werden können, ohne dass sich die Gitterstruktur ändert. Dagegen kann man bis zu fast 40% Zn in den Cu-Kristall einbauen, ohne dass sich die Struktur ändert. Die Strukturänderung kann im Rahmen des Hume-

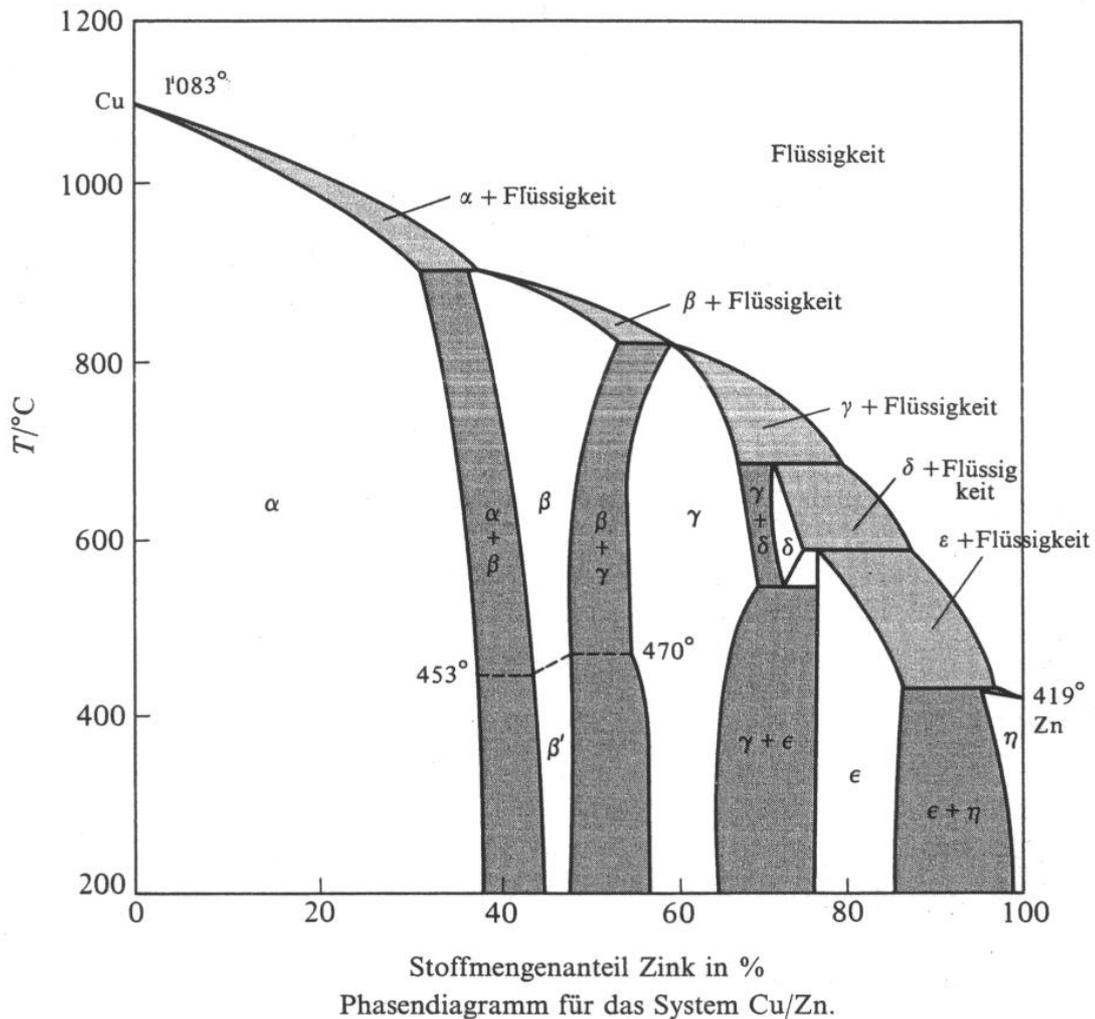


Abbildung 7.1: Phasendiagramm von Zn, nach Greenwood – Earnshaw [66].

Rothery Modells [115, 116] verstanden werden. Hierbei wird die Strukturänderung auf die unterschiedliche Anzahl von Valenzelektronen zurückgeführt. Im Wesentlichen nimmt die Zahl der Valenzelektronen zu, wenn immer mehr Zn-Atome in das Cu legiert werden. Die hinzukommenden Elektronen besetzen immer höhere Energieniveaus bis die Fermifläche die Grenze der 1. Brillouinzone erreicht. Ist diese Grenze erreicht, dann kann das System ohne eine strukturelle Änderung keine weiteren Elektronen mehr aufnehmen. Es muss sich die geometrische Struktur ändern, damit ein zunächst energetisch höher liegendes Band im Bereich der 1. Brillouinzone unter die Fermienergie abgesenkt wird und somit besetzt werden kann.

7.2 Präparation dünner Zinkschichten durch Aufdampfen

Die Zinkschichten wurden mit einem Zinkverdampfer in situ hergestellt. Der Verdampfer besteht aus einem Molybdäntiegel, der an ein Tantalfilament angepunktet ist. Mit diesem Filament wurde der Tiegel auf etwa 250 °C geheizt. Die Temperatur des Tiegels konnte mit einem Thermoelement überwacht werden. Bei der üblichen Aufdampfgeometrie brauchte man für eine Monolage etwa drei Minuten. Das umgebende Metallrohr mit einem Loch zu der Proben hin soll die Kammer vor Verunreinigungen schützen (siehe Abb. 7.2). Mit einem Shutter kann die Aufdampfzeit sehr genau gesteuert werden. Dieser Verdampfertyp wird auch als Knudsenzelle bezeichnet. Der



Abbildung 7.2: Zinkverdampfer mit Abschirmung und Shutter.

Verdampfer ist mit Drahtstücken (2 mm Durchmesser) gefüllt. Zwei dünne Edelstahldrähtchen sind kreuzweise über die Öffnung gepunktet, damit das Zink nicht herausfallen kann. Nach dem Ausbau des Verdampfers war zu erkennen, dass das Zink nicht in dem Tiegel aufgeschmolzen war, sondern schon unterhalb der Schmelztemperatur verdampft. Die Struktur der Drahtstücke ist deshalb erhalten geblieben. Beim Aufdampfen wurde darauf geachtet, den Verdampfer we-

gen des hohen Dampfdruckes von Zn nicht unnötig lange auf hoher Temperatur zu halten. Im Massenspektrum konnte die Masse 65 beobachtet werden, obwohl der Verdampfer nicht in der gleichen Ebene wie das Massenspektrometer angeordnet ist.

7.3 Untersuchung der Zinkschichten

Die folgenden Experimente wurden sowohl bei BESSY I in Berlin am TGM-1 mit der WUPSSY-Apparatur (Arbeitsgruppe Prof. Menzel, siehe Kapitel 2.1.7) als auch in Erlangen an der Scienta-Apparatur gemessen. Die Scienta-Apparatur ist im Abschnitt 2.1.7 beschrieben. Der in der WUPSSY verwendete Kristall (111) hat einen Durchmesser von 9 mm, eingebaut in einen polykristallinen Kupferhalter. Vor dem Einbau wurde der Kristall electropoliert und nach Erreichen des UHV mit Sputter-Heizzyklen gereinigt. Der in der Scienta-Apparatur verwendete Kristall ist in Kapitel 2.1.7 beschrieben. Der oben beschriebene Zinkverdampfer wurde in beiden Apparaturen verwendet.

7.3.1 TPD

Obwohl Zink zusammen mit Kupfer eine Legierung bildet, ist es möglich, kleine Mengen Zink von der Kupferoberfläche bei entsprechend hoher Temperatur zu desorbieren. Danach sind keine Spuren von Zink mehr mit XPS auf dem Kristall nachzuweisen, auch nach Sputtern der Probe. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass das Zink vollständig vom Kupfer desorbiert und nicht in das Volumen hineindiffundiert. Die Abbildungen 7.3 und 7.4 zeigen Desorptionsspektren über einen großen Bedeckungsbereich. Sie sind denen von Onsgaard et al. [117] bereits veröffentlichten TPD-Spektren sehr ähnlich. Die Monolage beginnt bei ca. 475 K zu desorbieren (siehe Kurve e) in Abbildung 7.3). Die Desorption ist dann bei etwa 630 K abgeschlossen. Die darüberliegenden Bedeckungen zeigen keine übereinanderliegende Anstiegsflanke. Das Maximum der Desorption verschiebt sich von etwa 600 K (Kurve a) hinunter bis 530 K (Kurve k). Das kann daran liegen, dass die Zinkschichten durch laterale Repulsion verspannt sind,

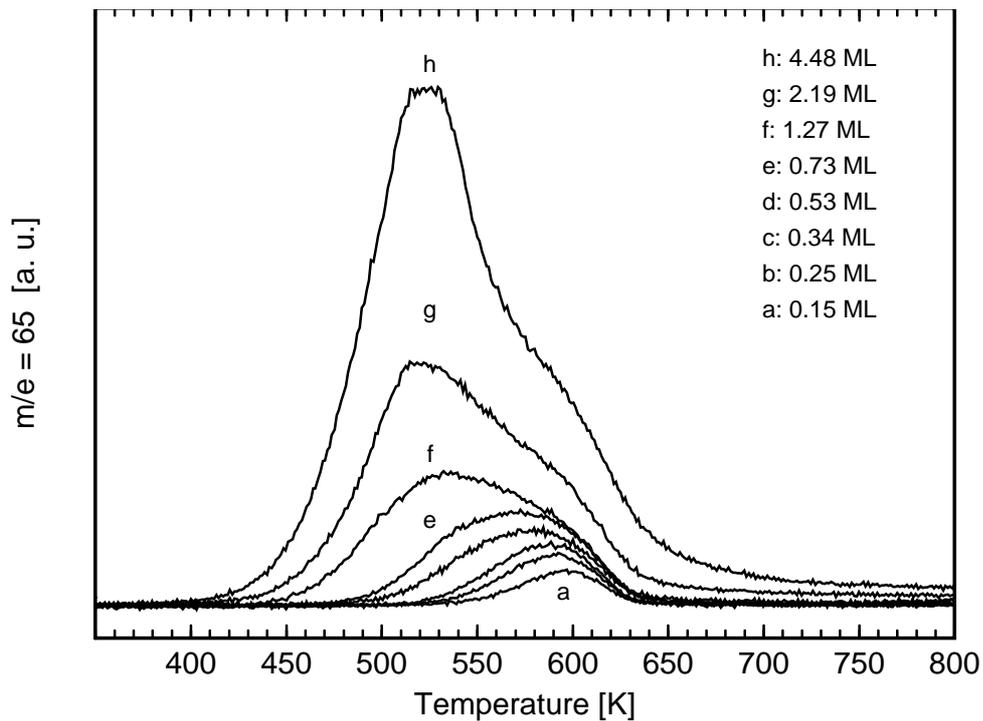


Abbildung 7.3: Zn-TPD von Cu(111) im Bedeckungsbereich von 0.15 ML bis 4.5 ML Zn.

oder zwei unterschiedliche Desorptionszustände vorliegen (siehe auch Payne et al. [37] und Abschnitt 3.2). Beide Metalle bilden eine Legierung [118]; für die Oberflächen ist aber zu erwarten, dass sich bis zu einer Monolage Zink stabile Adlagen ausbilden, da die freie Oberflächenenergie ($\gamma_{Cu} = 1.952 \text{ J m}^{-2}$, $\gamma_{Zn} = 0.989 \text{ J m}^{-2}$ [59]) von Zink geringer als von Kupfer ist. In der Tat ist eine Monolage Zink auf der Cu(111) Oberfläche bei 300 K auch über Stunden stabil. Ist die Schicht dagegen dicker, so können die Lagen bis auf die oberste Lage in den Bulk diffundieren bzw. Cu in die Schicht eindiffundieren (siehe Kapitel 7.6). Das kleine Desorptionsmaximum bei etwa 450 K ließ sich nicht immer reproduzieren. Es ist wahrscheinlich ein Umordnungseffekt einer metastabilen Schicht, wie es auch bei dicken Benzolschichten beobachtet wurde [119]. Die in den Abbildungen angegebenen Zinkbedeckungen wurden mittels CO-Titration [29] bestimmt: Hierzu wurde auf die präparierte Zinkschicht bei 100 K CO bis zur Sättigung der Oberfläche dosiert. CO haftet bei diesen Temperaturen nicht auf Zink: das Desorptionsmaximum von CO auf Zink ist, wie in Abbildung 7.5 zu sehen ist, bei etwa 50 K. Die Desorption unterhalb von 90 K

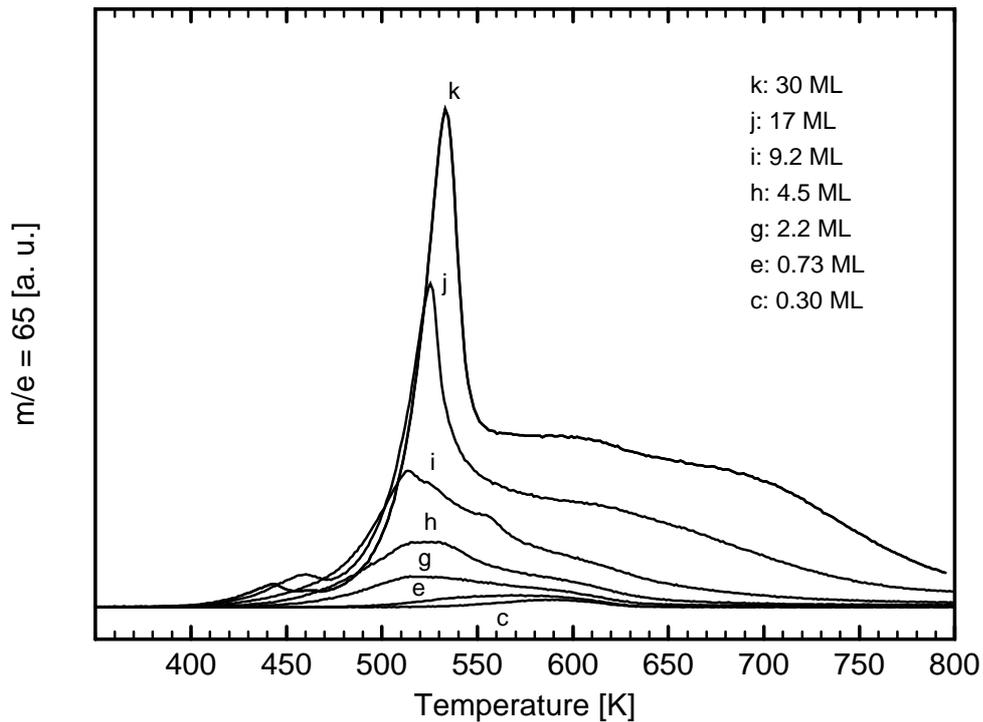


Abbildung 7.4: Zn-TPD von Cu(111) im Bedeckungsbereich von 0.3 bis 30 ML Zn.

stammt vom Zn-Bereich, die oberhalb von 90 K von Cu-terminierten Bereichen. Zur Bestimmung der deponierten Zn-Menge nach Aufdampfen bei 300 K und anschließendem Tempern auf 400 K (1 Min.) wurde ein CO-TPD im Temperaturbereich von 100 K bis 300 K aufgenommen. Die Zinkschicht bleibt bei diesem TPD unverändert, weil bei der Präparation auf 400 K geheizt wurde. Abb. 7.6 zeigt CO-TPD Spektren für verschiedene Zinkbedeckungen. Es gibt vier Desorptionspeaks, die mit α_1 (106 K), α_2 (122 K), β_1 (142 K) und β_2 (157 K) bezeichnet werden [120, 121]. Diese Zustände sind durch unterschiedliche Überstrukturen von CO auf Cu(111) bedingt. Bei zunehmender Zinkbedeckung wird das Signal kleiner, seine Form bleibt aber erhalten. Der einzige Unterschied besteht im Verschwinden des Zustandes α_1 , der schon bei geringen Zn-Bedeckungen nicht mehr vorhanden ist. An dessen Stelle tritt eine Schulter auf der Niedertemperaturseite des Zustandes α_2 . Diese Schulter liegt bei 114 K auf und wird als γ gekennzeichnet (siehe Abb. 7.6). Die Tatsache, dass die Form der Spektren sich nur wenig

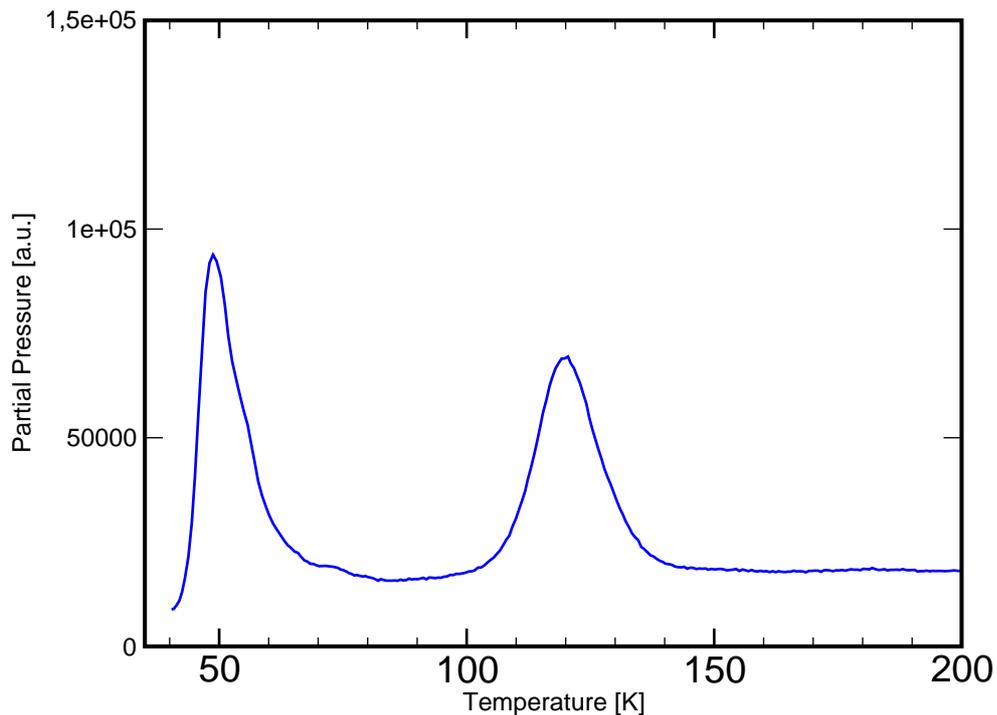


Abbildung 7.5: CO-TPD von Zn/Cu(111) nach Adsorption von CO bei tiefen Temperaturen (38 K), aufgenommen mit einer Heizrate von 1 K/s. Die Zinkschicht wurde zuvor auf 530 K geheizt.

ändert, ist ein Hinweis darauf, dass große zusammenhängende Cu(111)-Bereiche vorliegen, was wiederum auf große Zn-Inseln schließen lässt.

Die Fläche unter dem CO Signal des Spektrums stellt ein Maß für die unbedeckten Kupferflächen dar. Dadurch kann die Zinkbedeckung im Submonolagenbereich bestimmt werden. Nach dem CO-TPD wurde ein Zn-TPD aufgenommen. Die Fläche der Zn-TPD Spektren ist proportional zur aufgedampften Zinkmenge. Trägt man beide Größen gegeneinander auf (Abb.7.7), dann erwartet man bei zweidimensionalem Wachstum (siehe Abschnitt 4.1.1) eine Gerade, was auch beobachtet wird. Es ist anzumerken, dass die Bestimmung der TPD-Flächen für geringe Zinkbedeckungen ungenaue Werte für die Zinkmenge und für hohe Zinkbedeckungen ungenaue Werte für die CO Menge liefern, da sich dort das Messsignal nur wenig vom Rauschen abhebt. Bei genauem Betrachten fällt auf, dass die gemessenen Punkte im mittleren Bedeckungsbereich nach unten abweichen. Das lässt sich damit erklären, dass in diesem Bereich die Randlänge der

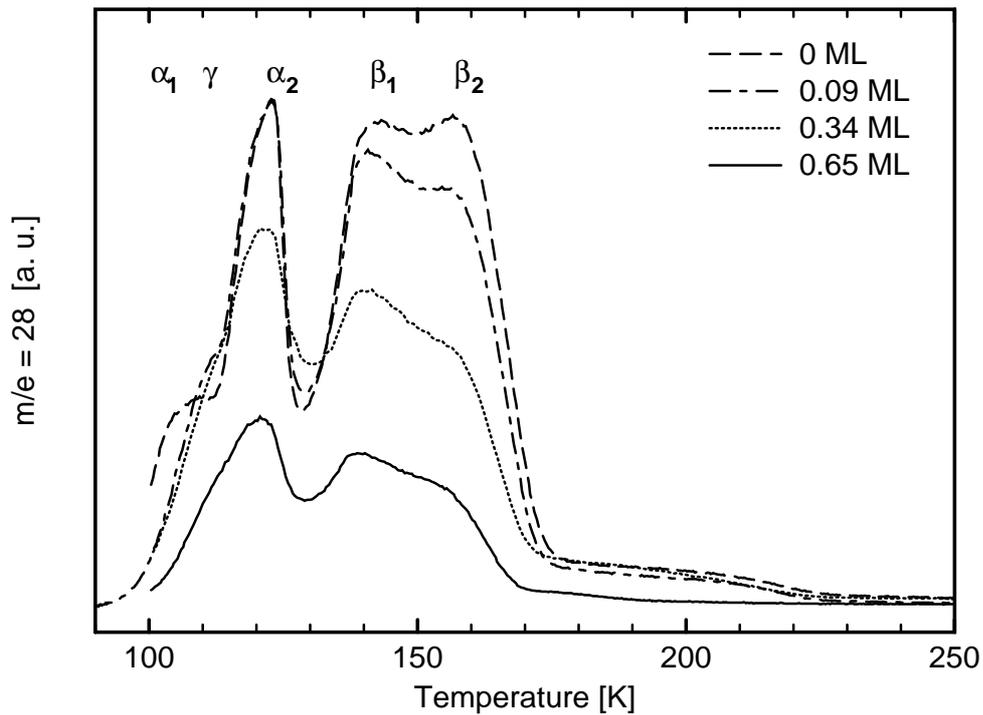


Abbildung 7.6: CO-TPD von Zn/Cu(111), Präparation der Zinkschicht bei 300 K, Adsorption von CO bei 100 K.

Zinkinseln am größten ist und damit überproportional weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, weil die Zn Atome größer als die Cu Atome sind (siehe Tabelle 7.1).

7.4 Temperverhalten der Schichten

Eine bei 400 K präparierte Zinkschicht mit 0.28 ML Zn wurde mittels CO-TPD auf Veränderungen bei Tempern untersucht. Diese Untersuchung ist in Abb. 7.8 dargestellt. Im Vergleich zu den CO-TPDs in Abb. 7.6 ist zu sehen, dass die Zustände β_1 und β_2 kleiner geworden sind. Der Unterschied in der Präparation liegt in der höheren Aufdampftemperatur. Die Schichten aus Abb. 7.6 wurden bei 300 K aufgedampft und nur kurz auf 400 K getempert. Aufdampfen bei 400 K impliziert eine höhere Beweglichkeit der Atome auf der Oberfläche und damit ist eine andere Morphologie der Schicht möglich. Das Verhältnis der Höhe der Zustände aus Abb. 7.6 α_2 bzw. γ zu β ist 1.2 (0.34 ML), während das Verhältnis der gleichen Peaks in Abb. 7.8 1.8 beträgt

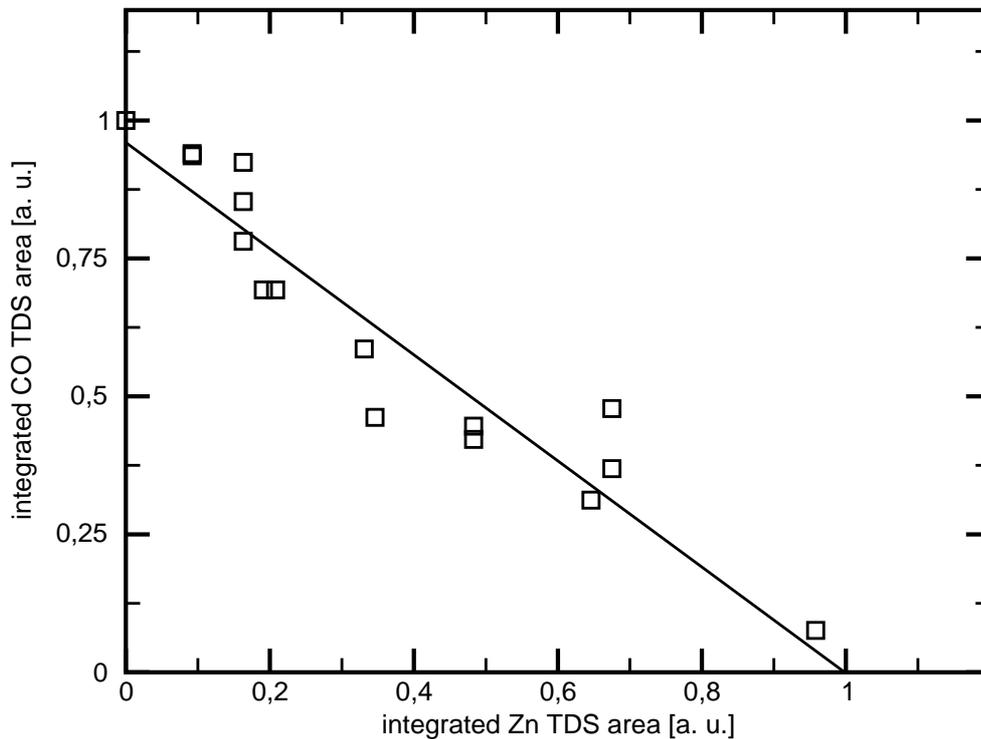


Abbildung 7.7: CO-Titrationsmethode zur Bestimmung einer Monolage Zn/Cu(111). Aufdampfen des Zinks bei 300 K und anschließendes Heizen auf 400 K. Adsorption von CO nach Abkühlen auf unter 100 K.

(Kurve 400 K). Tempern der Schicht auf 450 K führt zu einer weiteren Vergrößerung des Verhältnisses α_2 bzw. γ zu β_1 und Tempern auf 475 K lässt die Zustände β_1 und β_2 verschwinden. Das gesamte adsorbierte CO desorbiert in einem breiten Zustand γ um 118 K. Die Gesamtfläche des CO-TPD Spektrums bleibt während der gesamten Experimente innerhalb von 5% unverändert. Die Änderungen des Spektrums zeigen eine Verkleinerung der freien Kupferinseln, von denen Desorption in den β_1 und β_2 Zuständen erfolgt und eine Abschwächung der Bindung des COs an die Oberfläche. Setzt man gleiche Desorptionskinetiken voraus, dann ist der Unterschied in der Desorptionstemperatur zwischen dem β_2 (157 K) und dem γ -Zustand gleichbedeutend einer Abschwächung der Bindungsstärke um etwa 25%. Die Ergebnisse einer ab-initio Untersuchung von Morikawa et al. [58] zeigen, dass es energetisch günstiger ist, wenn ein Zink-Atom sich in die Kupferoberfläche einbaut. Dieser Vorgang spielt sich offenbar schon bei kurzem Tempern (etwa

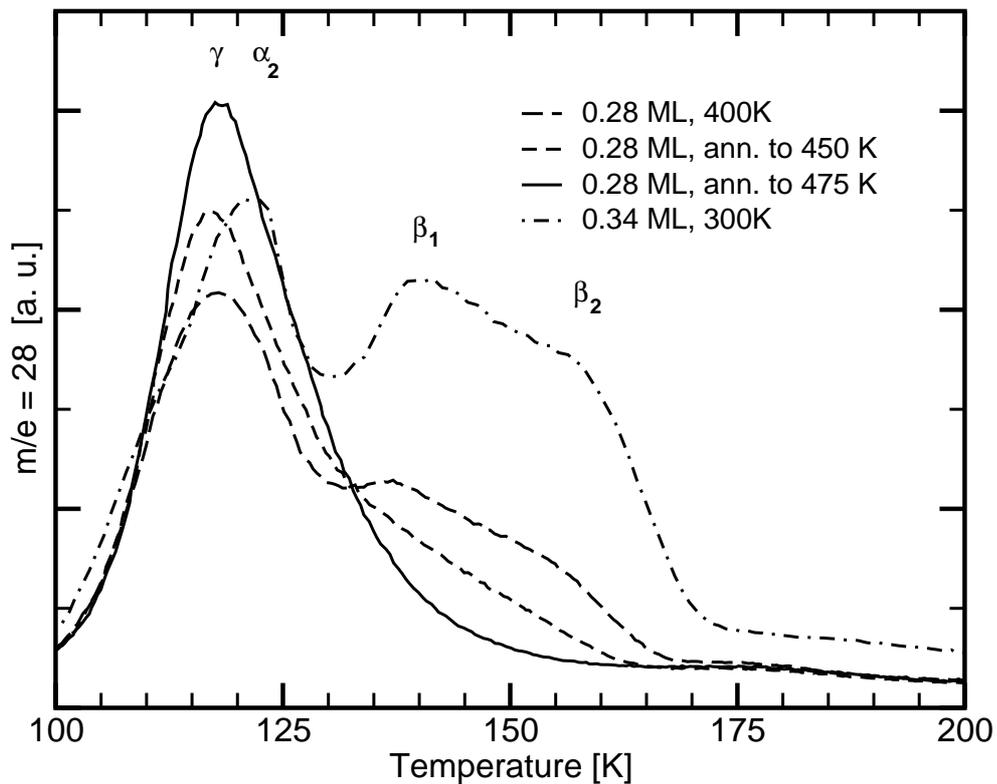


Abbildung 7.8: Tempverhalten von Zn/Cu(111): CO-TPD einer Zn Schicht (0,28 ML) nach Aufdampfen bei 400 K und anschließendem Tempern auf 450 K und 475 K. Zum Vergleich ist eine 0,34 ML Zn-Schicht, aufgedampft bei 300 K und getempert auf 400 K gezeigt.

1 Minute) der Probe auf 400 K ab, ein Halten der Probe auf 400 K während des Aufdampfens verstärkt diesen Effekt noch.

7.4.1 Struktur des Valenzbandes: Photoemissionsspektren

Nach der Charakterisierung der Zinkschichten mittels TPD und CO-Titration wurden Photoemissionsspektren am TGM-1 (BESSY I) aufgezeichnet. Abbildung 7.9 zeigt winkelintegrierte Spektren des Valenzbandbereiches. Im kleinen Ausschnitt ist der gesamte Valenzbandbereich zu sehen. Es besteht eine deutliche Trennung zwischen den 3d-Zuständen des Zinks und des Kupfers. Die Kupfer 3d-Niveaus zeigen eine deutliche Dispersion (hier nicht gezeigt). Wegen der hohen Bindungsenergie von 9.5 eV zeigen Zn 3d-Zustände wenig Dispersion. Zum Vergleich ist das Spektrum einer 60 ML dicken Schicht als Referenz für eine unendlich dicke Zink-

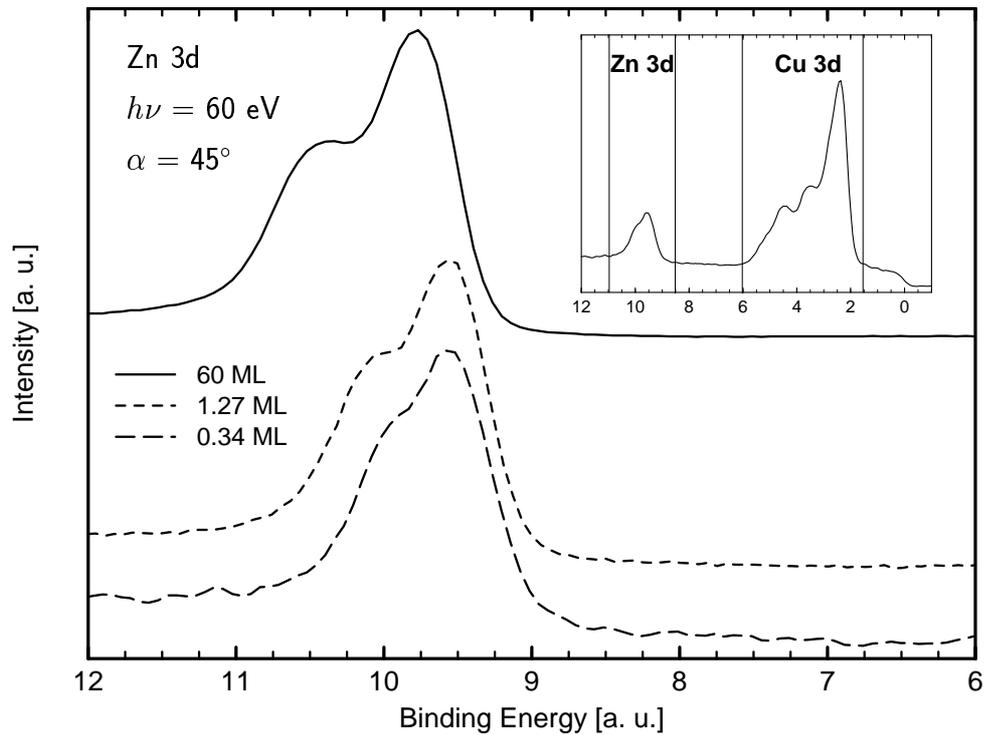


Abbildung 7.9: Winkelintegrierte Zn 3d Spektren für drei verschiedene Zn Bedeckungen, 0.34 ML, 1.27 ML, und 60 ML. Die eingeschobene Abbildung zeigt ein Übersichtsspektrum mit dem Cu 3d und Zn 3d Zuständen. Anregungsenergie $h\nu = 60 \text{ eV}$, Einfallswinkel $\alpha = 45^\circ$.

schicht dargestellt. Die $3d_{5/2}$ Peaks der beiden dünneren Schichten (1.27 und 0.34 ML) sind um 0.22 eV gegenüber dem Referenzspektrum verschoben (von 9.56 nach 9.78 eV). Diese Verschiebung wird den Wechselwirkungen zwischen den Zn und Cu Atomen zugeschrieben. Letztere Verschiebung sollte zu niedrigeren Bindungsenergien gehen, da das 3d-Band von Zink vollständig gefüllt ist [9, 14]. Die Verschiebung des Hauptpeaks und die Differenz von 0.39 eV zwischen den Schwerpunkten der $3d_{3/2}$ - und $3d_{5/2}$ -Zustände ist ähnlich dem von Rodriguez berichteten Werten für Zn/Cu von 0.34 eV [2]. Die Zn 3d Linienbreite für die 60 ML Schicht ist deutlich größer, was auf die dort voll ausgebildete dreidimensionale Bandstruktur zurückgeführt wird.

Im Folgenden werden die Zn 3d-Zustände untersucht. Die winkelaufgelösten Spektren des Zn 3d-Bandes in Abb. 7.10 zeigen eine Verschiebung nach Tempern auf 475 K bzw. 500 K. Die Emissionwinkel betragen 0° und 24° , was jeweils den Punkten $\bar{\Gamma}$ und \bar{M} in der Oberflächen-Brillouinzone des Kupfer (111) Kristalls entspricht. Tempern auf 475 K verschiebt den $3d_{3/2}$ Anteil bei 9.83 eV

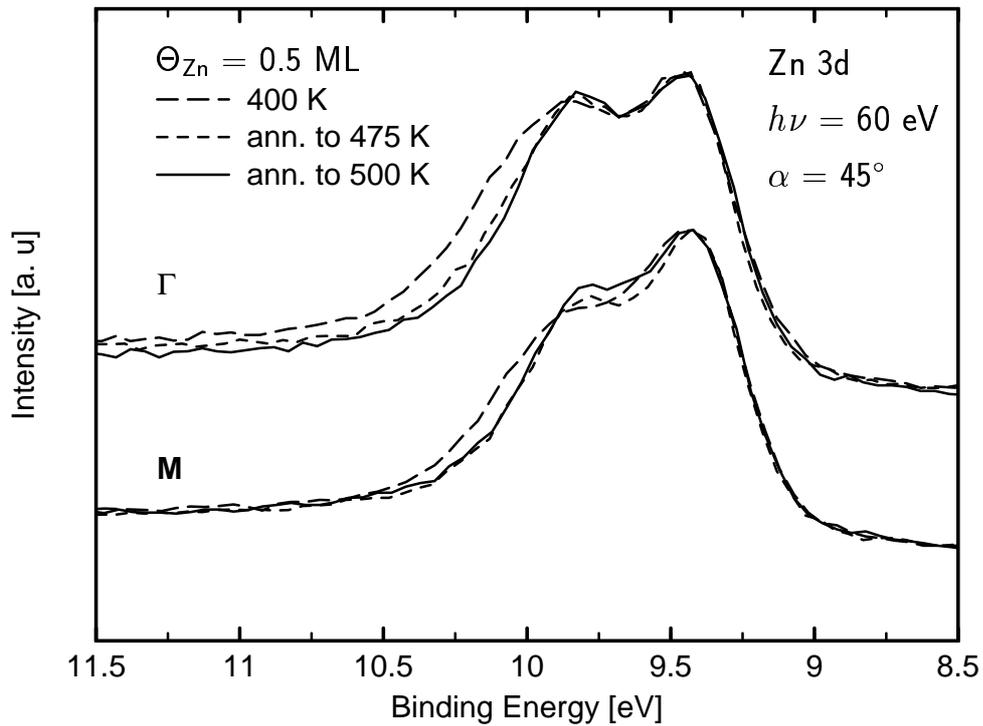


Abbildung 7.10: Winkelaufgelöstes UP Spektrum einer 0.5 ML Zn/Cu(111) nach Präparation bei 400 K und anschließendem Tempern auf 475 K und 500 K. Der obere Spektrensatz ist am $\bar{\Gamma}$ Punkt aufgenommen und der untere am \bar{M} Punkt des Cu(111) Substrats in die $[\bar{1}10]$ Richtung. Anregungsenergie $h\nu = 60$ eV, Einfallswinkel $\alpha = 45^\circ$.

zu niedrigeren Bindungsenergien, während der $3d_{5/2}$ Anteil unverschoben bleibt. Die dadurch entstandene Verschmälerung des 3d Bandes kann mit einem kleineren Überlapp der Zn 3d-Orbitale erklärt werden, bedingt durch einen größeren Abstand der nächsten Nachbarn.

7.5 XPS–Messungen zur Bildung einer Oberflächenlegierung

In den vorangehenden Abschnitten wurde das Wachstum von Zn auf Cu(111) untersucht. Dieser Abschnitt soll sich mit der Ausbildung einer Oberflächenlegierung beschäftigen. Dazu wurden dünne Zinkschichten in einem Bedeckungsbereich von 0.1 – 3 ML aufgedampft.

7.5.1 Präparation der Schichten bei 100 K

Das Zink wurde bei 100 K auf den Cu(111) Kristall aufgedampft und mit XPS an der Scienta–Apparatur vermessen. Abbildung 7.11 zeigt das Zn $2p_{3/2}$ Spektrum für verschiedene Bedeckun-

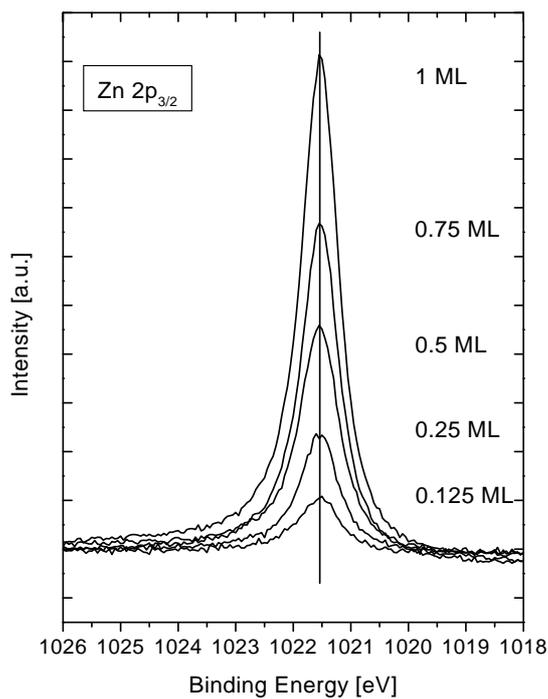


Abbildung 7.11: Zn $2p_{3/2}$ –Spektren nach Aufdampfen von verschiedenen Zn–Bedeckungen bei 100 K.

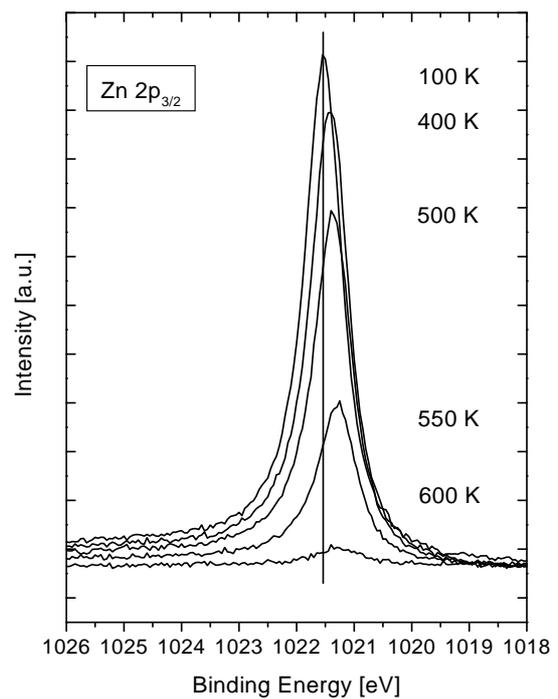


Abbildung 7.12: Zn $2p_{3/2}$ –Spektren nach Tempern auf die angegebene Temperatur für eine Ausgangsbedeckung von 1 ML Zn.

gen im Bereich von 0.125 bis 1 ML. Man sieht einen Peak bei 1021.5 eV mit einer Halbwertsbreite von 0.78 eV. Die Bindungsenergie des Zn $2p_{3/2}$ -Zustandes ist dabei nicht von der Bedeckung abhängig. Tempert man diese Schicht, dann tritt eine Verschiebung des Zn $2p_{3/2}$ Niveaus auf. Die Spektren für 1 ML Zn nach Heizen auf Temperaturen zwischen 400 K und 600 K sind in Abbildung 7.12 zu sehen. Im Gegensatz zu den Messungen in Kapitel 7.4 wurde die Probe nicht für eine Minute auf der Temperatur gehalten, sondern die Heizung unmittelbar nach Erreichen der Nenn-Temperatur abgeschaltet. Die Zn-Intensität in Abbildung 7.12 nimmt bereits zwischen 100 K und 400 K ab. Da bis 400 K dem TPD (Abbildung 7.3) nach keine Desorption zu beobachten ist, muss eine strukturelle Umordnung der Schicht für den Intensitätsverlust verantwortlich sein. Vermutlich diffundiert ein gewisser Teil ($\sim 10\%$) der Zn-Atome bei diesen Temperaturen ins Volumen, was verständlich wäre, wenn die Bedeckung etwas über dem nominellen Wert von 1 ML läge. Dies liegt innerhalb des Messfehlers der Bedeckungseichung. Die Beobachtung, dass bei Bedeckungen kleiner als 1 ML keine Abnahme bis 400 K beobachtet wird (siehe Abb. 7.15 und 7.16) bestätigt diese Interpretation.

Im höheren Temperaturbereich findet Desorption statt. Bei 600 K sind nur noch Spuren von Zink auf der Oberfläche. Die Verschiebung des Cu $2p_{3/2}$ Peaks sowie die des Zn $2p_{3/2}$ Peaks sind in Abbildung 7.13 und 7.14 dargestellt. Der Cu $2p_{3/2}$ Peak zeigt bei sehr kleiner Zn-Bedeckung (0.125 ML) eine lineare Änderung der Bindungsenergie mit der Temperatur. Die höheren Bedeckungen durchlaufen bei zunehmender Temperatur ein Maximum, das zwischen 400 K und 500 K liegt. Alle Messreihen für verschiedene Anfangsbedeckungen treffen sich innerhalb der Fehlergrenzen bei einer Bindungsenergie für 600 K. Dass die Bindungsenergie bei 600 K unabhängig von der Anfangsbedeckung ist, kann man nachvollziehen, da man auf Grund der TPD Spektren davon ausgehen kann, dass bei Anfangsbedeckungen bis zu 1 ML jeweils die gleiche geringe Bedeckung nach Tempern auf 600 K vorliegt. Das Verhalten des Zn $2p_{3/2}$ Peaks dagegen ist anders. Dieser Peak verschiebt ab 300 K linear bis etwa 500 K. Die Schwankungen in der Peakposition bei 600 K können auf die geringe Intensität der Peaks zurückgeführt werden. Als Ursache für die Verschiebung des Zn $2p_{3/2}$ Peaks kommt nur eine Änderung der geometrischen Umgebung bzw. der elektronischen Struktur gegenüber den Atomen, die bei 100 K auf der Kupfer-

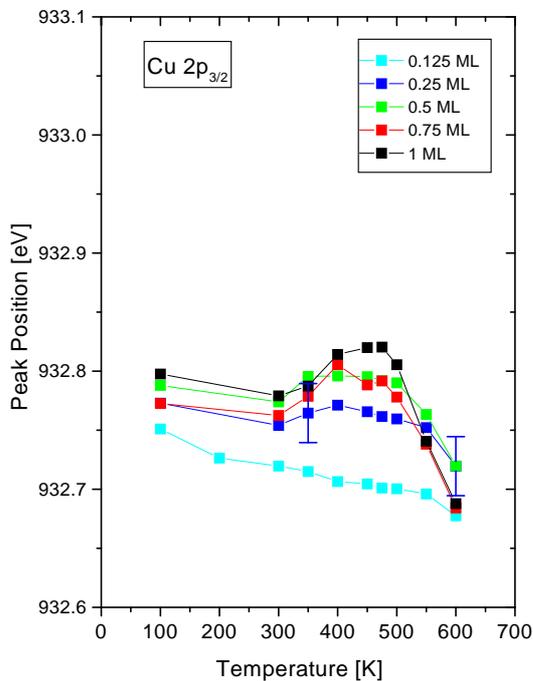


Abbildung 7.13: Verschiebung in den $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Spektren nach Tempern in Abhängigkeit der Zn-Bedeckung.

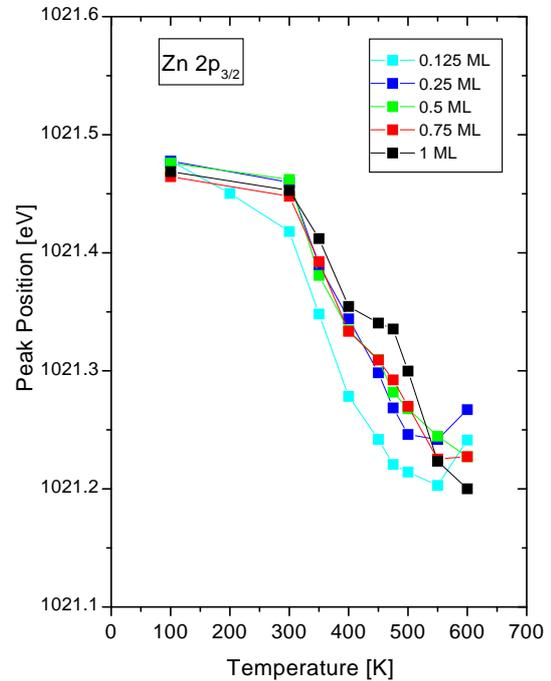


Abbildung 7.14: Verschiebung in den $\text{Zn } 2p_{3/2}$ -Spektren nach Tempern in Abhängigkeit der Zn-Bedeckung.

feroberfläche eine ungeordnete Adlage bilden, in Frage. Da die Intensität bei Bedeckung < 1 ML im Mittel innerhalb von 5% konstant bleibt, schließen wir, dass alle Zn-Atome an der Oberfläche verbleiben. Die Verschiebung könnte damit entweder auf die Ausbildung größerer Zn-Inseln oder auf den Einbau der Zn-Atome in die Oberfläche zurückzuführen sein. Für Temperaturen oberhalb 400 K, wo in den CO-TPD-Spektren signifikante Veränderungen zu beobachten sind und die Zn 3d-UP-Spektren eine Reduzierung der Linienbreite zeigen (für $\Theta_{\text{Zn}} = 0.5$ ML, Abb. 7.9), wird eine weitere leichte Verschmälerung des Zn $2p_{3/2}$ -Peaks beobachtet, die auf eine Ausbildung einer Oberflächenlegierung zurückgeführt werden kann.

Die Verschiebung im Zn-Spektrum ist immer deutlich größer als im Cu-Spektrum. Das liegt daran, dass im Cu-Spektrum immer nur der Oberflächenanteil verschoben wird, während der größte

re Volumenanteil des Peaks konstant bleibt. Da der Unterschied in der Bindungsenergie zwischen Oberflächenanteil und Volumenanteil sehr klein ist, ist es schwer möglich, bei der experimentellen Auflösung der Apparatur mit zwei Peaks das Cu $2p_{3/2}$ Spektrum zu entfalten. In Abbildung

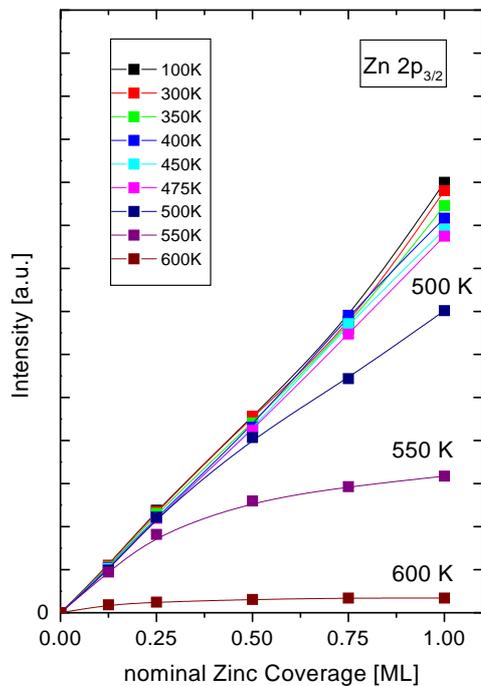


Abbildung 7.15: Intensitätsänderung in den Zn $2p_{3/2}$ -Spektren nach Tempern in Abhängigkeit der Zn-Bedeckung.

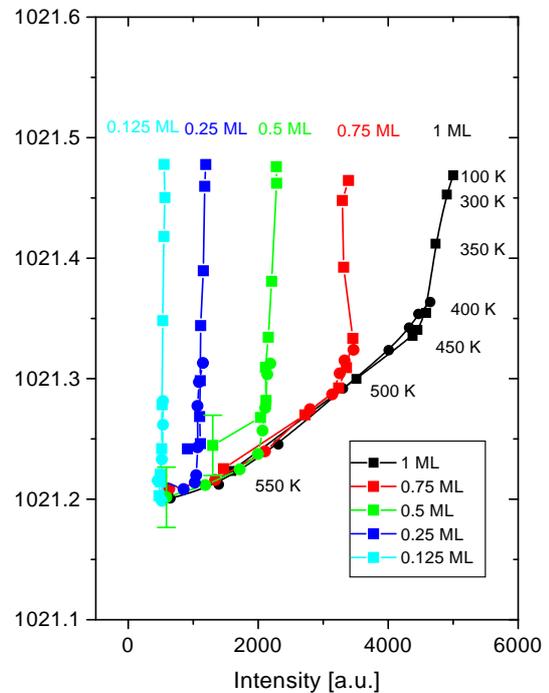


Abbildung 7.16: Peakposition des Zn $2p_{3/2}$ -Peaks nach Tempern in Abhängigkeit der Zn $2p_{3/2}$ -Intensität. runde Symbole: Präparation bei 400 K, quadratische Symbole: 100 K.

7.15 ist der Verlauf der Intensität des Zn $2p_{3/2}$ Peaks für 100 K bis 600 K dargestellt. Zu beachten ist auch, dass die x-Achse nur die nominelle Bedeckung darstellt, die bei 100 K aufgedampft wurde. Ein Teil der Zn-Atome desorbiert beim Heizen auf eine entsprechende Temperatur. Im Bereich zwischen 0 und 1 ML erwartet man für zweidimensionales Wachstum einen linearen Zusammenhang zwischen der Aufdampfzeit, der nominellen Bedeckung und der Intensität des Zn $2p_{3/2}$ Peaks. Abbildung 7.15 zeigt, dass dies für $\Theta < 1$ ML bis 400 K innerhalb des Messfehlers der Fall ist. Für 1 ML wird eine geringe Abnahme ($\sim 10\%$) beobachtet (siehe oben), die auf eine teilweise Diffusion von Überschussatomen ins Volumen zurückgeführt wird. Für $T \geq 500$ K

wird eine mit zunehmender Bedeckung Θ stärkere Abnahme beobachtet. Ein Vergleich mit TPD in Abb. 7.3 lässt diesen Verlauf der XPS-Messungen erwarten. Interessant ist die Abhängigkeit der Zn $2p_{3/2}$ Peakposition von der Zn $2p_{3/2}$ Peakintensität für verschiedene Bedeckungen. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Dort sind beide Präparationen gezeigt: Aufdampfen bei 400 K (jeweils erster Kreis von oben) oder Aufdampfen bei 100 K gefolgt von Tempern auf 400 K (jeweils 4. Quadrat von oben). Der Vergleich zeigt, dass die Bindungsenergie für erstere Präparation jeweils etwas niedriger liegt als für letztere, wobei der Unterschied mit der Bedeckung abnimmt. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den TPD-Untersuchungen für $\Theta_{Zn} \sim 0.3$ ML (Abb. 7.8). Der senkrechte Verlauf dieser Kurven für die Temperschnitte bis 400 K zeigt, dass sich die Peakposition deutlich ändert, während kaum eine Änderung in der Peakintensität zu verzeichnen ist. Die Zinkmenge bleibt also wie oben erwähnt gleich, es ändert sich aber deutlich die Umgebung der Atome. Dadurch tritt eine Energie-Verschiebung im Zn $2p_{3/2}$ Spektrum auf. Bei höheren Temperaturen knicken die Kurven ab, wobei die Temperatur des Knicks mit steigender Anfangsbdeckung abnimmt (400 K für 1 ML, 550 K für 0.125 ML). Dies ist plausibel, da die Desorption bei geringerer Ausgangsbdeckung erst bei höherer Temperatur einsetzt. Für die Peakposition ist in zwei Fällen ein Fehlerbalken angegeben ($\Theta_{Zn}=0.5$ ML), um einen Anhaltspunkt für die Genauigkeit der Peakposition zu geben. Die Größe des Fehlerbalkens wurde durch die Variation der Startwerte in der Fitroutine und den sich daraus ergebenden Abweichungen in der Peakposition ermittelt. Die XPS-Messungen der Zn-Schichten bis zu einer Monolage zeigen, dass die Peakposition des Zn $2p_{3/2}$ Zustandes abhängig von der Temperatur und nicht von der Zn-Intensität der Probe ist. Bei 100 K liegt ein Nicht-Gleichgewichtszustand vor. Die Peakpositionen des Zn $2p_{3/2}$ Peaks unterscheiden sich praktisch nicht. In diesem Zustand ist das Zink auf der Kupferoberfläche adsorbiert und bildet vermutlich dreidimensionale Inseln. Mit zunehmender Temperatur tritt eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien auf. Diese Verschiebung ist irreversibel (die Probe wurde jeweils im kalten Zustand gemessen). Das Tempern der Probe hat offenbar einen Einfluss auf die Anordnung der Atome auf der Probe. Da im LEED-Bild keine Veränderung zu sehen ist, wird diese Verschiebung als Einbau von Zn in die Oberfläche bzw. als Ausbildung einer ungeordneten Oberflächenlegierung erklärt. Gestützt wird

diese Hypothese von einer DFT-Berechnung von Morikawa et al. [58], der berechnet hat, dass ein in die Kupferoberfläche eingebautes Zinkatom einen um 0.55 eV günstigeren Zustand hat.

7.6 Diffusion von Cu-Atomen in Zinkschichten

Neben der Oberflächendiffusion von Adatomen auf einem Substrat soll in diesem Abschnitt die Diffusion von Atomen (hier: Kupfer) in eine Metallschicht (hier: Zink) untersucht werden. Dazu wurde eine Zinkschicht auf die Cu(111) Oberfläche bei 100 K aufgedampft und auf 300 K getempert. Zu bestimmten Zeitpunkten wurden dann die $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und die $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Zustände spektroskopiert. Die Zinkschicht wurde bei den Experimenten absichtlich etwas dicker gewählt, um die Diffusionsprozesse besser beobachten zu können. Im Gegensatz zur lateralen Diffusion benötigt man hierbei eine höhere Informationstiefe. Aus diesem Grund wurden die XPS-Messungen fast ausnahmslos bei senkrechter Emission ($\vartheta = 0^\circ$) durchgeführt. Um zwischen Signalen aus dem Volumen und der Oberfläche unterscheiden zu können, wurde die 6.4 ML Zinkschicht auch bei 60° gemessen.

7.6.1 Messung der Diffusion mit XPS

Die Cu-Diffusion wurde bei drei verschiedenen dicken Zinkschichten untersucht (6.4, 13.7 und 18.7 ML). Es sollte die Frage geklärt werden, wie stark Cu-Atome in eine Zn-Schicht hinein diffundieren. In den Abbildungen 7.17 und 7.18 sind die XP-Spektren einer 6.4 ML dicken Zinkschicht dargestellt. Das unterste Spektrum zeigt die saubere Kupferoberfläche. Es ist mit dem Faktor 0.25 multipliziert worden, damit der Peak in der Abbildung in etwa die gleiche Höhe wie in den darauffolgenden Spektren besitzt. Für den Fit des Spektrums der unbedeckten Probe wurden zwei Peaks verwendet. Die Peakpositionen sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Ein Peak (932.75 eV) stellt das Volumensignal einschließlich der Oberflächenkomponente dar, der andere Peak (932.83 eV) beschreibt eine zusätzliche Komponente, die auftritt, wenn Zink aufgedampft wurde. Dieser Peak wurde auch für den Fit des Spektrums der unbedeckten Probe

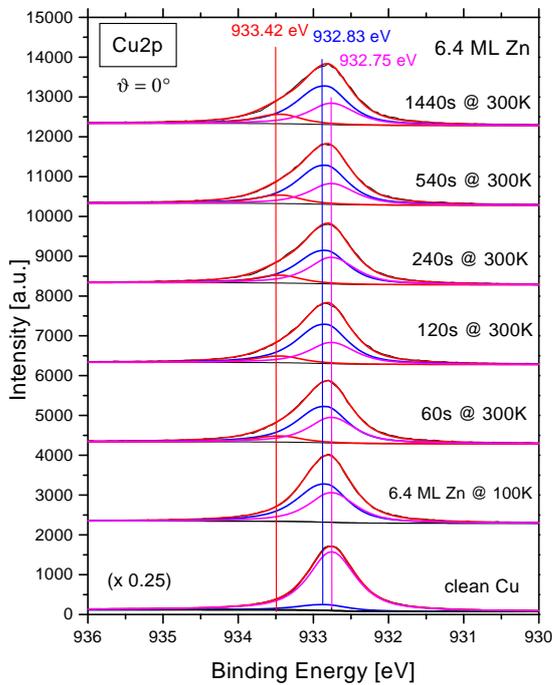


Abbildung 7.17: XP-Spektren im Bereich von Cu 2p nach Tempern einer 6.4 ML dicken Zinkschicht. Emissionswinkel 0° .

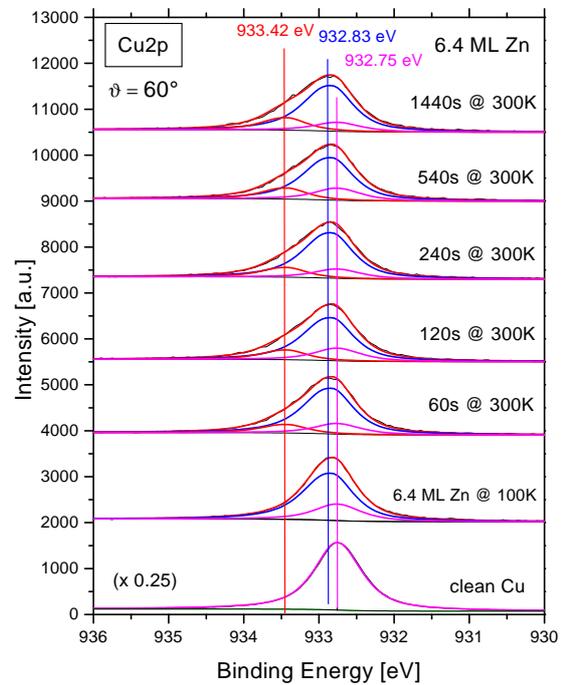


Abbildung 7.18: XP-Spektren wie in Abbildung 7.17, Emissionswinkel 60° .

Tabelle 7.2: Peakposition und Halbwertsbreite (FWHM) der Cu $2p_{3/2}$ -Peaks.

Position [eV]	FWHM[eV]	Bemerkung
932.75	0.73	Volumen
932.83	0.79	Interface
933.42	0.71	Legierung

verwendet, da keine Vorgabe für seine Intensität gemacht wurde. Der Anteil ist aber sehr gering und verbessert den Fit nicht wesentlich. Im Spektrum der reinen Probe mit 60° Emissionswinkel ist dieser Anteil praktisch nicht vorhanden. Beide Peakpositionen und Peakparameter wurden für die Fits der darauffolgenden Temperschritte konstant gelassen. Nach Tempern der Probe beginnt,

je nach Temperzeit, ein weiterer Peak auf der hohen BE Seite herauszuwachsen. Dieser Peak hat eine BE von 933.42 eV, die in den Fits für alle Bedeckungen und Temperzeiten ebenfalls konstant gehalten wurde. Die Messung bei zwei verschiedenen Emissionswinkeln (0° und 60°) zeigt

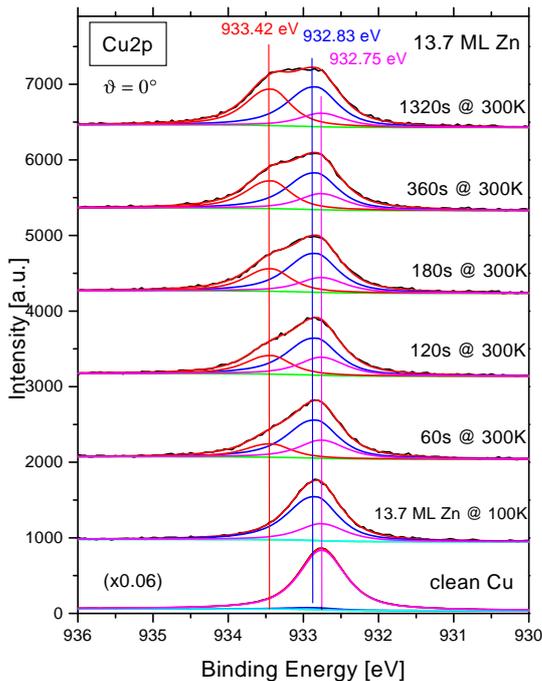


Abbildung 7.19: XP-Spektren im Bereich von Cu 2p nach Tempern einer 13.7 ML dicken Zinkschicht. Emissionswinkel 0° .

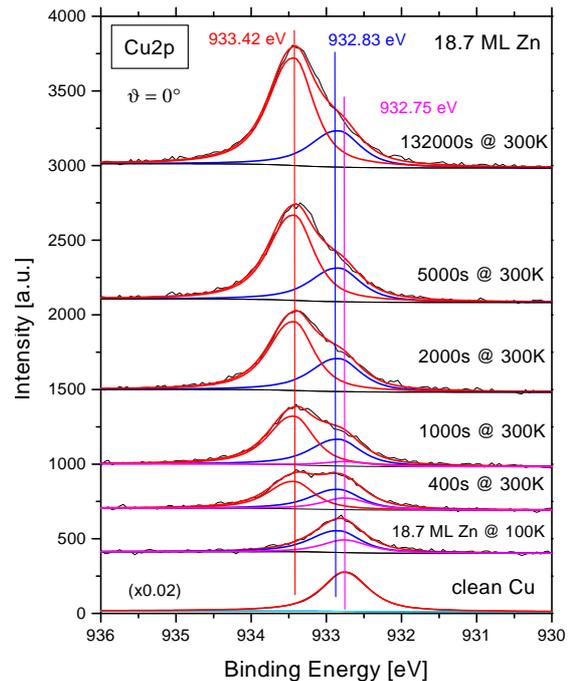


Abbildung 7.20: XP-Spektren im Bereich von Cu 2p nach Tempern einer 18.7 ML dicken Zinkschicht. Emissionswinkel 0° .

folgendes Verhalten: Unter 60° ist der Volumenanteil (932.75 eV) wesentlich kleiner. Es sei hier aber angemerkt, dass die Unsicherheit bei zwei so eng nebeneinander liegenden Peaks (932.83 und 932.75 eV) recht hoch ist und deshalb das Verhältnis der Peaks einen Fehler beinhalten kann. Dennoch sind Zuordnungen, welcher der beiden Peaks Volumen- oder Interfaceanteil darstellt, möglich. Der Peak bei 933.42 eV wird Kupferatomen zugeschrieben, die in einer Zinkmatrix mit hoher Koordination von Zinkatomen umgeben sind. Bei den entsprechenden Spektren für dickere Zinklagen (13.7 oder 18.7 ML) in Abbildung 7.19 und 7.20 tritt dieser Zustand viel deutlicher

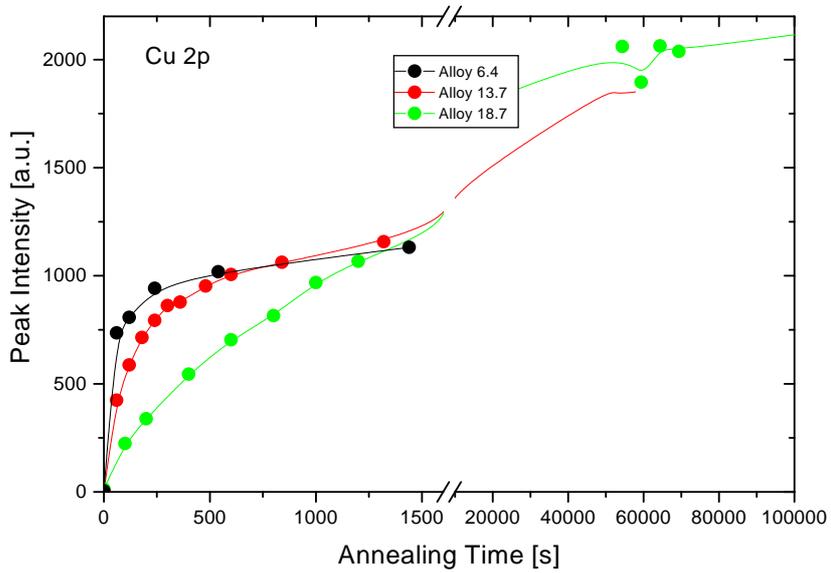


Abbildung 7.21: Darstellung der Peakintensitäten des Legierungspeaks über der Temperzeit.

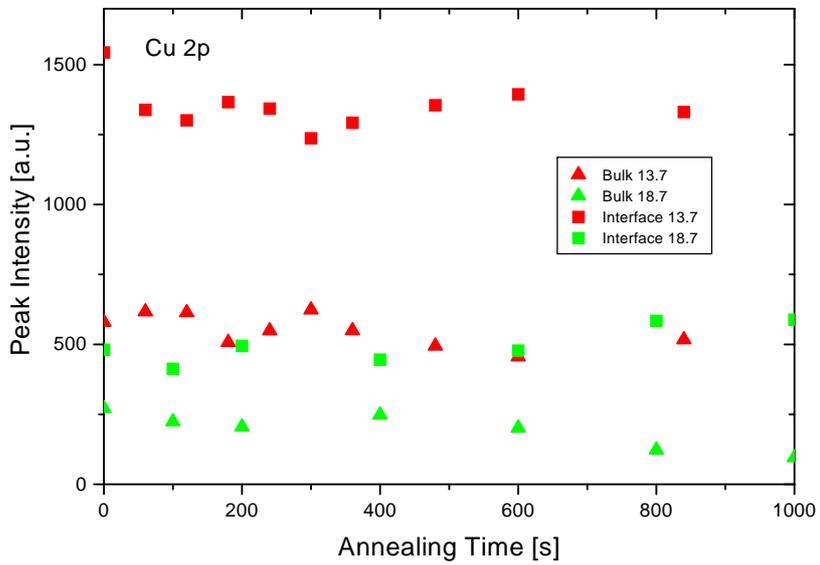


Abbildung 7.22: Darstellung der Peakintensitäten des Volumen- und Interfacesignals über der Temperzeit.

hervor. Der Grund hierfür ist die Dämpfung des Kupfersubstrates durch die dickere Zinkschicht. Die Spektren sind zur besseren Darstellung größer skaliert. In den Abbildung 7.21 und 7.22 sind die Verläufe der Peakintensitäten über der Temperzeit für verschiedene Bedeckungen dargestellt. Die durchgezogene Linie in Abbildung 7.21 stellt jeweils die Intensität des Peaks bei 933.42 eV dar. Es fällt auf, dass unabhängig von der Dicke der Zinkschicht nach ~ 1500 s der gleiche absolute Endwert erreicht wird. Das kann damit erklärt werden, dass die Dämpfung den Beitrag tieferer Lagen bei den dicken Schichten fast vollständig unterdrückt und innerhalb der Informationstiefe der XPS-Messungen nach entsprechend langer Temperzeit jeweils eine ähnliche Zn-Verteilung vorliegt. Für die dicken Schichten wird der Endwert offenbar später erreicht. In Abbildung 7.22 ist die Änderung des Bulk- und Interfacesignals gezeigt. Es ist keine nennenswerte Intensitätsänderung zu sehen, was mit der Annahme übereinstimmt, dass die Änderung der Schichtdicke des Zinks vernachlässigt werden kann.

7.6.2 Berechnung der Konzentration aus den XPS-Intensitäten

In diesem Abschnitt sollen die XPS-Intensitäten der Kupferatome, welche in die Zinkschicht eindiffundiert sind, berechnet werden. Als Ausgangspunkt soll eine Zinkschicht aus N Lagen betrachtet werden. D ist die Gesamtdicke der Schicht und d der Lagenabstand. Für die Intensität

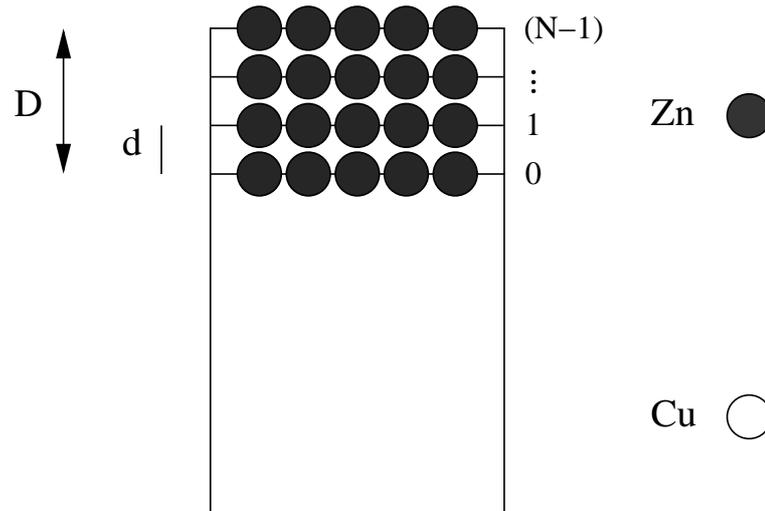


Abbildung 7.23: Diffusion von Cu-Atomen in eine Zinkschicht.

des Zinksignals gilt nach Gleichung (2.9):

$$I_{Zn} = I_0^{Zn} \cdot \sum_{n=0}^{(D/d)-1} e^{-\frac{nd}{\lambda_{Zn}}} \quad (7.1)$$

I_0^{Zn} ist die Intensität einer Zinklage, welche leicht experimentell unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.11) bestimmt werden kann. Analog kann auch die Intensität einer Lage Kupferatome berechnet werden. Für die Intensität des gesamten Kupfersubstrates wird über die einzelnen Schichten summiert. Die obere Grenze für die Summation liegt dann im Unendlichen. Die Zinkschicht dämpft auch das Kupfersignal nach folgendem Zusammenhang:

$$I_{bulk}^{Cu} = e^{-\frac{D}{\lambda_{Zn}}} \cdot \left(I_0^{Cu} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nd_{Cu}}{\lambda_{Cu}}} \right) \quad (7.2)$$

Der Ausdruck innerhalb der Klammer stellt das Signal für die saubere, unbedeckte Oberfläche (I_{clean}^{Cu}) dar. Aus dieser Gleichung lässt sich somit das Verhältnis I_{bulk}/I_{clean} ableiten. Es gilt:

$$e^{-\frac{D}{\lambda_{Zn}}} = \frac{I_{bulk}^{Cu}}{I_{clean}^{Cu}} \quad (7.3)$$

Wenn nun Kupferatome aus dem Substrat in die Zinkschicht eindiffundiert sind, dann ist ein zum Substratsignal (932.75 eV) deutlich verschobenes XPS-Signal sichtbar (933.42 eV). Die Intensität dieses Signals ist abhängig von der Konzentration c der Kupferatome in der Schicht und ändert sich im Verlauf des Experimentes. Um eine Abschätzung zu erhalten, gehen wir hier von einer homogenen Verteilung der Kupferatome aus, d.h. dass c für alle Schichten gleich ist. Eine Ausnahme bildet die oberste Schicht. Sie soll vollständig aus Zinkatomen bestehen. Sollte das nicht der Fall sein, muss unter Umständen dieser Sonderfall getrennt betrachtet werden. Diese Annahmen sind sicherlich nicht realistisch; sie erlauben aber eine grobe Abschätzung der mittleren Cu-Konzentration. Hierbei wird die Zunahme der Dicke der Zn-Schicht durch die eindiffundierenden Cu-Atome vernachlässigt. Dies ist für Cu-Konzentrationen $< 10\%$ eine gerechtfertigte Annahme in Anbetracht der Messfehler bei der Bestimmung der Schichtdicke der Zn-Schicht. Für das Signal der Legierungsatome I_{alloy}^{Cu} setzt man an:

$$I_{alloy}^{Cu} = e^{-\frac{d_{Zn}}{\lambda_{Zn}}} \cdot I_0^{Cu} \cdot \sum_{n=0}^{(D/d_{Zn})-1} c \cdot e^{-\frac{nd_{Zn}}{\lambda_{Zn}}} \quad (7.4)$$

Da die Konzentration unabhängig von der Schichttiefe sein soll, lässt sie sich vor die Summe ziehen. Man verwendet nun folgenden Zusammenhang:

$$\sum_{n=0}^{(D/d)-1} e^{-\frac{nd}{\lambda}} = \frac{1 - e^{-\frac{D}{\lambda}}}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda}}} \quad (7.5)$$

Damit erhält man für die Gleichung 7.4 folgende Vereinfachung:

$$I_{alloy}^{Cu} = c \cdot e^{-\frac{d_{Zn}}{\lambda_{Zn}}} \cdot I_0^{Cu} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{D}{\lambda}}}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda}}} \quad (7.6)$$

Aus dem Ausdruck für die saubere Oberfläche lässt sich mit Gleichung 7.5 ein Zusammenhang zwischen I_0 und I_{clean} herstellen:

$$I_0^{Cu} = I_{clean}^{Cu} \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_{Cu}}{\lambda_{Cu}}}\right) \quad (7.7)$$

Setzt man 7.7 und 7.3 in Gleichung 7.6 ein, so erhält man:

$$I_{alloy}^{Cu} = c \cdot e^{-\frac{d_{Zn}}{\lambda_{Zn}}} \cdot I_{clean}^{Cu} \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_{Cu}}{\lambda_{Cu}}}\right) \frac{1 - \frac{I_{bulk}^{Cu}}{I_{clean}^{Cu}}}{1 - e^{-\frac{d_{Zn}}{\lambda_{Zn}}}} \quad (7.8)$$

Nach der Konzentration aufgelöst:

$$c = \frac{I_{alloy}^{Cu}}{I_{clean}^{Cu} - I_{bulk}^{Cu}} \cdot \frac{e^{\frac{d_{Zn}}{\lambda_{Zn}}} - 1}{\left(1 - e^{-\frac{d_{Cu}}{\lambda_{Cu}}}\right)} \quad (7.9)$$

Nach Gleichung 7.9 kann man die Konzentration c der Kupferatome in der Zinkschicht abschätzen. Dazu nimmt man den Wert für die Legierung für unendliches t , d.h. wenn sich zeitlich nichts mehr an der Intensität ändert. In folgender Tabelle werden die einzelnen Experimente zusammengefasst: Da sich zwischen den einzelnen Experimenten die Intensität der Röntgenstrahlung

Tabelle 7.3: Kupferkonzentration in einer Zinkschicht.

D [ML]	I_{clean} [a.u.]	I_{bulk} [$\times 10^{-3}$ a.u.]	I_{alloy} [$\times 10^{-3}$ a.u.]	c [%]
6.4	1	236.3	33.8	6.2
12.4	1	57.9	56.2	8.3
13.7	1	47.3	36.7	5.4
18.7	1	24.0	63.9	9.1

aufgrund der Erneuerung der Anode änderte, wurden alle Intensitäten auf I_{clean} bezogen. Aus Tabelle 7.3 ergibt sich ein Mittelwert für c von $7.25\% \pm 1.73\%$, damit ist die Zunahme der Zn-Schichtdicke durch die Eindiffusion von Cu im Rahmen des Messfehlers zu vernachlässigen. Diese Betrachtungen zeigen, dass die Cu-Konzentration in der Zn-Schicht jeweils kleiner als 10% aber deutlich größer als 2% ist. Da die maximale Kupferkonzentration in Zink ohne eine strukturelle Veränderung nach dem Phasendiagramm in Abbildung 7.1 2% beträgt, ist davon auszugehen, dass die Zinkschicht verspannt ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den TPD-Spektren für die hohen Bedeckungen (Abb. 7.4) in Abschnitt 7.3.1.

Theoretische Berechnung der XPS-Intensität

Folgender Abschnitt soll den zeitlichen Verlauf des XPS-Experimentes modellieren. Dazu wird die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \cdot \frac{d^2}{dx^2} c = 0 \quad (7.10)$$

numerisch gelöst. Für das Diffusionsmodell setzt man die Randbedingungen an, dass die Konzentration zum Zeitpunkt 0 für $x > 0$ gleich 0 sein soll und die 1. Ableitung an der Grenzfläche zum Vakuum immer gleich 0 sein soll (siehe Abbildung 7.24). Die analytische Lösung für diese

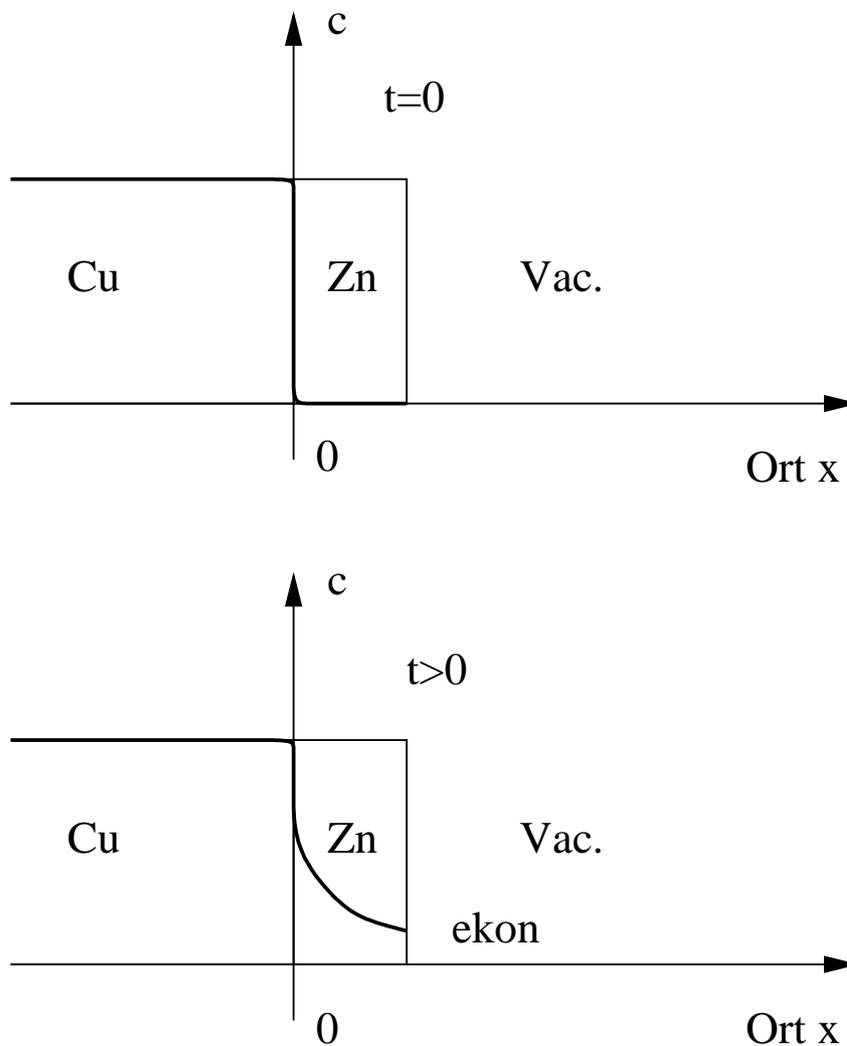


Abbildung 7.24: Zeitliche Entwicklung der Konzentration c der Cu-Atome in der Zinkschicht als Folge des Temperns.

Differentialgleichung unter diesen Randbedingungen existiert zwar [47, 122], besteht aber aus einer unendlichen Reihe, die für grafische Darstellungen nicht verwendet werden kann. Eine andere Lösung stellt folgende Fehlerfunktion dar:

$$\frac{c(x, t) - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2}\sqrt{Dt}\right) \quad (7.11)$$

Diese Lösung beinhaltet die Konzentration an der Oberfläche c_s und die Ausgangskonzentration c_0 im Substrat. Da die Fehlerfunktion nur tabelliert ist, wurde die numerische Lösung der Gleichung 7.10 in Fortran implementiert. Im Folgenden soll nicht der Programmcode an sich, sondern nur die Vorgehensweise erläutert werden.

- Nach einer Initialisierung der Variablen werden die Zeit schrittweise verändert und je Zeitschritt die Änderungen der lokalen Konzentration berechnet.
- Als Ausgangssituation bei $t=0$ betrachtet man folgendes Modell: die Konzentration in jeder Zinkschicht ist Null (siehe Abbildung 7.24).
- Bei der weiteren zeitlichen Entwicklung soll die Cu-Konzentration bei $x = 0$ konstant gleich eins bleiben. Dadurch wird praktisch beliebig viel Kupfer in die Zinkschicht nachgeliefert. Dagegen wird an der Grenze zum Vakuum die maximal mögliche Konzentration durch den Parameter $ekon$ begrenzt (siehe Abb. 7.24). Das soll der Tatsache Rechnung tragen, dass die maximal bestimmte Kupferkonzentration in der Zinkschicht unter 10% liegt.
- Für die Änderung der Konzentration con einer Schicht i von einem Zeitschritt zum nächsten wird der Zu- und Abfluss $dcon$ von Kupferatomen bestimmt:

$$dcon = zeitschritt \cdot D \cdot (con(i-1) + con(i+1) - 2 \cdot con(i)) \quad (7.12)$$

Nachdem alle Schichten dieser Berechnung unterzogen wurden, werden die Konzentrationen der einzelnen Schichten abgeglichen und der Zeitschritt um eins erhöht.

- Anschließend beginnt das Berechnen der Änderung von vorne.

Durch Summation der mit den Konzentrationen gewichteten und um die Dämpfung korrigierten I_0 erhält man für einen bestimmten Zeitpunkt die Gesamtintensität, die der gemessenen entsprechen sollte. Für die Anpassung des Modells an die gemessenen Werte wurde der Simplex Algorithmus verwendet. Da keine Ableitung zur Verfügung steht, bleibt im Wesentlichen nur diese Möglichkeit. Die Parameter sind in Tabelle 7.4 dargestellt.

Tabelle 7.4: Parameter der Simulation.

Parameter	Typ	Bemerkung	Parameterbereich
D	variabel	Diffusionskonstante	$0 < D < 1$
I_0	variabel	Signal einer Schicht: kann aus der Messung bestimmt werden	$0 < I_0$
ekon	variabel	maximale Endkonzentration	$0 < ekon$
const	variabel	Veränderung von ekon mit der Zeit	$0 < const$
Δt	fest	Zeitschritt	
λ	fest	mittlere freie Weglänge der Elektronen	
ab	fest	Abstand der Schichten	

Die fest gewählten Parameter wurden einem Test unterzogen. Z.B. hat die Wahl des Zeitschrittes einen Einfluss auf das Ergebnis. Δt ist somit klein genug zu wählen, so dass keine zu große Abweichung auftritt. Auf der anderen Seite sollte Δt nicht kleiner als nötig gewählt werden, da sonst die Rechenzeit zu lange würde. Der Parameter *const* war für die Modellierung der experimentellen Daten notwendig. Dieser Parameter kann als zweiter, viel langsamerer Diffusionsprozess (wie z.B. Diffusion von Zn ins Cu-Substrat) angesehen werden. In erster Näherung wird nur der erste, lineare Term dieser Entwicklung berücksichtigt, da die Änderung selbst bei sehr langen Zeiten gegenüber der ersten Diffusion (Cu-Atome in Zn-Matrix) nur einen kleinen Effekt zeigt.

Einfluss der Parameter auf die zeitabhängige Intensität

Um ein Gefühl für das Modell und die Abhängigkeit von den verschiedenen Parameter zu bekommen wurden Rechnungen mit veränderten Parametern durchgeführt. Aus dem Vergleich der Ergebnisse kann man erkennen, von welchen Parametern das Modell stark oder weniger stark abhängt. In Abbildung 7.25 sind Simulationen mit jeweils ± 10 Prozent Abweichung eines Parameters dargestellt. Die Legende in Abb. 7.25 ist folgendermaßen zu verstehen: die durchgezogene

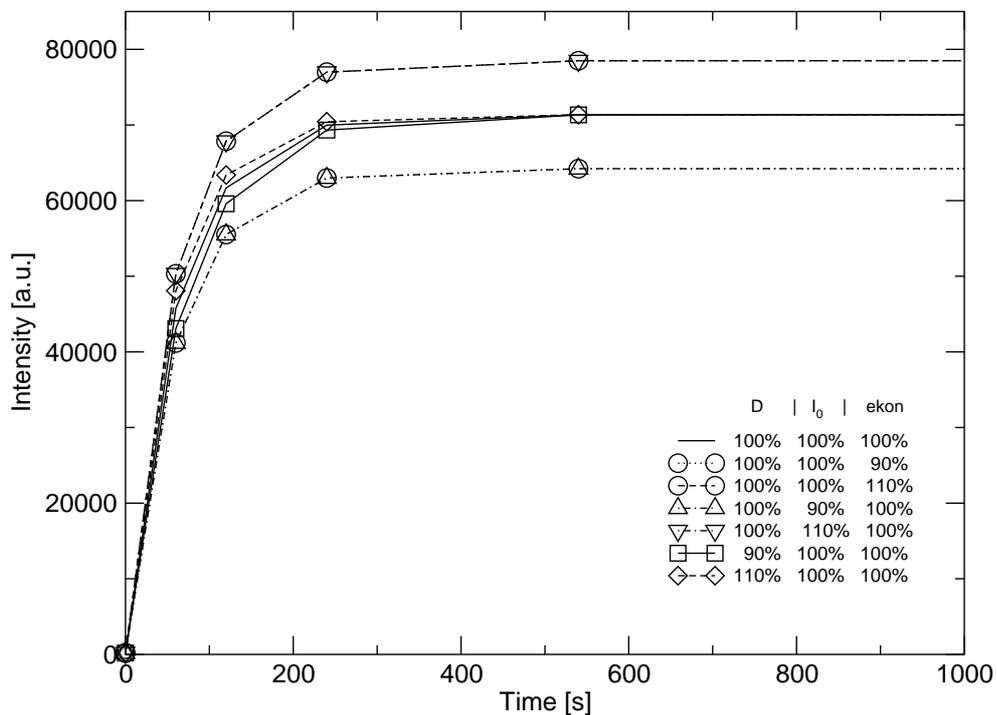


Abbildung 7.25: Darstellung des simulierten Legierungssignals mit 10% Abweichung von einer Referenzsimulation.

ne Kurve ohne Symbole ist die Referenzsimulation. Die anderen Kurven haben jeweils um 10% verringerte oder erhöhte Werte der Diffusionskonstante, I_0 und ekon, wobei die anderen Werte dann wieder auf 100% gesetzt wurden. Hier ist noch anzumerken, dass bei diesem Test die Endkonzentration nicht variiert wurde. An dieser Abbildung kann man sehen, dass die Variation der Diffusionskonstante um 10% eine kleinere Veränderung hervorruft als die Änderung von I_0 oder ekon. Ob ekon oder I_0 um 10% verändert werden macht keinen Unterschied. Die Kurven haben identischen Verlauf. Daraus lässt sich ableiten, dass das System gegenüber einer Veränderung

von D um 10% recht unempfindlich ist. Es stellte sich auch heraus, dass der von den veränderli-

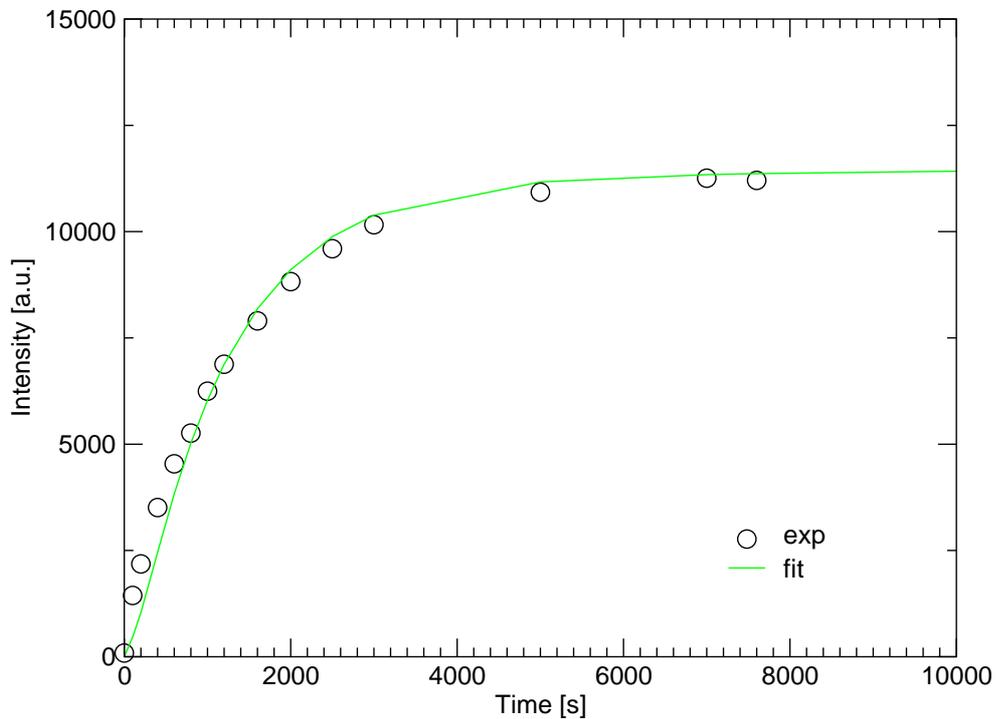


Abbildung 7.26: Anpassung der Simulation an die gemessenen Daten für die Diffusion von Cu-Atomen in eine 18.7 ML dicke Zinkschicht.

chen Parametern aufgespannte Raum viele kleine Nebenminima besitzt. Diese Tatsache musste bei der Suche nach dem globalen Minimum berücksichtigt werden. Deshalb wurden mehrere Startwerte für jeden Parameter vorgegeben und miteinander kombiniert. In Abbildung 7.26 und 7.27 ist die Anpassung der Modellparameter für die Diffusion der Cu-Atome in eine Zn-Schicht exemplarisch gezeigt.

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Anpassung an die experimentellen Daten.

Schichtdicke	I_0	ekon	const	$D[\frac{m^2}{s}]$
6.4	63890	0.0153	29.3×10^{-7}	2.3×10^{-20}
13.7	72476	0.0265	2.3×10^{-7}	0.88×10^{-20}
18.7	57608	0.031	0.64×10^{-7}	1.1×10^{-20}

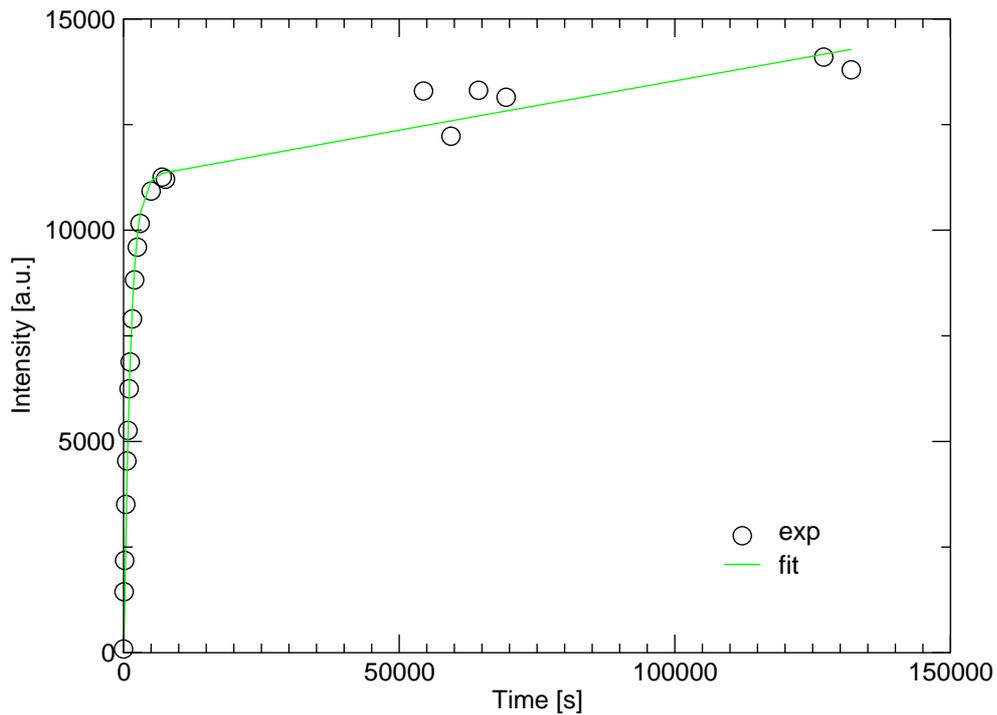


Abbildung 7.27: Gleiche Anpassung der Simulation wie in Abbildung 7.26, für lange Zeiten.

Vergleich zu berechneten Diffusionwerten

Kozeschnik [63] hat die experimentellen Ergebnisse mehrerer Diffusionsmessungen [45, 60–62] mit dem sogenannten CALPHAD [64] Ansatz phänomenologisch beschrieben (siehe Kapitel 4.2.5). Die Messungen wurden an größeren Proben entweder mit radioaktiv markiertem Kupfer oder mit Kernspinrelaxationsexperimenten bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten hat Kozeschnik eine Theorie für die Diffusionskonstante in Abhängigkeit von Temperatur (Arrheniusansatz) und Konzentration der Kupferatome bestimmt. Für einen Vergleich wurde eine Abbildung mit den extrapolierten Werten und unserem Experiment erstellt. Die von uns ermittelten Diffusionskonstanten von Cu in Zn sind nur um etwa eine Größenordnung höher als die nach Kozeschnik extrapolierten Daten. Diese Abweichung ist im Rahmen der Messgenauigkeit tolerierbar. Darüber hinaus wurden die Messungen der Daten von Kozeschnik an viel größeren Proben und bei höheren Temperaturen (900–1300 K) durchgeführt, während unsere Messungen an ultradünnen Zinkschichten (<19 ML) und bei 300 K durchgeführt wurden.

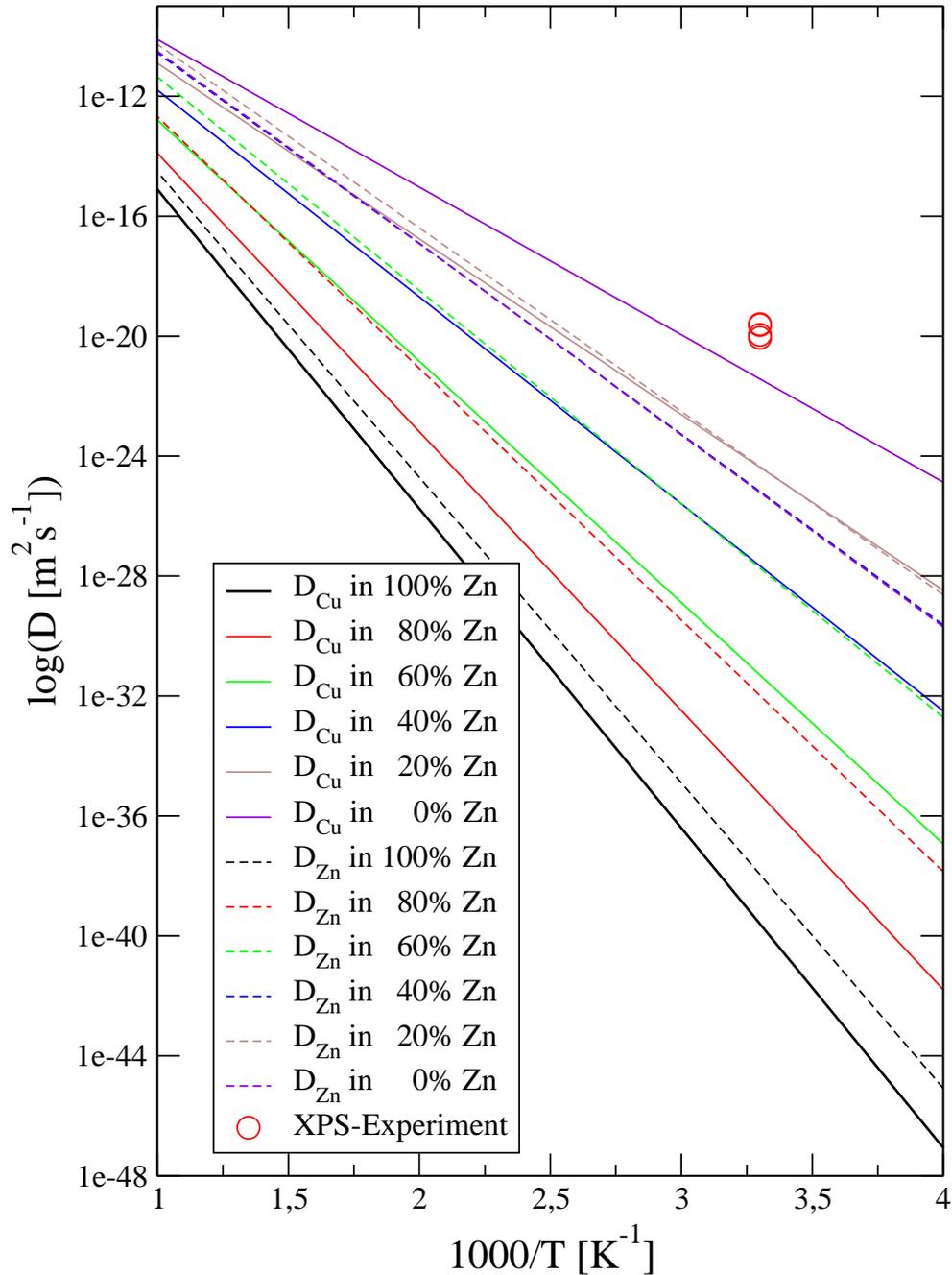


Abbildung 7.28: Vergleich der aus den Simulationen berechneten Diffusionskonstanten (Kreise) mit den extrapolierten Daten von Kozeschnik [63] (durchgezogene und gestrichelte Linien). Die durchgezogenen Linien stellen die Diffusionskonstante für Cu-Atome in Messing dar, die gestrichelten die Diffusionskonstante von Zn-Atomen. Die Prozentzahl gibt den Volumenanteil von Zink an. Zum Vergleich mit unseren Daten wird die oberste durchgezogene Kurve (Cu Diffusion in 100% Zn) herangezogen.

7.7 Zusammenfassung

Für das Verständnis der Katalyse ist die Untersuchung der Morphologie und elektronischen Struktur entscheidend. In diesem Kapitel wurden Zinkschichten auf einem Cu(111)-Einkristall untersucht. Im TPD-Spektrum kann die vollständige Desorption des Zinks von der Oberfläche bis etwa 800 K nachgewiesen werden. Bei Adsorption von CO auf der Oberfläche konnte festgestellt werden, dass CO bei 100 K nur auf den freien Cu-Flächen adsorbiert. Die Desorption von CO von Zn liegt bei 50 K, von Cu im Bereich von 100–220 K. Diese Abhängigkeit stimmt mit der Position des jeweiligen Metalls im Periodensystem überein. Je mehr Elektronen das Element mitbringt, desto schwächer ist die Bindung von CO und entsprechend niedriger die Desorptionstemperatur. Das CO-TPD konnte für die Untersuchung der Morphologie der Zinkschicht verwendet werden. Es zeigte sich eine Änderung in der Form des Spektrums, was auf eine Änderung der Größe der freien Kupferflächen schließen ließ. Mit der Veränderung im CO-TPD geht eine Verschmälerung des Zn 3d-Bandes einher. Diese Verschmälerung wird durch eine Verringerung des Überlapps von Zn-Atomen aufgrund von Legierungsbildung erklärt, was im Einklang mit den Beobachtungen im CO-TPD ist. Im XPS beobachtet man beim Tempern der Probe eine deutliche Verschiebung des Zn $2p_{3/2}$ Peaks mit zunehmender Temper-Temperatur. Die Peakposition des Zn $2p_{3/2}$ Peaks ist im Gleichgewicht eine Funktion der Peakintensität. Auch hier tritt eine Verschiebung im Cu $2p_{3/2}$ auf, was ebenfalls auf die Bildung einer Oberflächenlegierung schließen lässt. Zur Untersuchung der Stabilität einer Zinkschicht wurde die Diffusion von Cu-Atomen bei Raumtemperatur untersucht. Im XPS beobachtet man einen deutlich verschobenen Zustand, der als Cu-Atom in einer Zinkmatrix interpretiert wird. Die zeitliche Entwicklung dieses Peaks wurde anhand eines einfachen Diffusionsmodells simuliert und daraus eine Abschätzung der Diffusionskonstanten für Cu-Atome in einer Zinkschicht gegeben. Die so bestimmte Diffusionskonstante ist in Übereinstimmung mit den in der Literatur vorhandenen Daten, wenn man diese Daten auf Raumtemperatur extrapoliert.

Untersuchungen der Cu(110)–Oberfläche

Kupfer spielt eine wichtige Rolle in der Synthese und Katalyse von Methanol. Die (110)–Oberfläche zeichnet sich dabei durch eine besonders hohe Reaktivität aus.

8.1 Beschreibung der Cu(110)-Oberfläche

Die (110)-Oberfläche eines fcc (face-centered-cubic) Kristalls ist eine offene, relativ stark korrigierte Oberfläche. Sie besteht aus Atomreihen mit dazwischenliegenden Gräben.

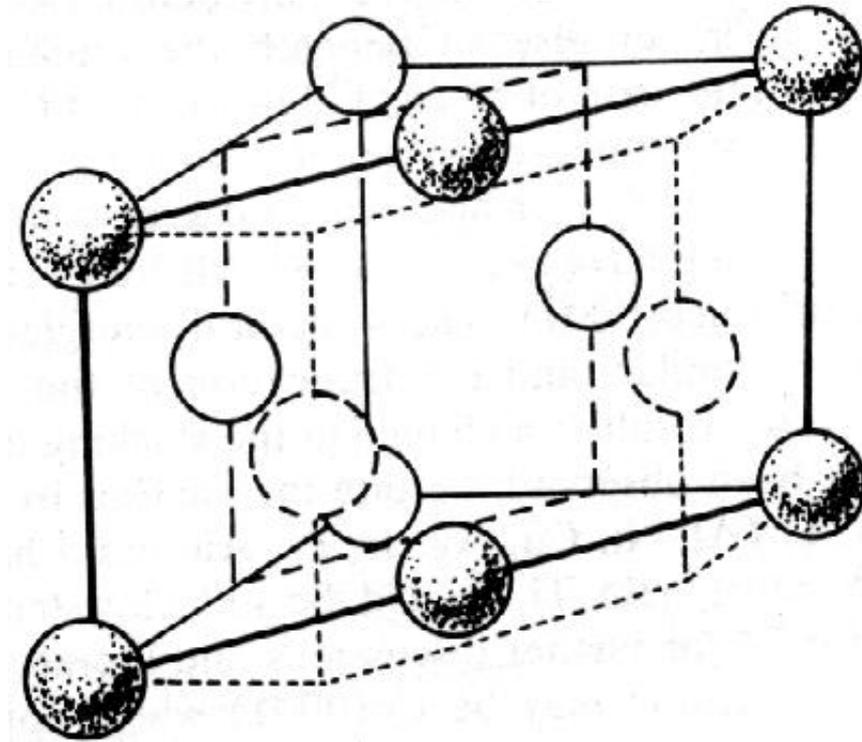


Abbildung 8.1: (110)-Oberfläche eines fcc-Kristalls [123].

Abbildung 8.1 zeigt einen Teil der fcc-Struktur mit den dunkel gekennzeichneten Oberflächenatomen [123]. Die Oberfläche erinnert an eine "Spargelgrabenstruktur". Im LEED erwartet man eine rechteckige Grundstruktur, wobei beide reziproken Gittervektoren gleich lang sind ($\sqrt{2}$).

Adsorption von Sauerstoff auf Cu(110) bei Raumtemperatur führt zu einer sogenannten added-row Rekonstruktion, wie sie von Coulman et al. [124] und Jensen et al. [125] beschrieben wurde. Es bilden sich Atomreihen aus abwechselnd Kupfer- und Sauerstoffatomen wie in Abb. 8.2 gezeigt. Die Cu-O Inseln sind länglich und verlaufen entlang der [001]-Richtung. Auch das Wachstum der Inseln findet ausschließlich in dieser Richtung statt [124, 126]. Die added-row

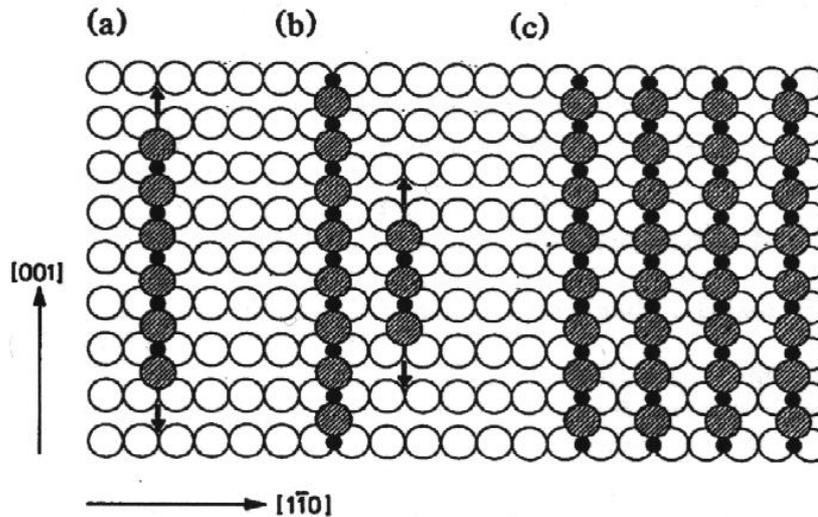


Abbildung 8.2: Atomistisches Modell der verschiedenen Zustände der (2×1) O Rekonstruktion. (a) Einzelne Cu–O Reihe entlang der $[001]$ Richtung; die Pfeile deuten die bevorzugte Wachstumsrichtung an. (b) Wachstum einer Insel in Richtung der $[1\bar{1}0]$; Entstehung in der Nachbarschaft einer added–row. (c) Zweidimensionale Insel einer (2×1) O added–row Phase. Gefüllte Kreise: Sauerstoffatome; graue Kreise: added–row Kupferatome über den Substratomen (offene Kreise). Nach Coulman et al. [124].

Rekonstruktion von Cu(110), Ag(110) und Ni(110) wurde bezüglich ihrer elektronischen Struktur von Courths et al. mit ARUPS untersucht [127].

8.2 Probenhalter, Beamline und Apparatur

Die folgenden Messungen wurden an einer Scienta-Apparatur der Arbeitsgruppen Umbach, Freund und Fink in Berlin durchgeführt. Da keine Referenzproben zur Verfügung standen wurde bei allen Messreihen die Fermikante mitgemessen. Dadurch kann man die Energieposition der Peaks genau festlegen. Im Wesentlichen ist man hier nur durch die Zählrate an der Fermikante limitiert; ist das Signal zu verrauscht, dann ist auch die Position der Fermikante schlecht zu bestimmen und die Unsicherheit bei der Peakposition ist größer. Der Nachteil besteht in der langen Messzeit für die Fermikante.

Der Vorteil bei Messungen am Synchrotron besteht in der Variation der Anregungsenergie. Da der Wirkungsquerschnitt mit steigender Photonenenergie abnimmt, werden die Messungen bei

möglichst kleiner Anregungsenergie durchgeführt. Wegen der resultierenden geringen kinetischen Energie (30–100 eV) ist die Ausdringtiefe der Elektronen minimal, wodurch das Verfahren maximal oberflächenempfindlich ist. Gleichzeitig ergibt sich aber ein Problem für die Quantifizierung der adsorbierten Spezies, da wegen der niedrigen kinetischen Energie der emittierten Elektronen Beugungseffekte auftreten können, die die Quantifizierung erschweren. Zum Zeitpunkt der Messung betrug die verfügbare Anregungsenergie 120–1600 eV, das Licht war linear polarisiert. Die Apparatur ist mit einem Scienta SES–200 Hemisphärenanalysator ausgestattet. Die gesamte Apparatur hat eine wesentlich bessere Auflösung (\approx 110–140 meV) als eine vergleichbare Apparatur mit monochromatisierter Röntgenröhre (300–400 meV). Deshalb spricht man zur Differenzierung hier von höchst aufgelöstem XPS oder engl. **high-resolution-XPS, HRXPS**. Zur Probenpräparation und weiteren Charakterisierung stehen ein Nadeldoser, ein LEED-System (Omicron) und ein Massenspektrometer (Balzers) zur Verfügung. Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur ist in der Doktorarbeit von R. Wichtendahl [128] zu finden. An den Kryostaten des vertikal eingebauten Manipulators wurde ein einfacher eigener Probenhalter angeschraubt, der in der Lage ist, die Proben aus der Scienta-Apparatur in Erlangen aufzunehmen. Der Aufbau erlaubte die Kühlung der Probe bis zu etwa 95 K und Heizen mittels Strahlungsheizung eines Wolframfilaments von hinten bis etwa 400 K. Durch Elektronenstoßheizen (Probe auf 100–900 V) konnte eine Temperatur bis zu 950 K erreicht werden. Die Temperatur wurde mit einem K-Typ Thermoelement gemessen, das an ein Tantalblech angepunktet war, welches den Kristall hielt. Die meisten Messungen wurden bei 95 K mit voll eingekühltem Manipulator durchgeführt. Die verwendeten Adsorbate, Methanol (CD₃OD, Aldrich, Reinheit > 99.9%) und Wasser (D₂O, Aldrich, Reinheit > 99.9%), wurden in ein Glasprobengefäß eingefüllt und durch mehrere Einfrier-Auftau-Zyklen gereinigt. Der Sauerstoff (Druckdose, Messer-Griesheim) hatte eine Reinheit von 99.998%.

8.3 Wasser / Cu(110)

Die Adsorption von Wasser auf Metalloberflächen stellt ein Gebiet fundamentalen Interesses dar, da dieser Vorgang den ersten Schritt bei Korrosion oder wichtige Aspekte der Elektrochemie darstellt. Die Ergebnisse der letzten Jahrzehnte sind in zwei ausführlichen Review–Artikeln von P. A. Thiel und T. E. Madey bzw. M. Henderson veröffentlicht worden [129, 130]. Bei der Adsorption von Wasser ist besonders die Fragestellung, ob Dissoziation zu Hydroxyl und Sauerstoff auftritt, wichtig. Manche Autoren haben bei tiefen Temperaturen (100 K) keine Dissoziation auf der Cu(110) Oberfläche gefunden [131–136]. Die meisten Autoren berichten über Dissoziation erst nach Heizen der Probe über 140 K [131, 132, 135]. Im Gegensatz dazu finden Bange et al. jedoch gar keine Dissoziation, sondern nur molekulare Desorption [134]. Feibelman hat kürzlich eine theoretische Untersuchung zu H₂O auf Ru(0001) veröffentlicht [137]. Hierbei dissoziiert die Hälfte des Wassers zu Hydroxyl und dient zur Stabilisierung der Wasserschicht auf der Oberfläche. Die berechnete Struktur ist in Einklang mit LEED–IV Daten, aus denen ein Strukturmodell von Wasser auf Ru(0001) gewonnen wurde [138]. Das Wasser bildet hierbei eine $c(2 \times 2)$ Struktur. Dieser Vorschlag zur Dissoziation von Wasser hat die Frage aufgeworfen, ob eine solche Stabilisierung durch Hydroxyl auch bei der Cu(110) Oberfläche stattfindet. Die hochaufgelöste Photoelektronenspektroskopie ist eine gute Methode, um diese Frage zu untersuchen, da die beiden Spezies Hydroxyl und Wasser sich um etwa 2 eV in der Bindungsenergie unterscheiden.

8.3.1 Uptake–Experiment und Kalibrierung der Menge

Die Durchführung der Messungen am Synchrotron hat den Vorteil, dass die Spektren in relativ kurzer Zeit mit guter Auflösung (140 meV) gemessen werden können. Bei 100 K Probentemperatur wurde schrittweise jeweils für 10 s Wasser bei einem Kammerdruck von 2.5×10^{-9} mbar auf die unbelegte Probe dosiert (10–100 s). Danach wurde die Dosierzeit auf 20 s bzw. 50 und 100 s verlängert (140–200 s, 250, 300 und 400 s). In den Abbildungen 8.3 (a) und (b) sind die entsprechenden Uptake–Spektren von Wasser (D₂O) auf der sauberen Cu(110) Probe gezeigt.

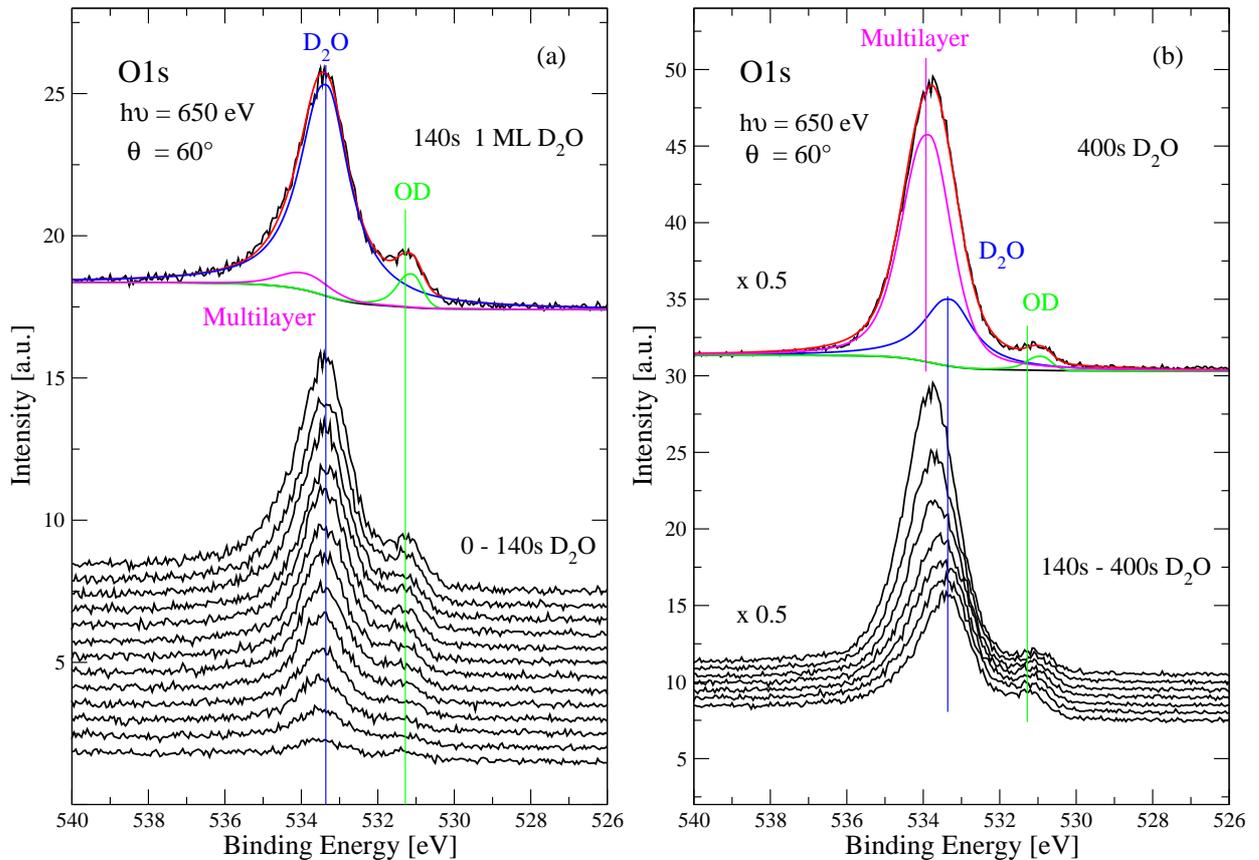


Abbildung 8.3: Uptake-Experiment von Wasser auf Cu(110). Emissionswinkel 60° relativ zur Oberflächennormalen. (a) Bereich bis eine Monolage (b) Bereich oberhalb einer Monolage. ($h\nu = 650$ eV, Emissionswinkel $\vartheta = 60^\circ$).

Die Kalibrierung der Monolage wurde durch Entfaltung der Spektren mit drei Peaks vorgenommen, die D_2O in der Mono- und Multilage sowie OD zugeordnet werden. Die Peakpositionen sind in Tabelle 8.1 wiedergegeben. Dabei wurden die Peakpositionen des Monolagenpeaks D_2O

Tabelle 8.1: Peakpositionen der O 1s Signale.

Zustand	Bindungsenergie [eV]	FWHM [eV]
D_2O Monolage	533.36	1.48
D_2O Multilage (bei 2.85 ML)	533.93	1.13
OD	531.28	1.25

und OD anhand der Spektren mit kleiner Bedeckung bestimmt und die Positionen und Halb-

wertsbreiten bei den Fits für die höheren Bedeckungen gleich gelassen. Lediglich die Position des OD Peaks wurde bei den Bedeckungen über 0.8 ML etwas variiert, da die Ausbildung der Multilagen eine Verschiebung zu niedrigerer BE hervorruft. Der Multilagenpeak musste knapp unterhalb einer Monolage eingeführt werden, um die weiteren Spektren beschreiben zu können. Die Peakpositionen stimmen mit den Literaturwerten überein [75]. Die Peakflächen der entfaltenen Spektren sind in den Abbildungen 8.4 und 8.5 dargestellt. Da die Synchrotronstrahlung größere

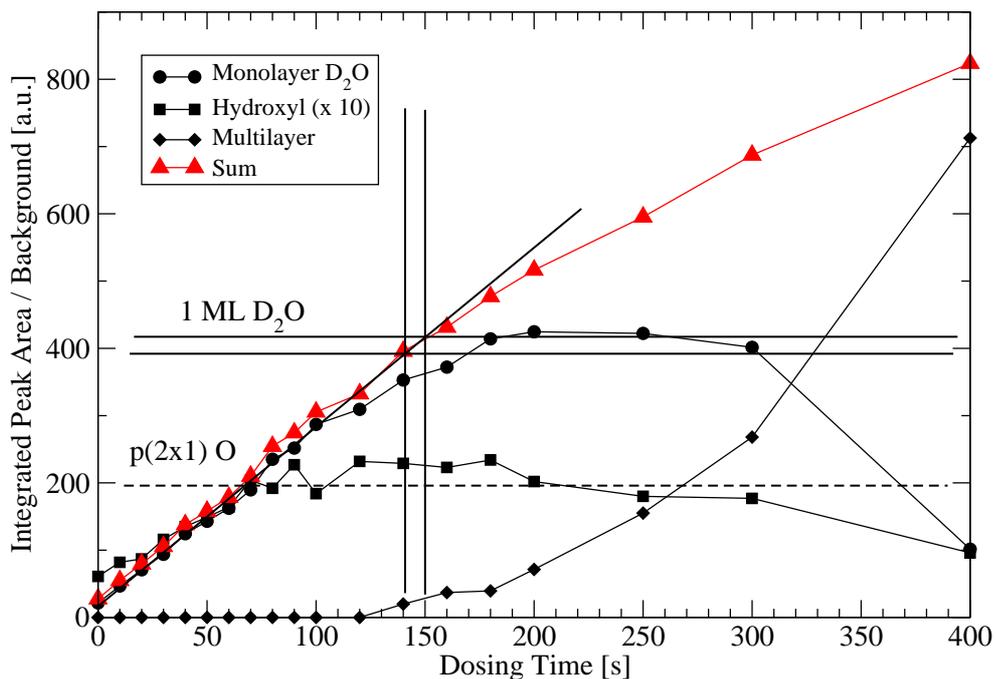


Abbildung 8.4: Peakfläche in Abhängigkeit der Wasserdosierung aus Abbildung 8.3, normiert auf Untergrund. Erklärung für die Bestimmung der Monolage Wasser siehe Text.

Intensitätsschwankungen als eine Laborquelle zeigt, ist es notwendig, die Variation im Photonenfluß zu korrigieren. An der verwendeten Beamline ist es jedoch aus technischen Gründen nicht möglich, den Photonenfluß am Ausgang der Beamline zu messen. Deshalb kann nur der Ringstrom mitprotokolliert werden. Die Spektren können auf den Ringstrom normiert werden. Bei dieser Normierung wird durch eine Änderung der Strahlage der sich ändernde Photonenfluß auf der Probe nicht berücksichtigt. Eine andere Möglichkeit stellt die Normierung auf den Untergrund der niedrigen Bindungsenergieseite dar. Bei dieser Methode werden Schwankungen der Beamline bzw. Strahlage mit berücksichtigt. Diese Normierung hat aber den Nachteil, dass sich

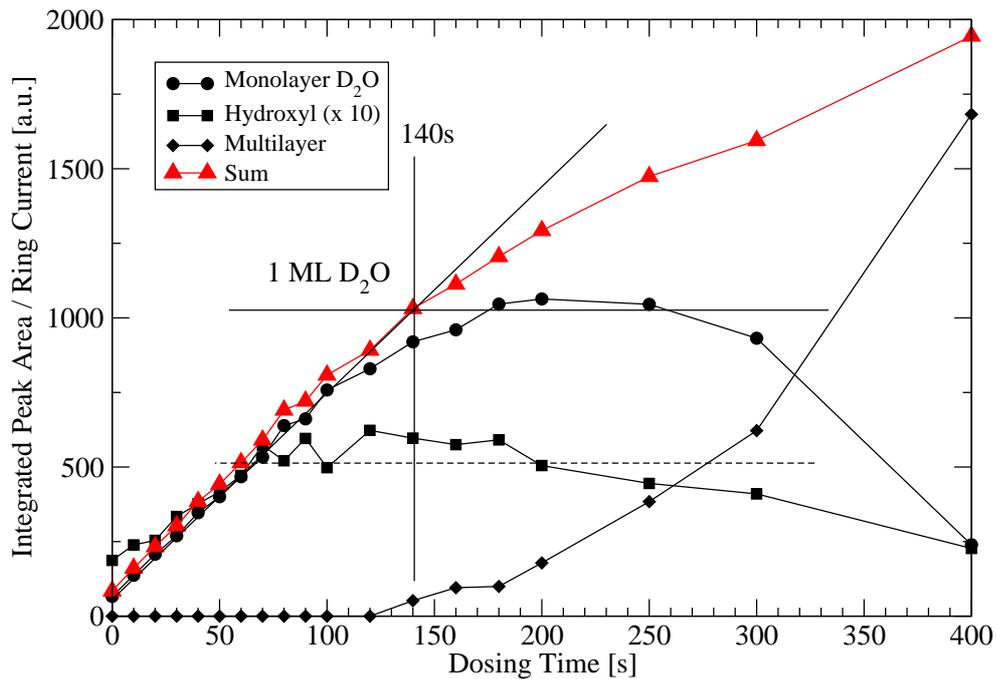


Abbildung 8.5: Peakfläche in Abhängigkeit von der Wasserdosierung aus Abbildung 8.3, normiert auf Strahlstrom. Erklärung für die Bestimmung der Monolage Wasser siehe Text.

der Untergrund durch Adsorption eines Adsorbates ändern kann. Dieser Effekt ist umso stärker, je mehr Linien des Substrates auf der niederenergetischen Seite des Spektrums liegen.

In den Abbildungen 8.4 und 8.5 sind beide Normierungen für das Uptake-Experiment dargestellt. In beiden Abbildungen ist ein weitgehend linearer Anstieg für kleine Dosierzeiten zu sehen. Die Kurve der Gesamtintensität knickt bei etwa 120 s nach unten ab. An der selben Stelle beginnt die Monolage zu sättigen und geht für höhere Dosierzeiten in der Intensität zurück. Das liegt an der Dämpfung durch die darüberliegenden Schichten (Multilagen). In die Abbildungen wurde die Intensität einer gesättigten $p(2 \times 1)$ Sauerstoff Rekonstruktion als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Sauerstoffschicht hat eine Bedeckung von 0.5 ML, während Wasser eine $c(2 \times 2)$ Überstruktur bildet, die eine Bedeckung von 1 ML hat. Die Festlegung der Dosierzeit für eine Monolage wurde durch den Schnittpunkt des verlängerten linearen Anstiegs mit der verlängerten Sättigung bestimmt. Dabei ist insbesondere die Sättigung der Monolage mit einer stärkeren Variation und somit mit einem größeren Fehler behaftet. Bei Abbildung 8.4 sind zwei Parallelen zur x-Achse gezeigt. Eine entspricht der doppelten Intensität der $p(2 \times 1)$ Rekonstruktion. Der

Schnittpunkt mit dem Anstieg ergibt eine Zeit von 140 s, die zweite Gerade spiegelt die Sättigung des Monolagenpeaks wieder. Diese Parallele ergibt im Schnittpunkt eine Dosierzeit von 150 s. Bei der Normierung auf Strahlstrom fallen diese beiden Geraden genau zusammen, weshalb nur eine eingezeichnet ist. Die Dosierzeit für eine Monolage wird damit zu $140 \text{ s} \pm 10 \text{ s}$ bei einem Kammerdruck von $2.5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ bestimmt.

Diskussion der Uptake–Spektren

Die Uptake–Spektren zeigen, dass schon bei kleinen Bedeckungen ein Teil des Wassers zu Hydroxyl dissoziiert. Abbildung 8.6 zeigt den Verlauf der Intensitäten des Hydroxyls und des Monolagenpeaks in Abhängigkeit des Wasserdosierung. Zusätzlich ist das Verhältnis Hydroxyl zur Gesamtmenge Wasser dargestellt. Das erste Spektrum zeigt schon eine geringe Menge adsorbier-ten Wassers, das aus dem Restgas während des Abkühlens auf der Probe adsorbiert ist. Schon hier zeigt sich eine Dissoziation auf der Probe zu 28% Hydroxyl. Mit zunehmender Dosierzeit steigen beide Anteile (Hydroxyl und Wasser Monolage) näherungsweise linear an. Die Kurve für OD beginnt früher zu sättigen (70 s), während die Kurve für Wasser erst bei 140 s zu sättigen beginnt. Dieser Sachverhalt lässt sich dadurch erklären, dass die Dissoziation von Wasser zu Hydroxyl und Sauerstoff auf der Oberfläche freien Platz benötigt und ein Site-Blocking-Effect ab etwa 70 s die weitere Dissoziation verhindert. Das Verhältnis OD / D₂O nimmt bei kleiner Bedeckung rapide ab auf etwa 12% Anteil und läuft dann etwas flacher aus. Bei einer Monolage Wasser beträgt der Dissoziationsgrad etwa 6%.

8.3.2 Tempern der Wasserschicht

Nach der Adsorption von Wasser für 400 s wurde die Schicht auf verschiedene Temperaturen getempert. Abbildung 8.7 zeigt die Spektren nach Tempern der Wasserschicht, die durch das Uptake–Experiment präpariert wurde. Zur Orientierung sind die Peakpositionen aus dem Uptake–Experiment eingezeichnet. Nach Tempern auf 195 K ist die Multilage vollständig und die Monolage teilweise desorbiert. Das Verhältnis OD zu D₂O ist auf 28% gestiegen. Das ist

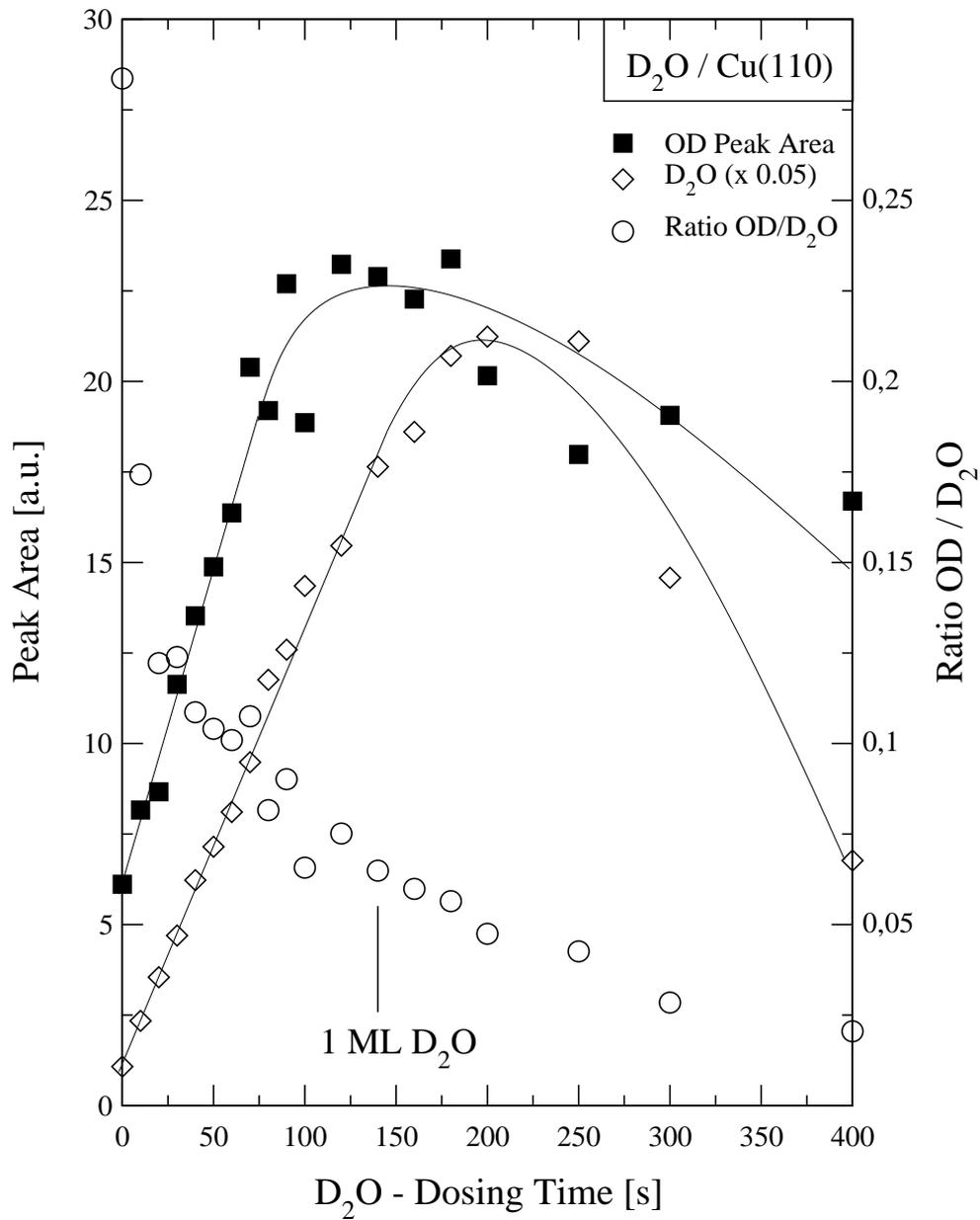


Abbildung 8.6: Intensitätsverlauf und Verhältnis Hydroxyl / Wasser des Uptake-Experimentes von Abb. 8.3.

derselbe Wert wie zu Beginn des Uptake Experimentes bei kleiner Bedeckung. Dies belegt, dass die Dissoziation



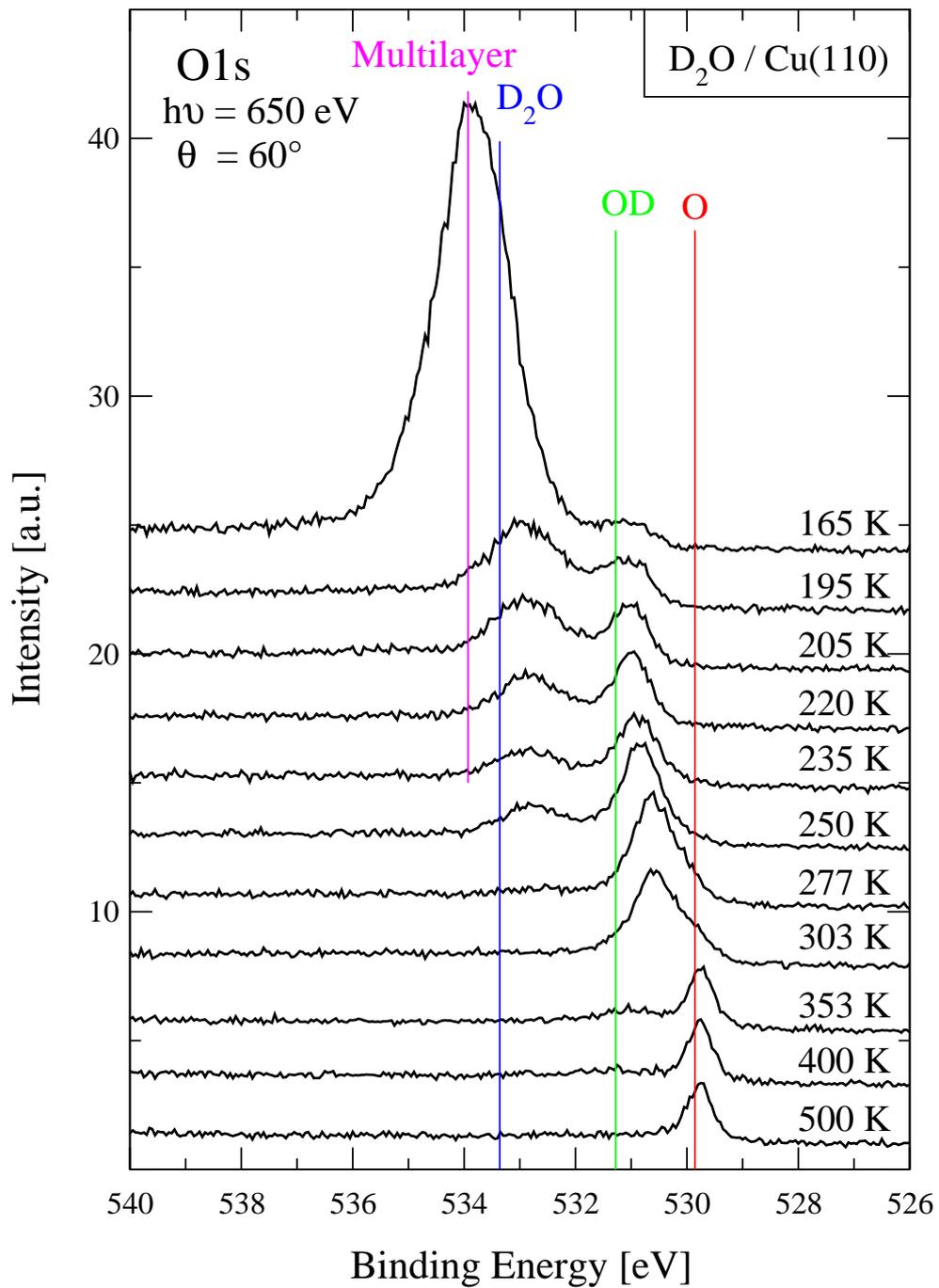


Abbildung 8.7: Tempern der wasserbedeckten Probe (2.9 ML) auf verschiedene Temperaturen. Die senkrechten Linien repräsentieren die Peakpositionen, die im Uptake-Experiment festgelegt wurden.

neben freier Fläche auch thermische Aktivierung benötigt. Der D_2O Peak ist zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Diese Tatsache zusammen mit dem erhöhten OD / D_2O Verhältnis

kann als Anzeichen für eine Bildung von $OD(D_2O)_n$ Cluster angesehen werden, die von Polak et al. für Cu(110) beschrieben wurde [139]. Weiteres Tempern der Probe führt zu einer Zunahme des OD–Peaks auf Kosten des D_2O –Peaks. Dabei bleibt bis 250 K die Peakposition des D_2O Peaks konstant und bis 235 K die des OD–Peaks. Nach Tempern auf 220 K haben beide Peaks die gleiche Fläche und sind am schmalsten. Die Gesamtfläche beläuft sich auf etwa 0.32 ML Sauerstoff. Diese Schicht könnte mit der von Feibelman vorgeschlagenen Struktur identisch sein. Im LEED konnte ein $c(2 \times 2)$ Muster mit Streifen in Richtung der [001]–Richtung beobachtet werden, welches als eindimensionale Periodizität entlang der dicht gepackten Reihen verstanden werden kann. Nach Tempern über 235 K wird eine Verschiebung des OD–Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien beobachtet. Diese Verschiebung geht Hand in Hand mit dem Intensitätsverlust des D_2O Signals. Beim Verschwinden des D_2O Peaks bei 277 K liegt die Bindungsenergie des OD Peaks bei 530.7 eV, während ein neuer Zustand bei 529.8 eV entsteht. Dieser Zustand wird der Entstehung einer Struktur bestehend aus atomaren Sauerstoff (O_{rec}) zugesprochen (siehe Abbildung 8.2). Die Verschiebung des OD Peaks kann durch das Verschwinden der OD– OD_2 Wasserstoffbrückenbindung hervorgerufen werden. Dieser Mechanismus wurde von mehreren Autoren vorgeschlagen [130, 137, 139]. Eine andere Möglichkeit besteht in der Dissoziation des Wassers zu D^{ads} und O_{unrec} , wobei letztere Spezies auf einem ungünstigeren Adsorptionsplatz als in der $p(2 \times 1)$ Struktur sitzt. Letztendlich führt weiteres Tempern der Probe bis 500 K zur Entstehung einer $p(2 \times 1)$ Rekonstruktion (O_{rec}), die etwa 8% der Oberfläche bedeckt (0.08 ML). Ein Vergleich mit der Peakfläche nach Tempern auf 277 K, welche 0.26 ML entspricht, zeigt, dass der Reaktionsweg der Dissoziation von OD in O_{rec} nur die Minderheit darstellt (30%) und die Mehrheit des OD^{ads} oder O_{unrec} durch Rekombination mit D als D_2O desorbiert (70%). Dieser Reaktionsschritt führt zu einer Reduzierung der Sauerstoffintensität. Als mögliche Reaktionspfade kommen in Frage:





Die Tatsache, dass die O–Bedeckung zwischen 280 und 500 K von 0.26 auf 0.08 ML abnimmt, d.h. dass mehr als die Hälfte des Sauerstoffs desorbiert, zeigt, dass weder 8.2 bzw. 8.3 alleine stattfinden (Reduktion auf 0.13 ML) noch dass 8.4 und 8.5 alleine stattfinden (Reduktion auf 0.0 ML), sondern dass mehrere dieser Prozesse parallel ablaufen.

8.3.3 Wasser / O / Cu(110)

Die Vorbelegung der Cu(110)–Oberfläche mit Sauerstoff kann ihre Reaktivität gegenüber Wasser steigern. Bange et al. haben den Dissoziationsanteil von Wasser bei unterschiedlichen Sauerstoffvorbelegungen mittels TPD–Messungen bestimmt [134]. Die maximale Hydroxylausbeute liegt bei 1/8 ML Sauerstoff. Das Hydroxyl desorbiert im Temperaturbereich von 280–310 K als Wasser. Vor der Desorption findet die sogenannte Disproportionierungsreaktion statt:



Diese Reaktion hinterlässt atomaren Sauerstoff auf der Oberfläche, der sich in der $p(2 \times 1)$ Rekonstruktion anordnet.

Die Sauerstoffvorbelegungen in der vorliegenden Arbeit wurden durch Dosieren von Sauerstoff bei 100 K präpariert. Diese Adsorptionstemperatur ist zu tief für die Ausbildung der $p(2 \times 1)$ Struktur, weshalb im LEED keine Überstruktur beobachtet wurde. Das anschließend aufgenommene XP–Spektrum zeigt zwei breite Peaks bei 530.8 und 529.3 eV. Die beiden Zustände wurden schon von Kulkarni et al. auf der Ni(110) Oberfläche beobachtet [140] und als $O^{\delta-}$ bzw. $O^{\delta 2-}$ bezeichnet. Anschließend wurde die Schicht auf 400 K getempert. Dadurch bildet sich die $p(2 \times 1)$ Struktur und das O 1s XP–Spektrum zeigt einen sehr scharfen Peak bei 529.8 eV; gleichzeitig wurde ein scharfes LEED–Bild der (2×1) Struktur beobachtet. Die Bedeckung wurde aus der integrierten Peakfläche ermittelt und mit der gesättigten $p(2 \times 1)$ Struktur verglichen. Es ergab sich daraus eine Bedeckung von 0.33 ML Sauerstoff auf Cu(110), d.h. etwas mehr als die halbe Oberfläche ist mit Sauerstoff (2×1) –Inseln bedeckt. Die getemperte Sauerstoffschicht ist in

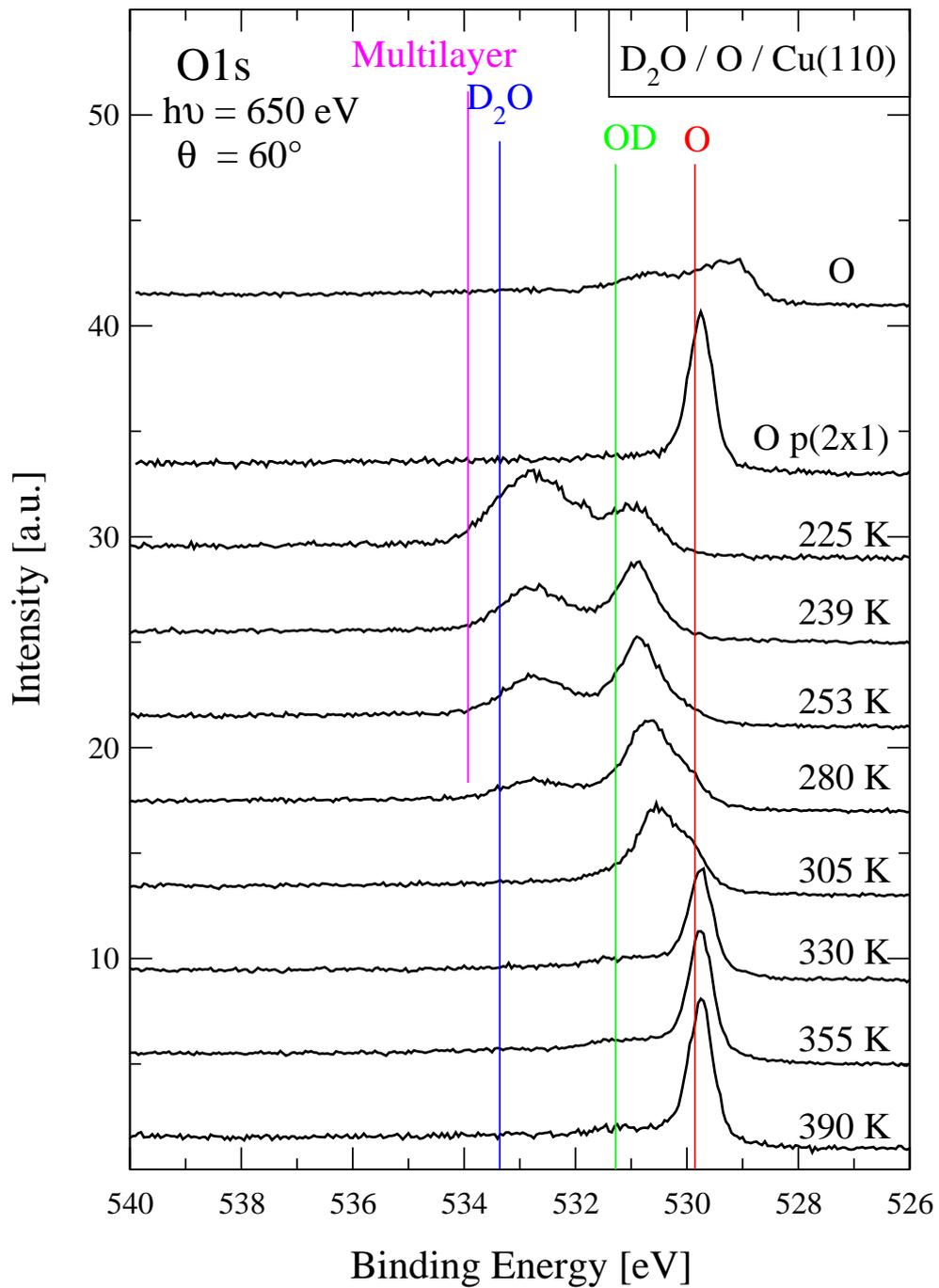


Abbildung 8.8: *Tempern der mit Sauerstoff vorbelegten Probe nach Adsorption von Wasser auf verschiedene Temperaturen.*

Abbildung 8.8 als zweites Spektrum von oben wiedergegeben. Das darunterliegende Spektrum wurde nach Adsorption von Wasser für 240 s bei einem Kammerdruck von 2×10^{-8} mbar und

anschließendem Tempern auf 225 K aufgenommen. Es zeigt sich, dass der Zustand des atomaren Sauerstoffs bei 529.8 eV völlig verschwunden ist. Das Spektrum sieht dem Spektrum der sauberen, Wasser bedeckten Oberfläche sehr ähnlich, insbesondere jenem nach Tempern auf 195 K in Abbildung 8.7. Es zeigt zwei Zustände: OD (531.0 eV) und D₂O (532.9 eV). Auch bei diesem Experiment nimmt der D₂O–Peak beim Tempern der Probe ab, während der OD–Peak bis 280 K an Intensität zunimmt und sich zu niedrigeren Bindungsenergien (530.7 eV bei 280 K) verschiebt. Dieser Vorgang passt zu dem von Bange et al. veröffentlichten TPD Messungen [134], die eine Desorption von Wasser in einem Temperaturbereich von 200–260 K zeigen. Bei der Temperaturmessung muss berücksichtigt werden, dass die Messung indirekt an dem Tantalblech, in welchem der Kristall gefasst war, durchgeführt wurde. Aufgrund der Tatsache, dass die Probe von hinten über das Tantalblech geheizt wurde, ergab sich eine höhere Temperaturanzeige als die tatsächliche Temperatur des Kristalls (10–20 K Unterschied).

Die Intensitäten der beiden Temperexperimente mit bzw. ohne O–Vorbelegung sind in Abbildung 8.9 und 8.10 gegenüber gestellt. Dazu wurden die einzelnen Peakflächen auf den Untergrund normiert und anhand der Kalibrierung von Kapitel 8.3.1 in Einheiten von Monolagen umgerechnet und über der Temperatur dargestellt. In beiden Abbildungen sind für das Gesamtsignal (Sum) zusätzlich die Kurven für die Normierung auf den Strahlstrom gezeigt. Der Unterschied soll einen Eindruck des durch die Normierung bedingten Fehlers vermitteln. Der Sprung in Abbildung 8.9 zwischen den Temperschritten auf 230 und 250 K ist vermutlich auf eine Änderung des Photonenflusses aufgrund einer Injektion zurückzuführen, die durch die Normierung nicht korrigiert werden konnte. In beiden Abbildungen ist die Bildung von Hydroxyl (OD) ab einer Temperatur von etwa 200 K zu sehen. Gleichzeitig nimmt die Menge von Wasser (D₂O) ab. Nach Tempern auf 300 K ist ein Anstieg des atomaren Sauerstoffs auf der Oberfläche zu verzeichnen, während das Hydroxyl abnimmt. Bei der mit Sauerstoff vorbelegten Probe wird die Verschiebung des Hauptpeaks von 530.7 eV zu 529.8 eV zwischen 280 und 350 K nur von einer geringen Abnahme der gesamten O 1s–Intensität begleitet. Für die Reaktion 8.7 erwartet man eine Abnahme um 50%, während in Abbildung 8.10 nur eine Abnahme um etwa 15% zu beobachten ist. Zwischen 305 K und 390 K beobachtet man eine Abnahme der OD–Menge, während

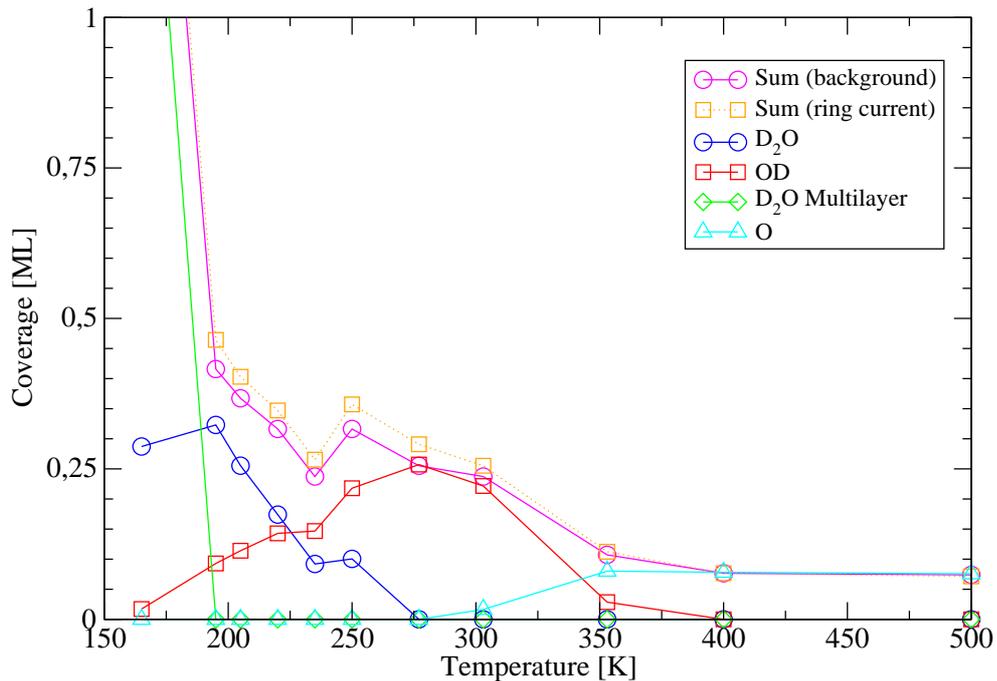


Abbildung 8.9: Peakfläche in Abhängigkeit der Temperatur ohne Vorbelegung mit Sauerstoff, normiert auf Untergrund. Die Bedeckung wurde normiert in Monolagen nach dem XPS-Signal der gesättigten $p(2 \times 1)$ O-Überstruktur.

die Intensität bei 529.8 eV (O_{rec}) gleichzeitig zunimmt. Aus TPD-Experimenten ist bekannt, dass in diesem Temperaturbereich keine Desorption von Wasserstoff stattfindet [134]. Aus diesem Grund ist eine direkte Umwandlung gemäß der Reaktionsgleichung



nicht der Hauptreaktionspfad. Zudem müsste die O 1s-Intensität größer werden als vor der Adsorption von Wasser, was ebenfalls nicht beobachtet wird (vergleiche Spektrum für O $p(2 \times 1)$ und nach Tempern auf 390 K in Abb. 8.8).

Eine andere Möglichkeit ist, dass der Peak bei 530.7 eV den gleichen Ursprung hat, wie der Peak bei hoher Bindungsenergie (etwa 530.8 eV), der nach der Adsorption von Sauerstoff bei 100 K gefunden wurde (oberstes Spektrum in Abb. 8.8). Dieser Zustand entspricht atomarem Sauerstoff auf einem Adsorptionsplatz, der sich von dem der “added-row” Rekonstruktion un-

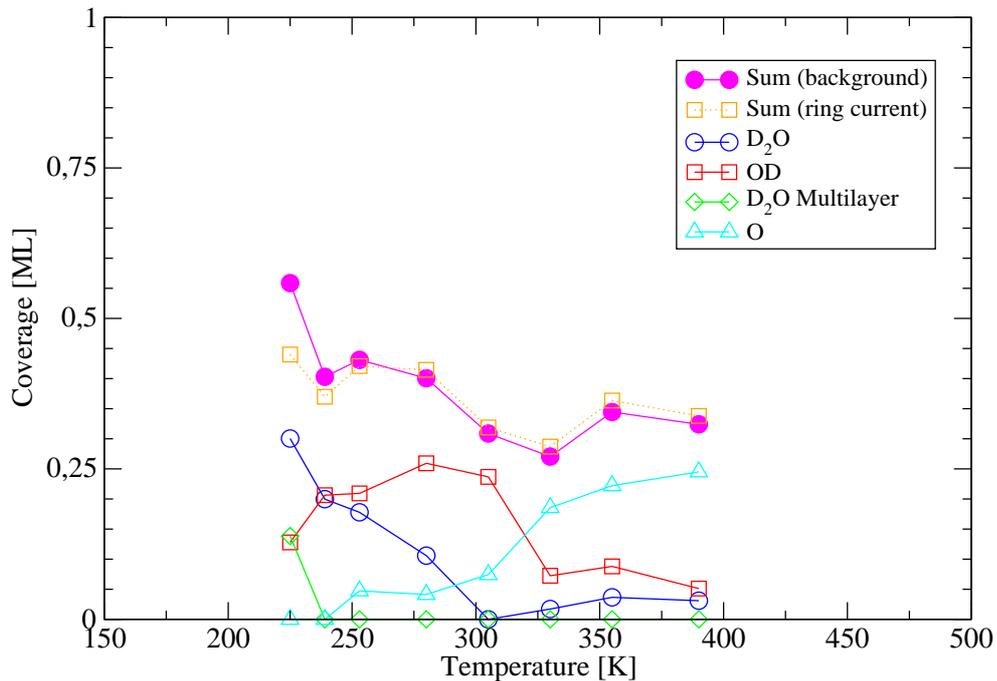


Abbildung 8.10: Peakfläche in Abhängigkeit der Temperatur mit 0.26 ML Sauerstoff vorbelegt, normiert auf Untergrund. Bedeckungskalibrierung wie in Abb. 8.9.

terscheidet, wie er auch in Abschnitt 8.3.2 diskutiert wurde. Weiteres Tempern der Probe führt zur Ausbildung der “added-row” Rekonstruktion gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Im Spektrum wird ein Anwachsen des Peaks bei 529.8 eV (O_{rec}) beobachtet. Diese Beobachtungen haben zwei wichtige Schlussfolgerungen: (a) es ist im Gegensatz zur sauberen Oberfläche nach Tempern über 280 K keine wasserstoffhaltige Spezies mehr auf der Oberfläche und (b) durch Adsorption von Wasser wird die $p(2 \times 1)$ Rekonstruktion aufgehoben und die Sauerstoffatome bilden Hydroxyl.

Andererseits stimmen diese Ergebnisse aber mit den STM–Beobachtungen und HREELS Experimenten überein, die berichten, dass die Sauerstoff–induzierte Rekonstruktion die Oxidation von Methanol bzw. die Dissoziation von Wasser auf Cu(110) fördert [126, 141].

8.3.4 Zusammenfassung: Wasser auf Cu(110)

Die Cu(110) Oberfläche ist als offene Oberfläche wesentlich reaktiver als die dicht gepackteste Cu(111) Oberfläche. Deshalb konnten Teiluntersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Adsorption von Wasser zeigte bei tiefen Temperaturen (100 K) keine starke Dissoziation. Das Verhältnis von OD / D₂O nahm vom Startwert (28%) bei geringer Bedeckung bis auf etwa 6% bei der vollständigen Bilage Wasser ab. Diese Abnahme wird als “site blocking–effect” interpretiert, d.h. die zunehmende Bedeckung verhindert die Dissoziation, weil die freien Flächen fehlen. Nach Tempern der Probe liegt ein höherer Dissoziationsgrad vor, weshalb vermutet werden kann, dass die von Feibermann postulierte, durch Hydroxyl stabilisierte Wasser Bilage eine Aktivierungsbarriere besitzt, die erst nach Zufuhr von Energie überwunden werden kann. Es stellt sich nach Tempern auf 190 K ein Verhältnis OD zu D₂O von 28% ein. Für die von Feibermann postulierte Struktur würde man aber ein Verhältnis von 50% erwarten. Im Rahmen der Messgenauigkeit läßt sich daraus folgern, dass entweder nur die Hälfte der Fläche diese Struktur ausbildet oder über der gesamten Fläche ein anderes Verhältnis vorliegt. Nach weiterem Tempern desorbiert das meiste; nur ein kleiner Rest Sauerstoff bleibt auf der Probe zurück (etwa 0.08).

Die Vorbelegung der Cu(110)–Oberfläche mit Sauerstoff führt zu einer Rekonstruktion, bei der sich Kupfer–Sauerstoff Reihen ausbilden. Diese Struktur ist reaktiver gegenüber Adsorption von Wasser. Auf dieser Oberfläche reagiert der Sauerstoff in den (2×1) Inseln zunächst vollständig zu OD. Beim Heizen auf 305 K dissoziiert OD unter Bildung einer metastabilen O_{unrec}–Spezies, die auch bei O₂–Adsorption bei tiefen Temperaturen beobachtet wird. In diesem Temperaturbereich wird in der Literatur von D₂–Desorption berichtet. Bei weiterem Heizen wandelt sich die O_{unrec}–Spezies wieder in die p(2×1) O_{rec} Struktur um.

8.4 Methanol / Cu(110)

8.4.1 Beschreibung des Systems Methanol / Cu(110)

In der Literatur wird das System Methanol / Cu sehr ausführlich diskutiert [126, 142–154]. Wachs und Madix haben hierzu die ersten Untersuchungen mit TPD durchgeführt [142]. Abbildung 8.11 zeigt ein TPD-Spektrum nach Adsorption von Methanol auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche. Es gibt drei wichtige Desorptionspeaks: Wasser (240 K), Methanol (275 K) und Formaldehyd zusammen mit Methanol und Wasserstoff (370 K). Entsprechend haben wir in unseren Untersuchungen die Temperaturen für die einzelnen Temperschritte (144 K, 220 K, 300 K, 380 K und 400 K) so gewählt, dass der Zustand der Oberfläche zwischen den einzelnen Desorptionspeaks mit HRXPS untersucht werden kann. Von den Spektren wurde nach der Normierung

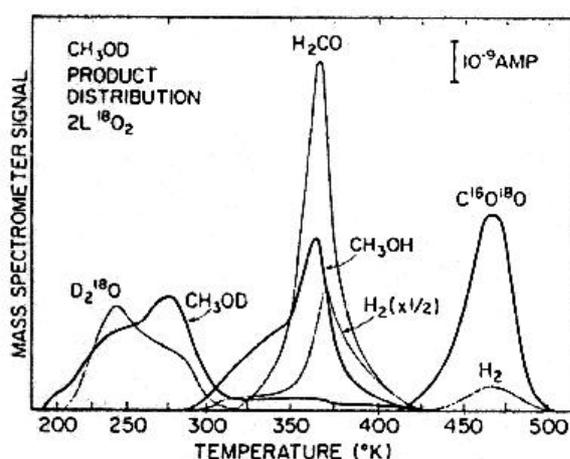


Abbildung 8.11: TPD nach Methanol Adsorption auf der mit Sauerstoff vorbelegten Cu(110) Oberfläche [142].

(Untergrund und Fermikante) ein Shirley (O 1s) bzw. linearer Untergrund (C 1s) abgezogen. Anschließend wurden die Spektren in Microcal Origin mit Voigtfunktionen gefittet. Die Abbildungen 8.12 bis 8.15 zeigen die Rohdaten als Punkte, die gefitteten Peaks und deren Summe als durchgezogene Linien. Es tritt auf der Seite der hohen Bindungsenergie eine Differenz zwischen den einzelnen Peakfunktionen und den gemessenen Daten auf. Das liegt daran, dass die Rohdaten und die Summe der Fitfunktionen den Untergrund mit beinhalten, die Fitfunktion selbst aber

nicht. Diese Darstellung wurde deshalb gewählt, weil Wert darauf gelegt wurde, die Rohdaten ohne Subtraktion des Untergrunds zu zeigen, dagegen sollten die Fitfunktionen ohne Untergrund gezeigt werden, damit die Peaks nicht verzerrt werden.

8.4.2 Adsorption von Methanol auf Cu(110)

Methanol desorbiert von der sauberen Cu(110) Oberfläche fast rückstandsfrei, d.h. ohne Dissoziation nach Tempern auf 500 K. Wir haben die Adsorption von Methanol auf der sauberen Cu(110) Oberfläche mit hochaufgelöster Photoelektronenspektroskopie gemessen. Abbildung 8.12 (a) und (b) zeigen das O 1s und C 1s Spektrum nach Adsorption von etwa 10 L Methanol ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ mbar}\cdot\text{s}$) auf der sauberen Cu(110) Oberfläche bei 100 K und anschließendem Tempern auf die angegebene Temperatur. Bei 100 K liegt die Bindungsenergie im O 1s bei 534.5 eV und im C 1s bei 287.9 eV.

Diese Zustände werden Multilagen von kondensierten Methanol zugeschrieben. Tempern der Probe auf 144 K führt zu einer Abnahme der Intensität dieses Zustandes; gleichzeitig wird eine Verbreiterung der Peaks beobachtet. Das Spektrum des O 1s Bereiches lässt sich mit zwei etwa gleich breiten Peaks fitten (533.8 bzw. 533.2 eV). Die Halbwertsbreite der Peaks ist Tabelle 8.3 auf Seite 152 zu entnehmen. Dies deutet auf das Vorhandensein zweier Spezies mit einem Flächenverhältnis der Peaks von etwa 2:1 hin. Die Veränderungen im C 1s Bereich durch das Tempern auf 144 K sind ähnlich. Es tritt eine Verschiebung und eine deutliche Aufspaltung auf (287.4 bzw. 285.9 eV). LEED zeigt keine geordnete Struktur dieser Schicht. Die Tatsache, dass nach Tempern auf 144 K keine definierte Monolage mit nur einer Spezies vorliegt, kann darauf hindeuten, dass eventuell nicht lange genug getempert wurde, oder dass nach dem Tempern Nachadsorption stattgefunden hat. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit bisher publizierten Arbeiten, die von einer reinen Monolagenschicht Methanol berichteten [146]. Unter Umständen ist dies auf die Unsicherheit bei unserer Temperaturmessung (Temperaturanzeige um 10–20 K zu hoch) zurückzuführen.

Abbildung 8.13 zeigt die UP-Spektren der gleichen Präparation bei verschiedenen Temperatu-

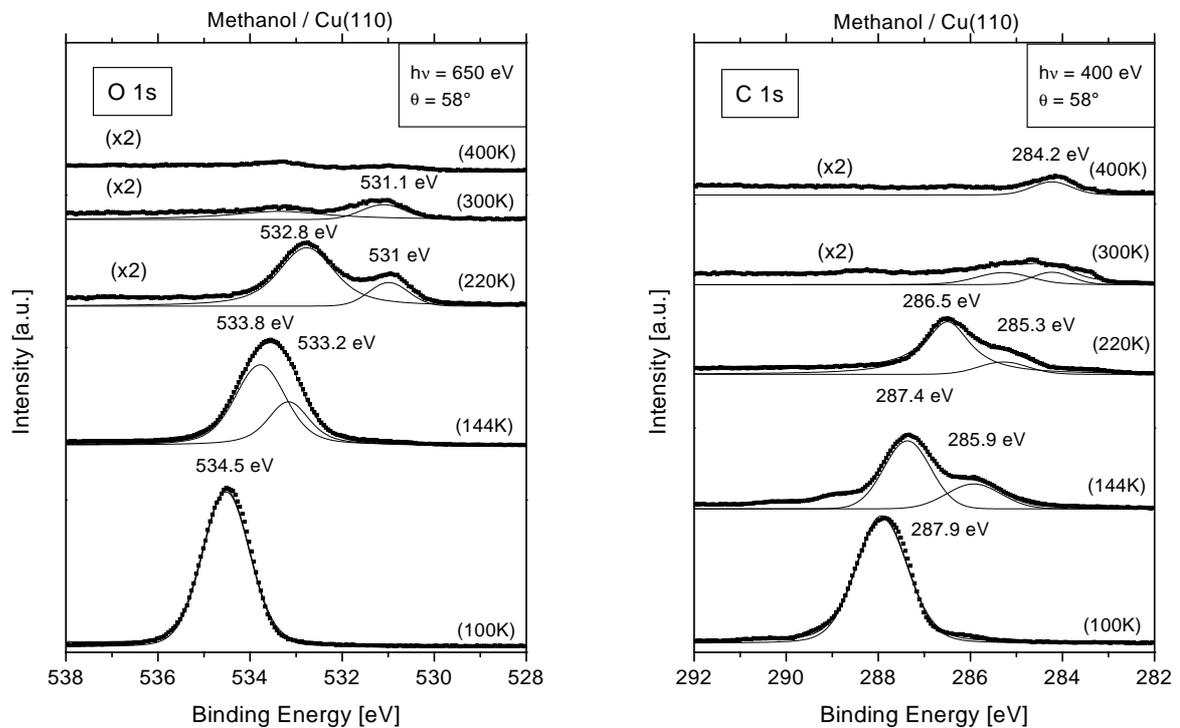


Abbildung 8.12: HRP Spektren nach Adsorption von 10 Langmuir Methanol auf der sauberen Cu(110)-Oberfläche bei 100 K (unterstes Spektrum) und anschließenden Temperschritten. Emissionswinkel 58° relativ zur Oberfläche. (a) O 1s Spektrum, $h\nu=650$ eV (b) C 1s Spektrum $h\nu=400$ eV.

Tabelle 8.2: UPS-Bindungsenergie von Formaldehyd.

Spezies	Oberfläche	BE [eV]				Referenz
Formaldehyd	Cu(110)	6.2	9.3	12.1	15.4	Sexton [146]
Formaldehyd	Cu(110)	5.6	9.2	11.8	–	Madix [143]
Formaldehyd	–	5.4	8.4	9.4	11.6	Kimura [155]
Formaldehyd	Cu(111)	5.8	6.4	11.0	15.2	Pöllmann [156]

ren. Die Spektren für 100 K und 144 K zeigen die typischen Methanolzustände. Zum Vergleich wurden die Bindungsenergien der Gasphasenspektren eingezeichnet [155], die zur Kompensation der Austrittsarbeit und der Relaxationsverschiebung um 5.0 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben wurden. Der Vergleich mit den Gasphasenspektren zeigt keine signifikanten diffe-

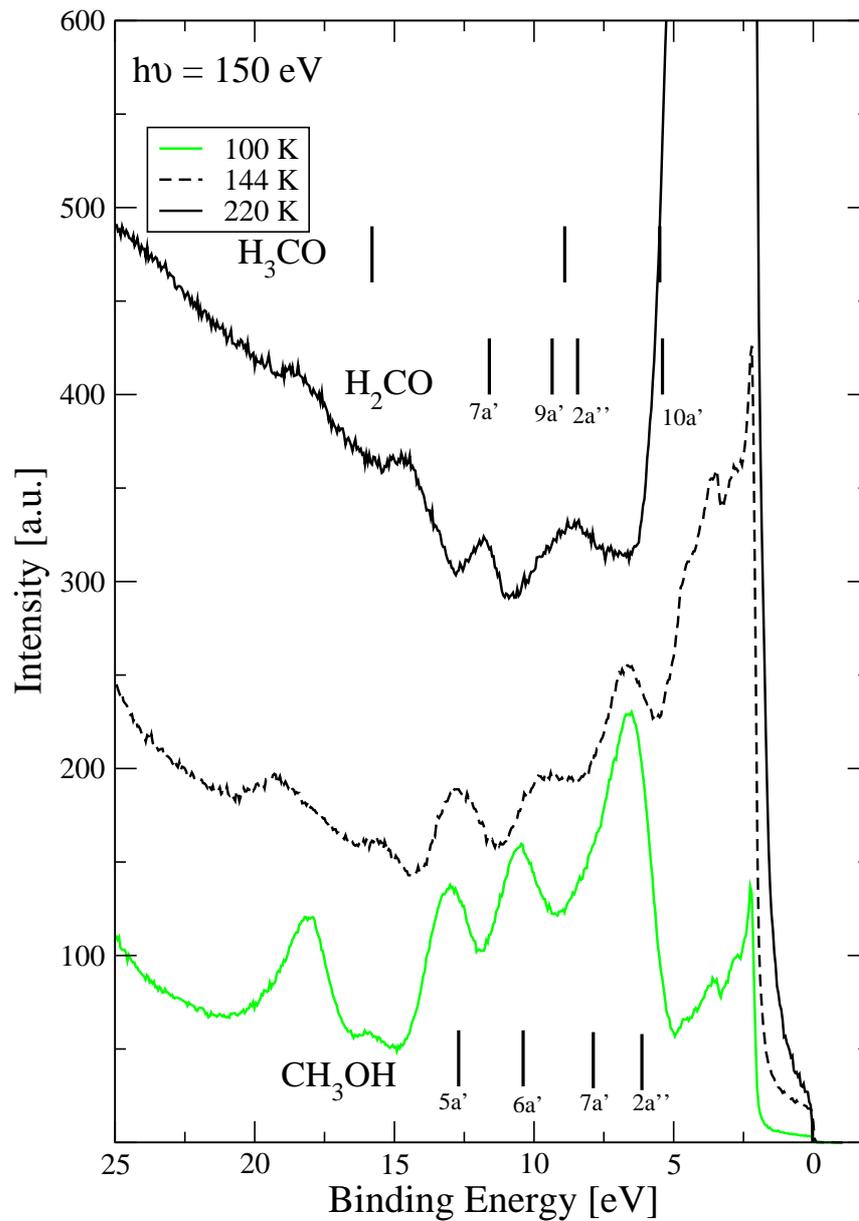


Abbildung 8.13: UPS von Methanol auf Cu(110) Oberfläche. Die Bindungsenergien von Methanol und Formaldehyd (beides Gasphasenmessungen) nach Kimura et al. [155] und Methoxy (UPS von Methoxy auf Cu(110) nach Sexton et al. [146]).

rentiellen Verschiebungen; dies ist typisch für physisorbierte Adsorbate. Das Spektrum bei 144 K ist ebenfalls typisch für Methanol. Allerdings sind die tiefliegenden Zustände um ca. 0.7 eV zu höheren BE verschoben, was auf eine veränderte Relaxationsverschiebung zurückzuführen ist. Die unveränderte Lage des $2a'' / 7a'$ Niveaus läßt auf eine differentielle Bindungsverschiebung

von ca. 0.7 eV schließen. Die Zuordnung der zusätzlichen Peaks bei 17.4 und 19.1 eV, die andeutungsweise schon bei 100 K zu sehen sind, ist unklar. Nach Tempern auf 220 K sieht man in Abb. 8.13 wiederum eine deutliche Änderung in der Lage der Orbitale. Das $2a'' / 7a'$ Orbital bei 6.8 eV ist völlig verschwunden, die $5a' / 1a'' / 6a'$ Orbitale sind um ca. 0.6 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Dies gilt auch für die tiefliegenden Zustände. Insgesamt legt das Spektrum die Koexistenz mehrerer molekularer Spezies nahe. Zur Orientierung sind die Bindungsenergien von Methanol, Methoxy und Formaldehyd aus der Literatur [146, 155] in Balkenform eingezeichnet. Bei 15.6 eV und 19.1 eV treten zwei neue Zustände auf.

Die HRXP–Spektren in Abbildung 8.12 zeigen nach Tempern auf 220 K ebenfalls deutliche Veränderungen: Im O 1s–Spektrum treten zwei Zustände bei 532.8 eV und 531.0 eV auf. Das Flächenverhältnis beträgt etwa 5:1. Im C 1s–Spektrum sieht man ebenfalls zwei Peaks, einen bei 286.5 und einen bei 285.3 eV.

8.4.3 Methanol / O / Cu(110)

Die mit Sauerstoff vorbelegte Oberfläche soll die Bildung von Methoxy nach folgender Reaktion:



fördern. Zur Reaktion muss das Methanol zunächst auf einem freien Adsorptionsplatz adsorbieren, dann kommt es erst zur Reaktion (Langmuir–Hinshelwood–Mechanismus, siehe Einleitung). Deshalb ist die vollständig mit O belegte Oberfläche inert. Ein Maximum der Reaktivität wird für die halbbedeckte Oberfläche erwartet.

Präparation der Sauerstoffschicht auf Cu(110)

Zur Präparation der added–row Rekonstruktion wurde Sauerstoff bei 300 K bis zur Sättigung angeboten. Leichtes Tempern auf 400 K führt zu einer besseren Ordnung der Schicht und einem schärferen LEED Bild. Danach wurde ein XP–Spektrum mit der Röntgenröhre (Al K_{α}) aufgenommen. Spätere Präparationen wurden dann auf diese gesättigte Schicht bezogen. Die gesättigte Schicht ($p(2 \times 1)$) entspricht einer Bedeckung von 0.5 Atomen pro Substratatom (0.5 ML O / Cu(110)). Diese Überstruktur wurde, wie schon erwähnt, von Jensen et al. und Coulman et al. beschrieben [124, 125]. Die 0.25 ML Sauerstoff bedeckte Cu(110)–Oberfläche wurde durch entsprechend kurze Dosierung hergestellt, bis die XPS–Fläche im O 1s nur noch der Hälfte der gesättigten Schicht entsprach. Für geringere Bedeckungen wurde analog verfahren. Die rekonstruierte Oberfläche ist sehr temperaturbeständig; der Sauerstoff desorbiert rückstandsfrei bei Tempern der Probe auf 900 K. Beträgt die Sauerstoffbedeckung weniger als 0.5 ML, so verbleiben unbedeckte Kupferinseln an der Oberfläche. Die rekonstruierte Schicht zeigt einen sehr scharfen Peak bei 529.8 eV im O 1s–Spektrum (siehe Abbildung 8.14 (a), unterstes Spektrum).

Adsorption von Methanol auf O / Cu(110)

Im Folgenden soll die Adsorption von Methanol auf der sauerstoffvorbedeckten Cu(110)-Oberfläche untersucht werden. Nach der Präparation und Überprüfung der Oberfläche mittels LEED und XPS wurden verschiedene Dosen Methanol angeboten.

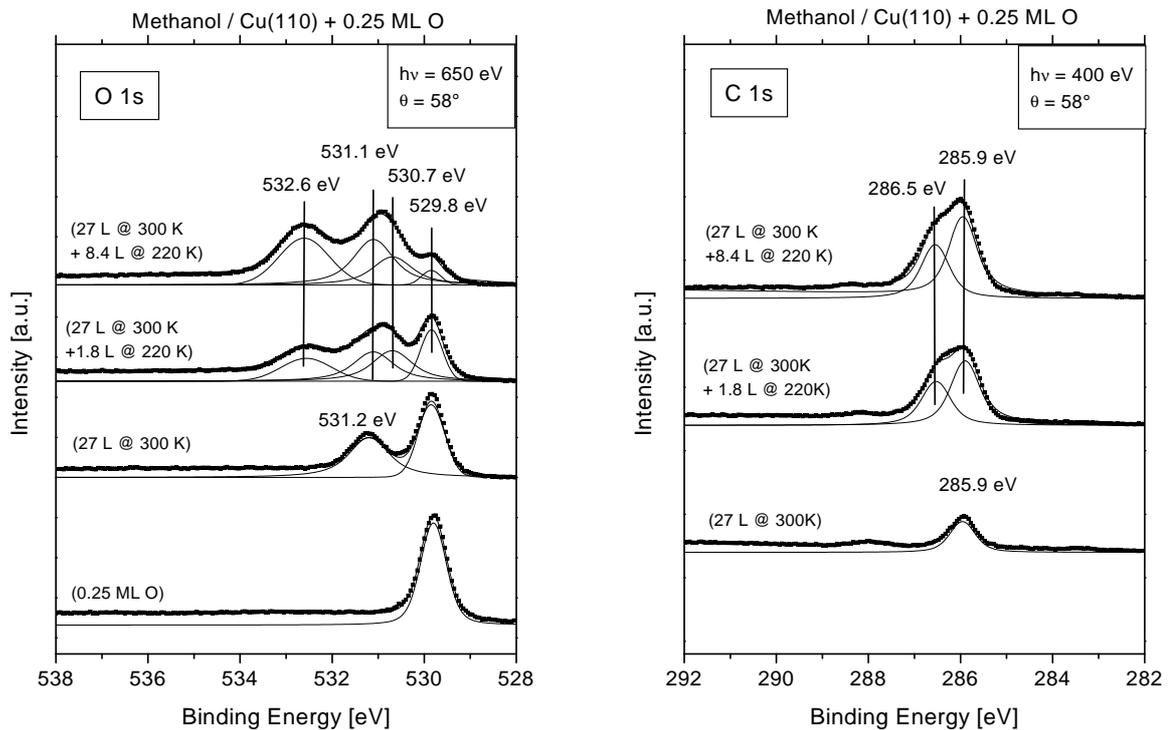


Abbildung 8.14: Uptake-Experiment: HRXP Spektren nach Adsorption von Methanol auf eine 0.25 ML Sauerstoff vorbelegten Oberfläche. Adsorptionstemperatur und adsorbierte Menge wie bei jedem Spektrum angegeben. Von unten nach oben nimmt die Menge des adsorbierten Methanols zu. Nach zwei Adsorptionen bei 300 K wurde die Probe auf 220 K abgekühlt, um den Haftkoeffizienten zu steigern.

Abbildung 8.14 zeigt eine kleine Uptake-Reihe bei 300 K und 220 K. Die Spektren wurden in der Reihenfolge von unten nach oben gemessen. Zwischen den Messungen wurde die angegebene Menge Methanol dosiert. Die Adsorption von 27 L Methanol bei 300 K führt zur Bildung einer neuen Spezies mit Bindungsenergien von 531.2 eV im O 1s- bzw. 285.9 eV im C 1s-Spektrum.

Wie schon in Abschnitt 8.4.3 erwähnt, ist der Zustand bei 529.8 eV im O 1s-Spektrum auf die $p(2 \times 1)$ O-Struktur zurückzuführen. Nach Adsorption von 27 L CD_3OD nimmt dieser Peak um etwa 20% ab. Nach Abkühlung des Kristalls auf 220 K wurden etwa 1.8 Langmuir Methanol nachdosiert. Auf Grund der deutlichen Zunahme der Intensität der C 1s- und O 1s-Signale ist zu schließen, dass der Haftkoeffizient bei dieser Temperatur deutlich zugenommen hat. Neben den bereits oben beobachteten Zuständen zeigen sich im O 1s weitere Zustände bei 532.6 eV und 530.7 eV. Im C 1s-Spektrum kommt bei der Adsorption bei 220 K ein neuer Zustand bei 286.5 eV hinzu. Ein kleiner Peak bei etwa 288 eV, der schon bei der Adsorption bei 300 K beobachtet wurde, ist weiter vorhanden. Weiteres Dosieren von Methanol bei 220 K zeigt eine Zunahme der Zustände bei 532.6 eV, 531.1 eV und 530.7 eV bei gleichzeitiger Abnahme des Zustands bei 529.8 eV. Im C 1s-Spektrum wird eine entsprechende Zunahme der beiden Zustände bei 286.5 eV und 285.9 eV beobachtet.

Das gleiche Uptake-Experiment wurde auch für die mit 0.5 Monolagen Sauerstoff bedeckte Oberfläche bei 190 K durchgeführt. In diesem Fall ist die Oberfläche vollständig mit einer (2×1) -Rekonstruktion bedeckt. Es zeigte sich, dass diese Oberfläche gegenüber Adsorption und Reaktion von Methanol fast völlig inert ist (siehe Abb. 8.16). Daraus kann man schließen, dass Methanol nicht direkt mit Sauerstoff reagiert, sondern erst auf den freien Kupferflächen adsorbiert und dann an den Rändern eine Reaktion stattfindet. Leibsle et al. [126] haben den Mechanismus mit dem STM beobachtet und festgestellt, dass die (2×1) -Insel in der [001]-Richtung schrumpfen. Das bedeutet, dass die Reaktionsfront nur an der Stirnseite der Insel zu finden ist. In dieser Arbeit wurde neben der (2×1) O-Überstruktur im STM auch eine (5×2) -Methoxyüberstruktur beobachtet [157, 158], die jedoch keine LEED-Überstruktur zeigte, weil die Inselgröße zu klein ist [126] und die Struktur empfindlich gegenüber Beschuss mit Elektronen ist.

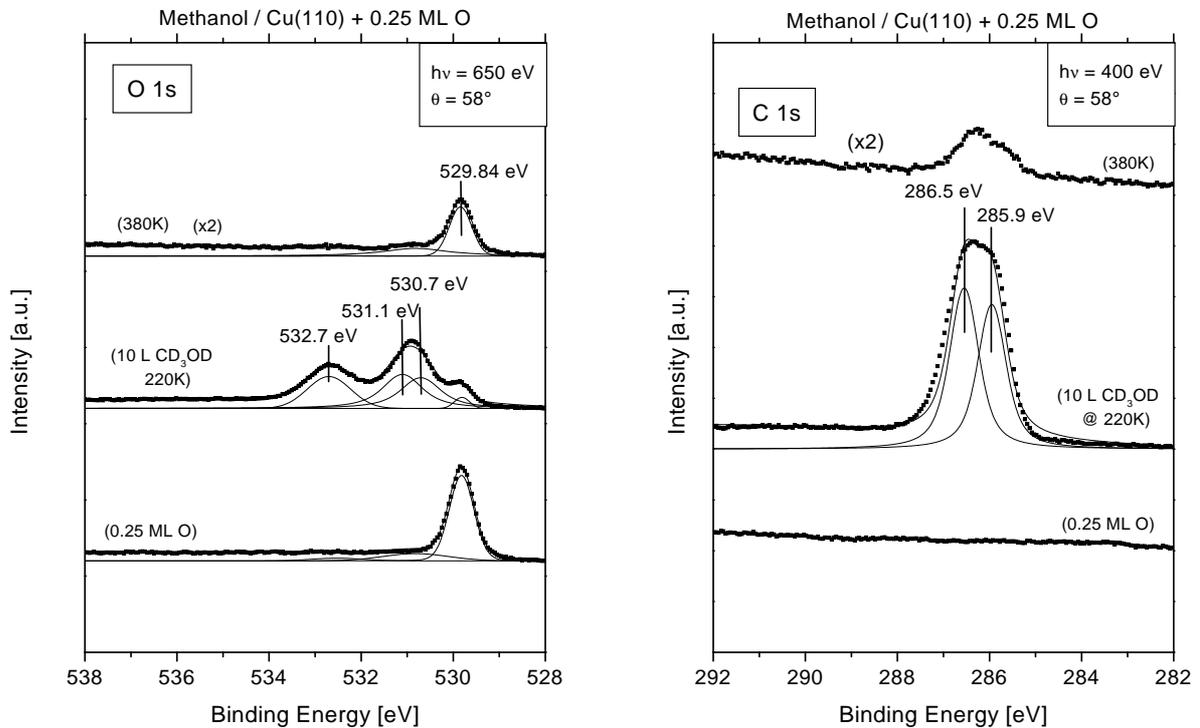


Abbildung 8.15: Temperexperiment: XP-Spektren der mit Sauerstoff vorbelegten Probe nach Adsorption von Methanol und anschließendem Tempern auf 220 K und 380 K. Tempern auf 220 K führt zur Desorption von Methanol. Der verbleibende Sauerstoff nach Tempern auf 380 K kann durch Tempern auf 900 K desorbiert werden.

Abb. 8.15 (a) und (b) zeigen das Temperverhalten der eben besprochenen Methanoladsorption auf der 0,25 ML Sauerstoff-vorbedeckten Cu(110)-Oberfläche. Die mittleren Spektren (Tempern bis 220 K) entsprechen in etwa den obersten Spektren in Abb. 8.14. Die Peaks bei der Bindungsenergie 532.7/531.1/530.7 eV und 286.5/285.9 eV werden verschiedenen molekularen Spezies zugeordnet. Der Peak bei 529.8 eV wird dem atomaren Sauerstoff, der im mittleren Spektrum nach der Methanoladsorption deutlich abgenommen hat (weniger als 10% der Ausgangsbedeckung) zugeordnet. Das Tempern der Probe auf 380 K führt zu einer weitgehenden Desorption der molekularen Spezies (siehe Abb. 8.11). Das C 1s-Spektrum zeigt nach dem Tempern noch geringe Reste bei Bindungsenergien von 285.9 bzw. 286.5 eV. Dies kann auch

durch Readsorption bedingt sein. Dagegen ist im O 1s-Spektrum außer atomarem Sauerstoff bei 529.8 eV keine signifikante Intensität zu sehen. Die Peak-Intensität, die dem atomaren Sauerstoffs zugeordnet wird, beträgt 25% des Ausgangswertes. Dies deutet darauf hin, dass bei der Desorption Rückreaktionen ablaufen und wieder atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche gebildet wird.

8.4.4 Diskussion

Basis für eine Diskussion der auf der Oberfläche ablaufenden Reaktionsschritte ist die eindeutige Zuordnung der Peaks in den O 1s und C 1s Photoemissionsspektren zu den auf der Oberfläche adsorbierten Spezies. Im vorliegenden Fall erweist sich diese Zuordnung als sehr schwierig; insbesondere zeigt sich, dass die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten mit zwei unterschiedlichen Peakzuordnungen im großen und ganzen konsistent erklärt werden können. Im Folgenden sollen diese beiden Analysen getrennt vorgestellt werden:

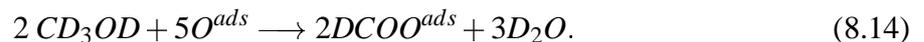
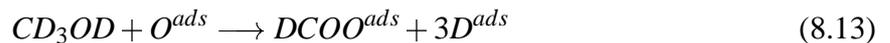
Interpretationsansatz 1 [159]: Im Rahmen dieses Ansatzes werden die Zuordnungen wie in Tabelle 8.3 (S. 152) dargestellt vorgenommen. Für den Verlauf in Abb. 8.12 ergibt sich damit folgendes Bild: Nach Adsorption bei 100 K liegt kondensiertes Methanol auf der Oberfläche vor (534.5/287.9 eV). Bei Heizen auf 144 K wird Methanol teilweise desorbiert und es verbleiben auf der Oberfläche Methanol in der Monolage (533.8/287.4 eV) sowie Methoxy (533.2/285.9 eV). Weiteres Tempern auf 220 K führt zu einer vollständigen Desorption/Reaktion des adsorbierten Methanol: Auf der Oberfläche liegen Methoxy (532.8/286.5 eV) und Formaldehyd (531.0/285.3 eV) vor. Die differenziellen Verschiebungen der Bindungsenergien der Methoxyspezies werden auf Veränderungen der intramolekularen Wechselwirkungen zurückgeführt. Heizen auf 300 K führt zu einer rekombinativen Desorption von Methoxy und einer teilweisen Desorption von Formaldehyd, so dass nur Formaldehyd auf der Oberfläche verbleibt. Bei 400 K sind alle molekularen Adsorbate vollständig desorbiert und man findet nur noch geringe Reste von Kohlenstoff auf der Probe.

Für die sauerstoffvorbedeckte Oberfläche (Abb. 8.14) kann mit obiger Peakzuordnung folgende

Interpretation vorgeschlagen werden. Adsorption von Methanol bei 300 K führt zur Bildung einer Formaldehydspezies (531.2/285.9 eV). Für die Formaldehydbildung kommen hauptsächlich zwei Reaktionen in Frage:



Die Reaktion 8.11 bedeutet einen Verlust der atomaren Sauerstoffspezies. Das dabei gebildete Wasser desorbiert bei dieser Temperatur [134]. Es kann aber auch Formaldehyd über die Reaktion 8.12 gebildet werden. Dadurch ist es nicht unbedingt notwendig, dass der Zuwachs beim Formaldehydsignal gleich groß wie die Abnahme des atomaren Sauerstoffsignals sein muss. Im nächsten Adsorptionsschritt (Methanolexposition bei 220 K) bilden sich zwei neue Spezies auf der Oberfläche, nämlich Methoxy (532.6/286.5 eV) und Formiat (530.7/285.9 eV). Die Bildung von adsorbiertem Methoxy ist dann offenbar bei 300 K nicht möglich. Das könnte dadurch erklärt werden, dass die höhere Substrattemperatur genügend Energie für die Dissoziation zu Formaldehyd zur Verfügung stellt. Die Bindungsenergien für Formaldehyd und Formiat sind im Rahmen dieser Zuordnung identisch. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass die Intensität der Formaldehydspezies im O 1s–Spektrum (531.1 eV) konstant bleibt, während sie im C 1s–Spektrum zunimmt. Das heißt, es ist davon auszugehen, dass der zu dem O 1s–Signal bei 530.7 eV gehörende Anteil im C 1s–Spektrum mit zu dem Peak bei 285.9 eV beiträgt, somit dieser Peak aus zwei Beiträgen besteht. Weiteres Dosieren von Methanol bei 220 K zeigt dann eine Zunahme der Methoxy–, Formaldehyd– und Formiat–Spezies. Der atomare Sauerstoff nimmt ab. Diese Abnahme kann neben der oben genannten Reaktion 8.11 auch durch 8.10 sowie folgende Reaktionspfade bedingt werden:



Die Reaktionen sind natürlich nicht vollständig. Sie sollen hier nur ein Verständnis der Spektren liefern.

Interpretationsvorschlag 2: Alternativ können die Daten auch mit der in Tab. 8.4 vorgestellten Peakzuordnung interpretiert werden: Dabei ergibt sich folgendes Bild für den Reaktionsablauf auf der reinen Cu(110)–Oberfläche. Bei 100 K erfolgt Adsorption von Methanol in Multilagen (534.5/287.9 eV). Tempern auf 144 K führt zu einer teilweisen Desorption der Multilagen, so dass nach diesem Schritt noch Anteile der Multilage (533.8/287.4 eV) und der Methanolmonolage (533.2/285.9 eV) auf der Oberfläche vorliegen. Diese Interpretation ist konsistent mit den TPD-Spektren von Sexton et al., die die Maxima der Desorption von Methanolmulti- und Monolage bei etwa 150 K und 200 K zeigen. Weiteres Tempern auf 220 K führt im Rahmen dieser Interpretation zur vollständigen Desorption der Methanolmultilagen; auf der Oberfläche verbleiben Methanol in der Monolage (532.8/286.5 eV) bei gleichzeitiger Bildung einer Methoxyspezies (531.0/285.3 eV). Weiteres Heizen auf 300 K führt dann zur fast vollständigen Desorption von Methanol und einer geringen Abnahme der Intensität der Methoxyspezies. Nach Heizen auf 400 K verbleiben im wesentlichen geringe Mengen atomaren Kohlenstoffs auf der Oberfläche.

Die Spektren für die mit Sauerstoff vorbelegte Kupferoberfläche werden nach obiger Peakzuordnung folgendermaßen interpretiert: Nach Dosierung von Methanol bei 300 K bildet sich auf der Oberfläche im wesentlichen Methoxy (531.2/285.9 eV). Dies ist konsistent mit den Schlußfolgerungen von Sexton et al. [146], Carley et al. [158] und Bowker et al. [143]. Die Reaktionsgleichung 8.10 könnte die dabei beobachtete Abnahme von Sauerstoff (529.8 eV) erklären. Nach weiterer Dosierung von Methanol auf diese Schicht bei 220 K findet man neben Methoxy auch Methanol (532.6/286.5 eV) und Formiat (530.7/285.9 eV oder 288.0 eV) auf der Oberfläche. Die Tatsache, dass Methanol bei 300 K auf der Oberfläche nicht molekular adsorbiert, wohl aber bei 220 K, ist konsistent mit den TPD–Messungen von Sexton et al. [146], die ein Maximum der Methanoldesorption auf der mit Sauerstoff vorbelegten Cu(110)–Oberfläche bei etwa 240 bis 250 K beobachten; dies gilt insbesondere, als die von uns angegebenen Temperaturen um ca. 10 bis 20 K zu hoch liegen könnten (siehe oben). Die Zuordnung der Peaks der Formiatspezies in den C 1s–Spektren ist zweideutig. Da bei Adsorption bei 220 K im C 1s–Bereich nur ein neuer Zustand hinzukommt (286.5 eV), aber der Zustand bei 285.9 eV ebenfalls zunimmt, gehen wir davon aus, dass der zu dem O 1s–Signal bei 530.7 eV gehörende Anteil im C 1s–Spektrum mit zu

dem Peak bei 285.9 eV beiträgt, somit dieser Peak aus zwei Beiträgen besteht. Weiteres Dosieren von Methanol bei 220 K zeigt eine weitere Zunahme aller molekularen Spezies bei gleichzeitiger Abnahme des Sauerstoffs. Diese Abnahme kann neben der Reaktion 8.10 auch durch die Reaktionen 8.13 bis 8.14 bedingt sein. Die Reaktionen sind natürlich wieder nicht vollständig. Sie sollen nur ein Verständnis der Spektren liefern.

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden Interpretationsmöglichkeiten ist anhand der vorhandenen Daten schwierig. Zum Vergleich der Bindungsenergien sind in Tab. 8.5 die entsprechenden Daten aus der Literatur für die Adsorption von Methanol auf Cu(111) und Cu(110) zusammengestellt. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass mit Ausnahme der kürzlich am Lehrstuhl durchgeführten Arbeit von S. Pöllmann [156] alle vorherigen Arbeiten mit nicht monochromatisierter Röntgenstrahlung durchgeführt wurden und daher die genaue Angabe der Bindungsenergie mit einem größeren Fehler behaftet ist. Dennoch legt der Vergleich der Bindungsenergien in Tab. 8.5 mit jenen von Tab. 8.3 und Tab. 8.4 eine gewisse Bevorzugung der Interpretation 2 nahe. Die Bindungsenergien stimmen mit jenen in der Literatur relativ gut überein. Einzige klare Abweichung ist der Wert im C 1s-Spektrum für Formiat. Hier ist allerdings darauf hinzuweisen, dass wir in unseren Spektren für die sauerstoffvorbelegte Cu(110)-Oberfläche (Abb. 8.14) bei dieser Bindungsenergie ebenfalls einen kleinen Peak finden. Gegen Interpretation 2 spricht die relativ hohe Methanolbedeckung bei Adsorption bei 220 K auf die mit Sauerstoff vorbelegte Cu(110)-Oberfläche. Ebenfalls unklar sind die relativ großen differenziellen Verschiebungen der Bindungsenergie für die Methanolmonolage beim Übergang von 144 K auf 220 K. Die UPS-Spektren in Abb. 8.13 können ebenfalls nicht zur eindeutigen Diskriminierung zwischen den beiden Interpretationen herangezogen werden, da die Photoemissionssignale wegen der hohen Photonenenergien im Bereich der Monolage (220 K) sehr klein sind und obendrein sowohl bei 144 K als auch bei 220 K Signale von zwei Oberflächenspezies überlagert sind. Das Spektrum bei 220 K ist konsistent sowohl mit den eingezeichneten Bindungsenergien für Methoxy als auch für Formaldehyd.

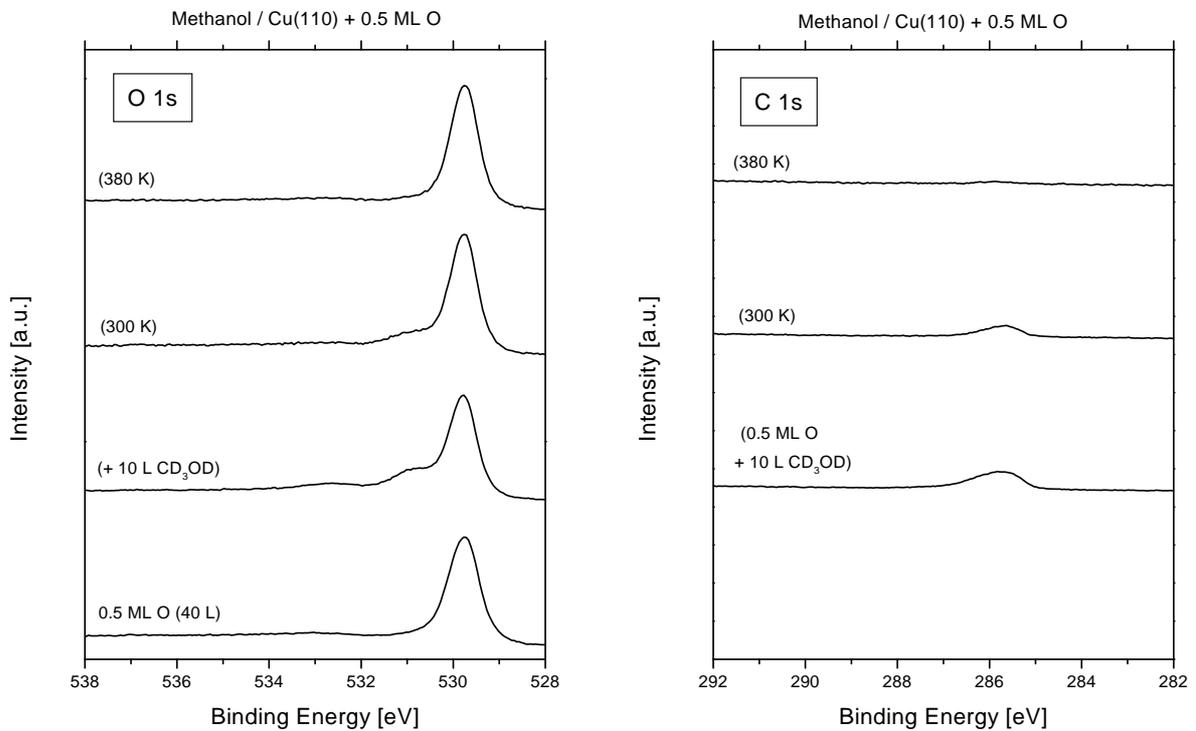


Abbildung 8.16: Adsorption von Methanol auf einer vollständig mit Sauerstoff bedeckten Cu(110) Oberfläche $p(2 \times 1)$ Überstruktur). Diese Oberfläche ist inert gegenüber der Adsorption von Methanol.

Tabelle 8.3: Bindungsenergie der verschiedenen Spezies.

Spezies	Oberfläche	O 1s [eV]	FWHM [eV]	C 1s [eV]	FWHM [eV]	Referenz
Methanol	Cu(110)	533.8–534.5	1.21	287.4–287.9	1.31	diese Arbeit
Methoxy	Cu(110)	532.8–533.2	1.06	285.9–286.5	1.19	diese Arbeit
Formaldehyd	Cu(110)	531.0–531.2	1.01	285.3–285.9	1.26	diese Arbeit
Formiat	Cu(110)	530.7	1.04	285.9	0.67	diese Arbeit

8.5 Zusammenfassung: Methanol auf Cu(110)

In diesem Abschnitt wurde die Adsorption von Methanol sowohl auf der sauberen als auch sauerstoffbedeckten Cu(110)-Oberfläche untersucht. Methanol wurde bei 100 K auf der Probe adsorbiert und anschließend getempert. Nach der Desorption der Multilagen wurden in den

Tabelle 8.4: Bindungsenergie der verschiedenen Spezies.

Spezies	Oberfläche	O 1s [eV]	FWHM [eV]	C 1s [eV]	FWHM [eV]	Referenz
Methanol Multilage	Cu(110)	533.8–534.5	1.21	287.4–287.9	1.31	diese Arbeit
Methanol Monolage	Cu(110)	532.6–533.2	1.01	285.9–286.5	1.26	diese Arbeit
Methoxy	Cu(110)	531.0–531.2	1.01	285.3–285.9	1.26	diese Arbeit
Formiat	O/Cu(110)	530.7	1.04	285.9 / 288.0	0.67	diese Arbeit

Tabelle 8.5: Bindungsenergie der verschiedenen Spezies.

Spezies	Oberfläche	O 1s [eV]	C 1s [eV]	Referenz
Methanol	Cu(110)	532.4	286.2	Bowker et al. [143]
Methanol	Cu(111)	532.4–533.1	286.4–286.7	Pöllmann [156]
Methanol	Cu(111)	530.9	285.5	Carley et al. [158]
Methoxy	O/Cu(111)	530.8–530.9	285.6–286.0	Pöllmann [156]
Methoxy	Cu(110)/Cu(111)	530.5	285.3	Carley et al. [158]
Formiat	Cu(110)	531.6	288	Carley et al. [158]
Formiat	Cu(110)	530.4	287.9	Bowker et al. [160]
Formaldehyd	Cu(110)	533.1	287.7	Madix et al. [161]
Formaldehyd	Cu(111)	533.4	288.1	Pöllmann [156]
Paraformaldehyd	ZnO(000 $\bar{1}$)	532.8	288.7	Au et al. [162]
Paraformaldehyd	ZnO(000 $\bar{1}$)	533.1	288.8	Au et al. [162]

XP–Spektren neue Zustände beobachtet, die auf die Dissoziation bzw. Reaktionen von Methanol schließen lassen. Die experimentellen Beobachtungen lassen sich mit zwei unterschiedlichen Reaktionswegen erklären: Nach dem ersten Interpretationsvorschlag bildet sich zunächst Methoxy, das bei weiterem Heizen auf $T > 220$ K zu Formaldehyd reagiert. Nach dem zweiten Vorschlag bildet sich aus der Methanolmonolage Methoxy, das aber bis 300 K stabil ist und erst bei höheren Temperaturen als Formaldehyd desorbiert. Ähnliche Unterschiede bestehen in der Interpretation der Messungen für die mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche, wobei allerdings in beiden Interpretationsansätzen die Bildung von Formiat vorgeschlagen wird.

Vergleicht man die gemessenen Daten mit der Literatur bzw. Messungen in unserer Arbeitsgruppe an Cu(111), dann findet man für keines der beiden Modelle einen zwingenden Widerspruch. Aus diesem Grund sind beide Modelle als gleichwertig anzusehen, wobei dem zweiten Ansatz

gewisse Vorzüge eingeräumt werden müssen, da er vor allem bei den Bindungsenergien ein konsistenteres Bild zeigt.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Metall- bzw. Metalloxidfilme auf Kupferoberflächen untersucht. Als Methoden wurden sowohl röntgen- als auch UV-induzierte Photoemission, Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Temperatur Programmierter Desorption verwendet, wobei diese Verfahren auch zur Titration eingesetzt wurden. Obwohl die Methoden nur auf Eigenschaften eines Ensembles ansprechen (d.h. es wird über die Probenoberfläche gemittelt), kann aus der Kombination verschiedener Methoden auch Aufschluß über die Morphologie und Veränderungen der Umgebung einzelner Atome gewonnen werden. Jedes Kapitel des experimentellen Teils behandelt eine dieser Schichten. Zusammenfassungen der einzelnen Kapitel befinden sich am Ende des jeweiligen Kapitels und sollen hier nochmals gemeinsam dargestellt werden:

- **Chromoxid:** Die Präparation einer Chromoxidschicht mit Wasservorbelegung führt zu ei-

ner neuen, quadratischen Chromoxidstruktur, die schon auf der Ni(111)-Oberfläche untersucht wurde [31]. Diese Struktur wird über eine Chromhydroxid-Zwischenstufe bei 200 K gebildet und ist gegenüber Tempern sehr beständig (950 K über 10 Minuten). Alternativ kann die gleiche quadratische Struktur über Aufdampfen von Cr in niedriger Sauerstoffatmosphäre hergestellt werden. Durch Tempern in sauerstoffreicher Atmosphäre wandelt sich die quadratische Struktur in die bekannte hexagonale Chromoxid-Struktur (Cr_2O_3) um. In den Photoemissionsspektren kann zwischen oxidischen und metallischen Zuständen im Cr 3p-Spektrum unterschieden werden. Die oxidischen Zustände teilen sich weiter auf in einen Oberflächenbeitrag und einen Volumenbeitrag. Weiterhin konnte ein Grenzflächenspezies nachgewiesen werden. Beim Tempern der quadratischen Struktur kann im XPS beobachtet werden, dass der metallische Anteil im Cr 3p-Spektrum zurückgeht. Das winkelaufgelöste UP-Spektrum zeigt hinsichtlich der beiden Hauptsymmetrierichtungen $[\bar{1}10]$ und $[11\bar{2}]$ eine symmetrische Bandstruktur bezüglich der Cr- und O-Zustände. Letztere haben eine deutlich größere Dispersion, was auf einen größeren Überlapp der Orbitale zurückzuführen ist. Die Cr-Zustände zeigen erst nach dem Tempern eine Dispersion, d.h. erst dann, wenn sich eine geordnete Schicht mit entsprechender Wechselwirkung ausgebildet hat. Da die Dispersion kleiner ist als bei den Sauerstoffzuständen, kann auf eine geringere Wechselwirkung der Cr-Atome untereinander geschlossen werden. Die Volumenbandstruktur zeigt die gleichen Trends, d.h. die Cr-Zustände haben eine geringe Dispersion, während die O-Zustände eine deutlichere Dispersion zeigen.

- **Eisenpentacarbonyl:** $\text{Fe}(\text{CO})_5$ chemisorbiert auf Cu(111) bei 120 K in der ersten Lage und bildet physisorbierte Multilagen. Das TPD zeigt den Multilagensdesorptionspeak bei 180 K und weitere Peaks bei 275 K und 365 K. Die letzteren Peaks treten nur in Dissoziationsprodukten auf, d.h. es handelt sich um eine Dissoziation des Moleküls auf der Oberfläche. Nach dem Tempern bleibt Eisen auf der Probe zurück. Die Deposition bei höheren Temperaturen führt zu einer Dissoziation des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf der Cu(111)-Oberfläche mit gleichzeitiger Abscheidung von Eisen auf der Oberfläche. Bei 300 K verbleibt ein Teil der Dissoziationsprodukte auf der Oberfläche. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um

Verunreinigungen von Kohlenstoff bzw. Sauerstoff. Ist die Probertemperatur bei der Adsorption höher (500 K), dann desorbieren die Dissoziationsprodukte von der Oberfläche und es scheidet sich eine reine Eisenschicht mit geringfügigen Verunreinigungen (<15%) ab.

- **Zink:** Im TPD-Spektrum kann die vollständige Desorption des Zinks von der Oberfläche bis etwa 800 K nachgewiesen werden. Das CO-TPD konnte für die Untersuchung der Morphologie der Zinkschicht verwendet werden. Es zeigt eine Änderung in der Form des Spektrums, was auf eine Änderung der Größe der freien Kupferflächen schließen lässt. Mit der Veränderung im CO-TPD geht eine Verschmälerung des Zn 3d-Bandes (ARUPS) einher. Im XPS beobachtet man beim Tempern der Probe eine deutliche Verschiebung des Zn $2p_{3/2}$ Peaks mit zunehmender Temperatur. Die Peakposition des Zn $2p_{3/2}$ Peaks ist eine Funktion der Peakintensität. Auch im Cu $2p_{3/2}$ tritt eine Verschiebung auf, was ebenfalls auf die Bildung einer Oberflächenlegierung schließen lässt. Zur Untersuchung der Stabilität einer Zinkschicht wurde die Diffusion von Cu-Atomen bei Raumtemperatur untersucht. Im XPS beobachtet man einen deutlich verschobenen Zustand, der als Cu-Atom in einer Zinkmatrix interpretiert wird. Die zeitliche Entwicklung dieses Peaks wurde anhand eines einfachen Diffusionsmodells simuliert und daraus eine Abschätzung der Diffusionskonstanten für Cu-Atome in einer Zinkschicht gegeben. Die so bestimmte Diffusionskonstante ist in Übereinstimmung mit den in der Literatur vorhandenen Daten, wenn man diese Daten auf Raumtemperatur extrapoliert.
- **Cu(110):** Die Adsorption von *Wasser* zeigte bei tiefen Temperaturen (100 K) geringe Dissoziation. Das Verhältnis von OD / D₂O nahm vom Startwert (28%) bei geringer Bedeckung bis auf etwa 6% bei der vollständigen Bilage Wasser ab. Diese Abnahme wird als "site blocking effect" interpretiert, d.h. die zunehmende Bedeckung verhindert die Dissoziation, weil die freien Flächen fehlen. Nach Tempern der Probe liegt eine höherer Dissoziationsgrad vor, weshalb vermutet werden kann, dass die in der Literatur postulierte, durch Hydroxyl stabilisierte Wasser Bilage eine Aktivierungsbarriere besitzt, die erst nach Zuführung von Energie überwunden werden kann. Es stellt sich nach Tempern auf 190 K

ein Verhältnis OD zu D₂O von 28% ein. Dieser Anteil weicht signifikant von dem in der Literatur postuliertem Verhältnis von 50% ab. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich daraus folgern, dass entweder nur die Hälfte der Fläche diese Struktur ausbildet oder über der gesamten Fläche ein anderes Verhältnis vorliegt. Nach weiterem Tempern desorbiert das meiste; nur ein kleiner Rest Sauerstoff bleibt auf der Probe zurück (etwa 0.08 ML). Auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche reagiert dieser in den p(2×1) Inseln zunächst vollständig zu OD. Beim Heizen auf 305 K dissoziiert OD unter Bildung einer metastabilen O_{unrec}-Spezies, die auch bei O₂-Adsorption bei tiefen Temperaturen beobachtet wird. In diesem Temperaturbereich wird in der Literatur von D₂-Desorption berichtet. Bei weiterem Heizen wandelt sich die O_{unrec}-Spezies wieder in die p(2×1) O_{rec} Struktur um.

In dem Abschnitt *Methanol / Cu(110)* wurde die Adsorption von Methanol sowohl auf der sauberen als auch sauerstoffbedeckten Cu(110) Oberfläche untersucht. Methanol wurde bei 100 K auf der Probe adsorbiert und anschließend getempert. Nach der Desorption der Multilagen wurden in den XP-Spektren neue Zustände beobachtet, die auf die Dissoziation bzw. Reaktionen von Methanol schließen lassen. Die experimentellen Beobachtungen lassen sich mit zwei unterschiedlichen Reaktionswegen erklären: Nach dem ersten Interpretationsvorschlag bildet sich zunächst Methoxy, das bei weiterem Heizen auf T > 220 K zu Formaldehyd reagiert. Nach dem zweiten Vorschlag bildet sich aus der Methanolmonolage Methoxy, das aber bis 300 K stabil ist und erst bei höheren Temperaturen als Formaldehyd desorbiert. Ähnliche Unterschiede bestehen in der Interpretation der Messungen für die mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche, wobei allerdings in beiden Interpretationsansätzen die Bildung von Formiat vorgeschlagen wird.

Vergleicht man die gemessenen Daten mit der Literatur bzw. Messungen in unserer Arbeitsgruppe an Cu(111), dann findet man für keines der beiden Modelle einen zwingenden Widerspruch. Aus diesem Grund sind beide Modelle als gleichwertig anzusehen, wobei dem zweiten Ansatz gewisse Vorzüge eingeräumt werden müssen, da er vor allem bei den Bindungsenergien ein konsistenteres Bild zeigt.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieschema bei der Photoelektronenspektroskopie.	9
2.2	Übersichtsspektrum Ni, Cu/Ni.	10
2.3	Aufteilung des Impulses \vec{k} des emittierten Elektrons in parallelen und senkrechten Anteil.	14
2.4	Spektrenserie von Cu.	15
2.5	Übergang von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand.	16
2.6	Scienta–Apparatur.	17
2.7	Schemazeichnung des Winkelaufgelösten Analysators.	19
3.1	Simulierte TPD–Spektren.	25
3.2	Simulierte TPD–Spektren mit partiellen Raten.	25
3.3	Simulierte TPD–Spektren mit lateraler Attraktion	26
3.4	Simuliertes TPD–Spektren mit lateraler Attraktion und Attraktion in der zweiten Lage.	26
3.5	CO–TPD–Spektrum von Cu(111).	27
4.1	Verschiedene Wachstumsmodi.	31

4.2	Bestimmung der Diffusionsparameter für Pt auf Rh(311).	34
4.3	Diffusionsparameter $D(x_i, T)$	39
5.1	Hexagonale Struktur von Cr_2O_3 : LEED.	43
5.2	Berechnete LEED–Struktur von hexagonalem Chromoxid.	43
5.3	Quadratische Struktur von Chromoxid: LEED.	44
5.4	Berechnete LEED–Struktur des Chromoxids mit der quadratischen Struktur.	44
5.5	O 1s und Cr 3p XP–Spektren von 1 ML Cr auf 4 L D_2O	46
5.6	O 1s und Cr 3p XP–Spektren von verschiedenen Cr Bedeckungen auf 8 L D_2O	48
5.7	Intensitätsverlauf von O 1s und Cr 3p XP–Spektren.	49
5.8	O 1s und Cr 3p XP–Spektren.	50
5.9	LEED–Bilder der quadratischen Oxidschicht.	51
5.10	ARUP–Spektrenserie der quadratischen Chromoxidstruktur.	52
5.11	ARUPS der quadratischen Chromoxidstruktur.	53
5.12	Oberflächenbrillouinzone von Cu(111).	54
5.13	Spektrenserie der hexagonalen Überstruktur.	55
5.14	Spektrenserie der quadratischen Überstruktur.	55
5.15	Structure Plot der hexagonalen Überstruktur.	56
5.16	Structure Plot der quadratischen Überstruktur.	56
6.1	Bindungslängen und Bindungswinkel von $\text{Fe}(\text{CO})_5$	61
6.2	Projektionen der Elektronendichte von $\text{Fe}(\text{CO})_5$	63

6.3	Massenspektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$	64
6.4	Fe 2p XP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).	66
6.5	Cu 2p XP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).	66
6.6	O 1s XP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).	67
6.7	C 1s XP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).	67
6.8	Orbitalenergien für CO und $\text{Fe}(\text{CO})_n$, $1 \leq n \leq 5$	68
6.9	Verlauf der Peakfläche über der Dosierzeit.	69
6.10	Vergleich der Spektren des Fe 2p und O 1s.	70
6.11	Peakposition von O 1s und C 1s.	71
6.12	TPD-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).	71
6.13	TPD-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).	71
6.14	XP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Temperschritte.	73
6.15	XP-Spektren nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Temperschritte.	74
6.16	Verhältnis O / Fe und O / C.	74
6.17	Verlauf der Peakfläche von Abb. 6.14 nach Tempern.	74
6.18	LEED Bild der $c(2 \times 4)$ Überstruktur von $\text{Fe}(\text{CO})_5$	76
6.19	Berechnete $c(2 \times 4)$ Struktur.	76
6.20	Strukturvorschlag für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).	77
6.21	He-II Spektren von $\text{Fe}(\text{CO})_5$	78
6.22	UP-Spektren von der $c(2 \times 4)$ Struktur.	79
6.23	UP-Spektren von 1.3 ML $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Cu(111).	79

6.24	O 1s- und C 1s-XP-Spektren nach Adsorption von Fe(CO) ₅ bei 300 K.	81
6.25	Fe 2p-XP-Spektren nach Adsorption von Fe(CO) ₅ bei 300 K.	82
6.26	O 1s- und C 1s-XP-Spektren nach Adsorption von Fe(CO) ₅ bei 500 K.	83
6.27	Fe 2p-XP-Spektren nach Adsorption von Fe(CO) ₅ bei 500 K.	84
6.28	Verlauf der Peakfläche über der Dosierzeit bei der Adsorption bei 120 K, 300 K und 500 K.	84
6.29	Veränderung des Cu 2p _{3/2} -Peaks mit Zunahme der Eisenschicht. Adsorption des Fe(CO) ₅ bei 500 K.	85
7.1	Phasendiagramm von Zn, nach Greenwood – Earnshaw [66].	89
7.2	Zinkverdampfer.	90
7.3	Zn-TPD von Cu(111).	92
7.4	Zn-TPD von Cu(111).	93
7.5	CO-TPD von Zn/Cu(111) bei tiefen Temperaturen.	94
7.6	CO-TPD von Zn/Cu(111).	95
7.7	CO-Titration von Zn/Cu(111).	96
7.8	Temperverhalten von Zn / Cu(111): CO-TPD.	97
7.9	UPS: Zn/Cu(111).	98
7.10	ARUPS: Zn/Cu(111).	99
7.11	Zn 2p _{3/2} -Spektren bei 100 K.	100
7.12	Zn 2p _{3/2} -Spektren nach Tempern.	100
7.13	Verschiebung in den Cu 2p _{3/2} -Spektren nach Tempern.	102

7.14	Verschiebung in den Zn 2p _{3/2} -Spektren nach Tempern.	102
7.15	Intensitätsänderung in den Zn 2p _{3/2} -Spektren.	103
7.16	Peakposition des Zn 2p _{3/2} -Peaks nach Tempern.	103
7.17	XP-Spektren im Bereich von Cu 2p nach Tempern einer 6.4 ML dicken Zink- schicht. Emissionswinkel 0°.	106
7.18	XP-Spektren wie in Abbildung 7.17, Emissionswinkel 60°.	106
7.19	XP-Spektren im Bereich von Cu 2p nach Tempern einer 13.7 ML dicken Zink- schicht. Emissionswinkel 0°.	107
7.20	XP-Spektren im Bereich von Cu 2p nach Tempern einer 18.7 ML dicken Zink- schicht. Emissionswinkel 0°.	107
7.21	Darstellung der Peakintensitäten des Legierungspeaks über der Temperzeit. . . .	108
7.22	Darstellung der Peakintensitäten des Volumen- und Interfacesignals über der Temperzeit.	108
7.23	Diffusion von Cu-Atomen in eine Zinkschicht.	110
7.24	Zeitliche Entwicklung der Konzentration.	113
7.25	Darstellung des simulierten Legierungssignals mit 10% Abweichung von einer Referenzsimulation.	116
7.26	Anpassung der Simulation an die gemessenen Daten für die Diffusion von Cu- Atomen in eine 18.7 ML dicke Zinkschicht.	117
7.27	Gleiche Anpassung der Simulation wie in Abbildung 7.26, für lange Zeiten. . . .	118
7.28	Vergleich der Diffusionskonstante Cu in Zn mit Literaturwerten.	119
8.1	(110)-Oberfläche eines fcc-Kristalls.	122

8.2	Added-Row Rekonstruktion der (110)-Oberfläche eines fcc-Kristalls.	123
8.3	Uptake-Experiment: D ₂ O / Cu(110).	126
8.4	Peakfläche in Abhängigkeit der Wasserdosierung	127
8.5	Peakfläche in Abhängigkeit von der Wasserdosierung	128
8.6	Intensitätsverlauf und Verhältnis des Uptake Experiments.	130
8.7	Spektren nach Tempern einer Wasserschicht.	131
8.8	Spektren nach Tempern einer Wasserschicht, vorbelegt mit Sauerstoff.	134
8.9	Peakfläche in Abhängigkeit der Temperatur ohne Vorbelegung mit Sauerstoff . .	136
8.10	Peakfläche in Abhängigkeit der Temperatur mit 0.26 ML Sauerstoff vorbelegt . .	137
8.11	TPD von CD ₃ OD / Cu(110).	139
8.12	HRXPS von CD ₃ OD / Cu(110).	141
8.13	UPS von Methanol auf Cu(110).	142
8.14	HRXPS von CD ₃ OD / O Cu(110): Uptake.	145
8.15	HRXPS von CD ₃ OD / O Cu(110): Temperverhalten.	147
8.16	Adsorption von Methanol auf der (2×1) O / Cu(110).	152

Tabellenverzeichnis

2.1	Verhältnis der XPS-Intensität (in %) einer Lage zum Substrat.	13
2.2	Zusammenstellung der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Cr, Fe, Ni, Cu und Zn.	13
2.3	Zusammenstellung der mittleren freien Weglänge aller Kombinationen von Cr, Fe, Ni, Cu und Zn.	14
4.1	Aktivierungsbarriere (in eV) für verschiedene Elemente und Oberflächen nach [43]. Erläuterung siehe Text.	36
5.1	Eigenschaften von Chrom.	42
5.2	Peakpositionen des Cr 3p Signals.	46
6.1	Eigenschaften von Eisenpentacarbonyl.	61
6.2	Gitterparameter von Eisenpentacarbonyl.	62
7.1	Eigenschaften von Zink und Cu.	88
7.2	Peakposition und Halbwertsbreite (FWHM) der Cu 2p _{3/2} -Peaks.	106
7.3	Kupferkonzentration in einer Zinkschicht.	112
7.4	Parameter der Simulation.	115

7.5	Ergebnisse der Anpassung an die experimentellen Daten.	117
8.1	Peakpositionen der O 1s Signale.	126
8.2	UPS-Bindungsenergie von Formaldehyd.	141
8.3	Bindungsenergie der verschiedenen Spezies.	152
8.4	Bindungsenergie der verschiedenen Spezies.	153
8.5	Bindungsenergie der verschiedenen Spezies.	153

Literaturverzeichnis

- [1] C. T. Campbell, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41** (1990) 775.
- [2] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.* **24** (7/8) (1996) 225.
- [3] H. Tillborg, *Geometrical and Electronic Structure of Adsorbates Studied by Core Level Spectroscopies*, Dissertation, University Uppsala (1993).
- [4] G. Held, *Zum Einfluss elektronischer und geometrischer Effekte auf die Adsorption und Dissoziation einfacher Moleküle auf bimetallic Oberflächen*, Dissertation, Universität Erlangen–Nürnberg (2001).
- [5] F. R. de Boer, Ed., *Cohesion And Structure*, Vol. 4, Elsevier (1995).
- [6] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hemerin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg, *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almqvist and Wiksell, Uppsala (1967).
- [7] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Baer, *ESCA, Applied to Free Molecules*, North-Holland, Amsterdam (1971).
- [8] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol. 1, John Wiley & Sons (1983).
- [9] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer Series in Solid–State Sciences, S. Hüfner (1996).

- [10] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner (1994).
- [11] D. P. Woodruff and T. P. Delchar, *Modern techniques of surface science*, Cambridge University Press (1986).
- [12] T. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press New York and London (1975).
- [13] E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Advances in Chem. Phys.* **49** (1982) 533.
- [14] P. H. Citrin, G. K. Wertheim and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **41** (20) (1978) 1425.
- [15] W. F. Egelhoff, *Surf. Sci. Rep.* **6** (1987) 253.
- [16] M. Hengesberger, R. Frésard, D. Purdie, P. Segovia and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **60** (15) (1999) 10796.
- [17] E. Umbach, *Surf. Sci.* **117** (1982) 482.
- [18] S. Doniach and M. Šunjić, *J. of Phys. C: Solid Stat. Phys.* **3** (1970) 285.
- [19] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* (1972) 4709.
- [20] A. M. Salvia and J. E. Castle, *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **95** (1998) 45.
- [21] J. E. Castle, H. Chapman-Kpodo, A. Proctor and A. M. Salvi, *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **106** (2000) 65.
- [22] C. J. Powell and M. P. Seah, *J. Vac. Sci. & Tech. A* **8** (2) (1990) 735.
- [23] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surface Interface Anal.* **21** (1994) 165.
- [24] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, B. G. Teubner (1989).
- [25] W. Eberhard and E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **21** (8) (1980) 3245.
- [26] H. P. Steinrück, *Vac.* **45** (6/7) (1994) 715.

- [27] H. P. Steinrück, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8** (1996) 6465.
- [28] R. Matzdorf and A. Goldmann, *Surf. Sci.* **400** (1998) 329.
- [29] H. Koschel, G. Held and H. P. Steinrück, *Surf. Sci.* **453** (2000) 201.
- [30] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH (1985).
- [31] W. Sklarek, *Untersuchung zum Wachstum ultradünner Metallfilme auf Schichten kleiner Moleküle*, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [32] H. A. Engelhardt, A. Zartner and D. Menzel, *Rev. Sci. Inst.* **52** (8) (1981) 1161.
- [33] H. A. Engelhardt, W. Bäck and D. Menzel, *Rev. Sci. Inst.* **52** (6) (1981) 835.
- [34] D. A. King, *Surf. Sci.* **47** (1975) 384.
- [35] A. M. de Jong and J. W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.* **233** (1990) 355.
- [36] E. Habenschaden and J. Küppers, *Surf. Sci.* **138** (1984) L147.
- [37] S. H. Payne and H. J. Kreuzer, *Surf. Sci.* **338** (1995) 261.
- [38] S. Kneitz, J. Gemeinhardt and H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* **433-435** (1999) 27.
- [39] E. Bauer, *Zeitschrift für Kristallographie* **110** (1958) 372.
- [40] S. Ossicini, R. Memeo and F. Ciccacci, *J. Vac. Sci. & Tech. A* **3** (2) (1985) 387.
- [41] K. Meinel, C. Ammer, H. Wolter, I. Sebastian, A. Beckmann and H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **420** (2-3) (1999) 213.
- [42] A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, H. L. Skriver, J. K. Norskov and F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **56** (10) (1997) 5822.
- [43] G. L. Kellogg, *Surf. Sci. Rep.* **21** (1994) 1.
- [44] J. Steigman, W. Shockley and F. C. Nix, *Phys. Rev.* **56** (1939) 13.

- [45] K. Maier, *phys. stat. sol.* **44** (1977) 567.
- [46] C. Gallis, B. Legrand, G. Tréglia, P. Hecquet and B. Salanon, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 588.
- [47] P. Haasen, *Material Science and Technology*, Vol. 5, VCH Verlag (1991).
- [48] A. Senhaji, G. Tréglia, B. Legrand, N. T. Barrett, C. Guillot and B. Villette, *Surf. Sci.* **274** (1992) 297.
- [49] A. Saúl, B. Legrand and G. Tréglia, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 805.
- [50] G. Gershinsky, Y. Georgievskii, E. Pollak and G. Betz, *Surf. Sci.* **365** (1996) 159.
- [51] H. Mehl, O. Biham, I. Furman and M. Karimi, *Phys. Rev. B* **60** (3) (1999) 2106.
- [52] G. A. Evangelakis, E. Vamvakopoulos, D. Pantelios and N. I. Papanicolaou, *Surf. Sci.* **425** (1999) L393.
- [53] J. B. Hannon, C. Klünker, M. Giesen, H. Ibach, N. C. Bartelt and J. C. Hamilton, *Phys. Rev. Lett.* **79** (13) (1997) 2506.
- [54] G. Boisvert, N. Mousseau and L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **58** (19) (1998) 12667.
- [55] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer and K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **85** (14) (2000) 2981.
- [56] J. B. Adams, S. M. Foiles and W. G. Wolfer, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 102.
- [57] A. F. Voter and S. P. Chen, *Mater. Res. Symp. Proc.* **82** (1987) 175.
- [58] Y. Morikawa, K. Iwata, J. Nakamura, T. Fujitani and K. Terakura, *Chem. Phys. Lett.* **304** (1999) 91.
- [59] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver and J. Kollár, *Surf. Sci.* **411** (1998) 186.
- [60] M. Weithase and F. Noack, *Z. Physik* **270** (1974) 319.
- [61] N. Q. Lam, S. J. Rothman and L. J. Nowicki, *phys. stat. sol.* **23** (1974) K35.

- [62] K. Maier, C. Bassani and W. Schüle, *Phys. Lett.* **44A** (7) (1973) 539.
- [63] E. Kozeschnik, *Z. Metallkd.* **91** (1) (2000) 57.
- [64] J.-O. Andersson and J. Ågren, *J. Appl. Phys.* **72** (4) (1992) 1350.
- [65] G. Tréglia, B. Legrand, A. Saúl, T. Flores and M. Wuttig, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 552.
- [66] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlag (1988).
- [67] P. A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [68] G. Held, *LEED Programm PATTERN*, unpublished (1993).
- [69] C. Xu, M. Hassel, H. Kühlenbeck and H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **258** (1991) 23.
- [70] A. Maetaki and K. Kishi, *Surf. Sci.* **411** (1998) 35.
- [71] L. Zhang, M. Kuhn and U. Diebold, *J. Vac. Sci. & Tech. A* **13** (3) (1997) 1576.
- [72] L. Zhang, M. Kuhn and U. Diebold, *Surf. Sci.* **375** (1997) 1.
- [73] J. Pantförder, *Herstellung und Charakterisierung von Chromoxidschichten unterschiedlicher Strukturen auf Cu(111)*, Diplomarbeit, Universität Erlangen–Nürnberg (2000).
- [74] J. Pantförder, R. Domnick, C. Ammon, G. Held and H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* **480** (1-2) (2001) 73.
- [75] C.-T. Au, J. Breza and M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.* **66** (2) (1979) 340.
- [76] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 2, American Society for Metals (1985).
- [77] P. Michel and C. Jardin, *Surf. Sci.* **33** (1972) 377.
- [78] S. Ekelund and C. Leygraf, *Surf. Sci.* **40** (1973) 505.

- [79] R. E. Kirby, E. L. Garwin, F. K. King and A. R. Nyaiesh, *Journal of Applied Physics* **62** (4) (1987) 1400, umfangreiche Arbeit mit praktischem Bezug (Klystron); enthält XPS-, Reflexions- und ELS-Messungen. Fit mit Doniach-Sunjić-Funktion.
- [80] P. S. Robbert, H. Geisler, J. C. A. Ventrice, J. van Ek, S. Chaturvedi, J. A. Rodriguez, M. Kuhn and U. Diebold, *J. Vac. Sci. & Tech. A* **16** (3) (1998) 990.
- [81] S. A. Mulenko and V. S. Ovechko, *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* **3822** (1999) 46.
- [82] A. Willmes, *Taschenbuch Chemische Substanzen*, Verlag Harri Deutsch (2001).
- [83] J. Donohue and A. Caron, *Acta Crystallography* **17** (1964) 663.
- [84] A. W. Hanson, *Acta Crystallography* **15** (1962) 930.
- [85] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Springer (1979).
- [86] C. Angeli, G. Berthier, C. Rolando, M. Sablier, C. Alcaraz and O. Dutuit, *Journal of Physical Chemistry* **101** (1997) 7907.
- [87] M. Barber, J. A. Connor, M. F. Guest, M. B. Hall, I. H. Hillier and W. N. E. Meredith, *Faraday Discussions of the Chemical Society* **54** (1972) 219.
- [88] J. L. Hubbard and D. L. Lichtenberger, *J. Chem. Phys.* **75** (6) (1981) 2560.
- [89] M. Kotzian, N. Rösch, H. Schröder and M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7687.
- [90] C.-H. Hu and D. Chong, *Chem. Phys. Lett.* **262** (1996) 733.
- [91] O. González-Blanco and V. Branchadell, *J. Chem. Phys.* **110** (2) (1999) 778.
- [92] C. E. Bartosch, L. J. Whitman and W. Ho, *J. Chem. Phys.* **85** (2) (1986) 1052.
- [93] M. Nassir, D. J. Dwyer and P. Kleban, *Surf. Sci.* **356** (1996) L429.
- [94] T.-U. Nahm and R. Gomer, *Surf. Sci.* **384** (1997) 283.
- [95] H. J. Lee and W. Ho, *Science* **286** (1999) 1719.

- [96] H. J. Lee and W. Ho, Phys. Rev. B **61** (24) (2000) R16347.
- [97] G. Bian, A. Onuki, N. Koizumi, H. Nomoto and M. Yamada, J. Molec. Cat. A: Chemical **186** (2002) 203.
- [98] S. A. Chambers, T. J. Wagener and J. H. Weaver, Phys. Rev. B **36** (17) (1987) 8992.
- [99] Y. Darici, J. Marcano, H. Min and P. A. Montano, Surf. Sci. **182** (1987) 477.
- [100] P. Bayer, S. Müller, P. Schmailzl and K. Heinz, Phys. Rev. B **48** (23) (1993) 17611.
- [101] S. Müller, P. Bayer, A. Kinne, P. Schmailzl and K. Heinz, Surf. Sci. **322** (1995) 21.
- [102] K. Heinz, S. Müller and L. Hammer, Journal of Physics: Condensed Matter **11** (1999) 9437.
- [103] J. Marcano, Y. Darici, H. Min, Y. Yin and P. A. Montano, Surf. Sci. **217** (1989) 1.
- [104] D. Tian, F. Jona and P. M. Marcus, Phys. Rev. B **45** (19) (1992) 11216.
- [105] Y. Darici, J. Marcano, H. Min and P. A. Montano, Surf. Sci. **195** (1988) 566.
- [106] O. Schaff, P. Hofmann, C. J. Hirschmugl, A. T. V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. M. Bradshaw, N. Booth, R. Davis and D. P. Woodruff, J. Elec. Spec. and Rel. Phen. **76** (1995) 85.
- [107] M. Klaua, H. Höche, H. Jenniches, J. Barthel and J. Kirschner, Surf. Sci. **381** (1997) 106.
- [108] M. Weinelt, S. Schwarz, H. Baier, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz and T. Fauster, Phys. Rev. B **63** (2001) 205413.
- [109] J. H. van der Merwe and M. W. H. Braun, Appl. Surf. Sci. **22/23** (1985) 545.
- [110] G. Hupfauer, *Adsorbatstrukturen auf der Wolfram(110) Oberfläche. Quantitative Messungen der Beugungsintensitäten langsamer Elektronen*, Diplomarbeit, Universität Erlangen (1996).

- [111] H. Fukuda and Y. Gotoh, *Thin Solid Films* **188** (1990) 193.
- [112] D. Guenzburger, E. M. B. Saitovitch, M. A. D. Paoli and H. Manela, *J. Chem. Phys.* **80** (2) (1984) 735.
- [113] D. Spisak and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **64** (20) (2001) 205422/1.
- [114] M. Pirner, R. Bauer, D. Borgmann and G. Wedler, *Surf. Sci.* **189/190** (1987) 147.
- [115] H. Jones, *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals.*, North Holland, Amsterdam (1962).
- [116] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart (1996).
- [117] E. V. Thomsen, M. Christiansen and J. Onsgaard, *Appl. Surf. Sci.* **62** (1992) 189.
- [118] E. Beger, K. Bratzler, A. Dietzel, J. L. v. Eichborn, W. Eitel, G. G. Grau, A. Kofler, K. Schäfer, H. Scholze, J. Stauff, R. Vogel, A. Wacker and G. Weitzel, *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*, Vol. 2, K. Schäfer and E. Lax (1956).
- [119] P. Jakob and D. Menzel, *J. Chem. Phys.* **89**.
- [120] W. Kirstein, B. Krüger and F. Thieme, *Surf. Sci.* **176** (1986) 505.
- [121] S. Kneitz, J. Gemeinhardt and H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* **440** (3) (1999) 307.
- [122] E. Schmutzer, *Grundlagen der Theoretischen Physik*, Vol. 1, BI-Wissenschaftsverlag (1989).
- [123] L. J. Clarke, *Surface crystallography*, John Wiley & Sons Ltd. (1985).
- [124] D. J. Coulman, J. Wintterlin, R. J. Behm and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **64** (15) (1990) 1761.
- [125] F. Jensen, F. Besenbacher, E. Lægsgaard and I. Stensgaard, *Phys. Rev. B* **41** (14) (1990) 10233.

- [126] F. M. Leibsle, S. M. Francis, R. Davis, N. Xiang, S. Haq and M. Bowker, Phys. Rev. Lett. **72** (16) (1994) 2569.
- [127] R. Courths, S. Hufner, P. Kemkes and G. Wiesen, Surf. Sci. **376** (1997) 43.
- [128] R. Wichtendahl, *Instrumentierung für Bessy II und temperaturprogrammierte Desorption von CO, NO und Wasser von (100)-Einkristallspaltflächen der Metalloxide NiO und MgO*, Dissertation, Freie Universität Berlin (1999).
- [129] P. A. Thiel and T. E. Madey, Surf. Sci. Rep. **7** (6-8) (1987) 211.
- [130] M. A. Henderson, Surf. Sci. Rep. **46** (2002) 1.
- [131] A. Spitzer and H. Lüth, Surf. Sci. **120** (1982) 376.
- [132] P. S. Uy, J. Bardolle and M. Bujor, Surf. Sci. **129** (1983) 219.
- [133] C. Mariani and K. Horn, Surf. Sci. **126** (1983) 279.
- [134] K. Bange, D. E. Grider, T. E. Madey and J. K. Sass, Surf. Sci. **137** (1984) 38.
- [135] A. Spitzer and H. Lüth, Surf. Sci. **160** (1985) 353.
- [136] J. Kubota, J. Kondo, K. Domen and C. Hirose, Surf. Sci. **295** (1993) 169.
- [137] P. J. Feibelman, Science **295** (2002) 99.
- [138] G. Held and D. Menzel, Surf. Sci. **316** (1994) 92.
- [139] M. Polak, Surf. Sci. **321** (1994) 249.
- [140] G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao and M. W. Roberts, Langmuir **11** (1995) 2572.
- [141] S. M. Francis, F. M. Leibsle, S. Haq, N. Xiang and M. Bowker, Surf. Sci. **315** (1994) 284.
- [142] I. E. Wachs and R. J. Madix, J. Cat. **53** (1978) 208.
- [143] M. Bowker and R. J. Madix, Surf. Sci. **95** (1980) 190.

- [144] S. Akhter, W. H. Cheng, K. Lui and H. H. Kung, *J. Cat.* **85** (1984) 437.
- [145] M. S. Hegde, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **93** (3) (1984) 373.
- [146] B. A. Sexton, A. E. Hughes and N. R. Avery, *Surf. Sci.* **155** (1985) 366.
- [147] P. Sen and C. Rao, *Surf. Sci.* **172** (1986) 269.
- [148] P. Hofmann and D. Menzel, *Surf. Sci.* **191** (1987) 353.
- [149] G. C. Chinchin, K. C. Waugh and D. A. Whan, *Applied Catalysis* **25** (1986) 101.
- [150] T. S. Askgaard, J. K. Nørskov, C. V. Ovesen and P. Stoltze, *J. Cat.* **156** (1995) 229.
- [151] J. Yoshihara and C. T. Campbell, *J. Cat.* **161** (1996) 776.
- [152] P. R. Davies and G. G. Mariotti, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19975.
- [153] J. Nerlov and I. Chorkendorff, *Journal of Catalysis* **181** (1999) 271.
- [154] S. L. Silva, T. M. Pham, A. A. Patel, S. Haq and F. M. Leibsle, *Surf. Sci.* **452** (2000) 79.
- [155] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki and S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halsted Press (1981).
- [156] S. Pöllmann, *Untersuchungen zur Adsorption von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure auf einer mit Zink- bzw. Sauerstoff vorbelegten Cu(111)-Oberfläche mit hochauflösender Photoelektronenspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Erlangen Nürnberg (2002).
- [157] S. Poulston, A. H. Jones, R. A. Bennett and M. Bowker, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) L765.
- [158] A. F. Carley, A. W. Owens, M. K. Rajumon and M. W. Roberts, *Catalysis Letters* **37** (1996) 79.

- [159] C. Ammon, A. Bayer, G. Held, B. Richter, T. Schmidt and H.-P. Steinrück, Surf. Sci. (2002) in press.
- [160] P. Stone, S. Poulston, R. A. Bennett, N. J. Price and M. Bowker, Surf. Sci. **418** (1998) 71.
- [161] M. Bowker and R. J. Madix, Surf. Sci. **102** (1981) 542.
- [162] C. T. Au, W. Hirsch and W. Hirschwald, Surf. Sci. **221** (1989) 113.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : Ammon
Vorname : Christian
Geburtsdatum : 22.1.1969
Geburtsort : Gummersbach
Familienstand : ledig
Nationalität : deutsch

Schulbildung

1975 - 1979 : Albrecht–Berblinger Grundschule Ulm
1979 - 1988 : Hans– und Sophie Scholl Gymnasium Ulm

Wehrdienst

1988 - 1989 : Grundwehrdienst

Studium

10.1989 - 3.1995 Studium der Physik an der Universität Ulm

Tätigkeiten während und nach dem Studium

10.1991-5.1993 : Programmierer in der Projektgruppe Autodidakt

5.1993 - 4.1996 : Wissenschaftliche Hilfskraft im Rechenzentrum

4.1996 - 10.1996 : PC-Administration für die Verwaltung der Uni Ulm

Promotion

11.1996-12.1997 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der HNO-Klinik Würzburg

1.1998 - 5.1998 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Experimentellen Physik
der Uni Würzburg

5.1998 - 10.2002 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Physikalischen Chemie
der Uni Erlangen-Nürnberg

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. H.–P. Steinrück gilt mein besonderer Dank für die freundliche Aufnahme in seiner Würzburger Arbeitsgruppe und die Unterstützung und Diskussion bei meiner Doktorarbeit.
- Herrn Prof. Dr. R. Fink für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.
- Dr. G. Held für die Betreuung meiner Arbeit.
- Den Mitarbeitern des Lehrstuhls EP2 an der Universität Würzburg. Ich habe im Lehrstuhl EP2 immer eine gute Arbeitsatmosphäre vorgefunden. Besonders möchte ich die Mitglieder der Arbeitsgruppe Steinrück hervorheben, die mir bei den ersten Problemen der Surface Science mit Rat und Tat zur Seite standen: Dr. W. Sklarek, Dr. H. Koschel, Dr. S. Kneitz und Dr. M. Nagelstraßer.
- Allen Mitarbeitern bzw. Kollegen des Lehrstuhls PCII an der Universität Erlangen–Nürnberg. Ich bin von Dr. R. Klyna und Dr. M. Voss gut in Erlangen aufgenommen worden und die neu hinzugekommenen Kollegen haben stets für eine gute Arbeitsatmosphäre gesorgt. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. R. Denecke, M. Probst, M. Kinne, J. Pantförder und A. Bayer für die Unterstützung bei den Messungen bei BESSY.
- Dem gesamten BESSY Team, besonders den Betreuern der Strahlrohre TGM-1 (M. Mast) und U49-1 PGM (Dr. B. Richter und Dr. Th. Schmidt), sowie Prof. Dr. D. Menzel und Dr. W. Widdra für die Bereitstellung ihrer Apparatur (WUPSSY) am Synchrotron.
- Der mechanischen Werkstatt für die stets kompetente Beratung und präzise Fertigung der mechanischen Teile, sowie H.-P. Bäumler für die schnelle Reparatur defekter Geräte.
- Meinen Eltern möchte ich ganz besonders für die große Unterstützung während meiner Ausbildung danken.