

# **Untersuchungen zum Wachstum ultradünner Metallfilme auf Schichten kleiner Moleküle**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg

*vorgelegt von*

Werner Sklarek

*aus Wolfsburg*

Würzburg, 1998



Eingereicht bei der Fakultät für Physik und Astronomie am 02.12.1998

Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr. H.-P. Steinrück

2. Prof. Dr. E. Umbach

Prüfer der mündlichen Prüfung:

1. Prof. Dr. H.-P. Steinrück

2. Priv. Doz. Dr. G. Reents

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1998

Promotionsurkunde ausgehändigt am .....



*meinen Eltern*



“Die ganze Welt ist Bühne,  
Und alle Frau'n und Männer bloße Spieler,  
Sie treten auf und gehen wieder ab,  
Sein Leben lang spielt einer manche Rollen,  
Durch sieben Akte hin.”

Jacques in Shakespeares *Wie es euch gefällt*



# Zusammenfassung

---

Das Wachstum ultradünner Kupfer- bzw. Chrom Filme auf einem Ni(111) Substrat, welches mit verschiedenen dicken Schichten Wasser ( $D_2O$ ) bzw. Benzol ( $C_6D_6$ ) vorbelegt war, wurde mit Hilfe unterschiedlicher experimenteller Techniken untersucht. Vor allem wurde die hochaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung (XPS) zur Spektroskopie von Rumpfniveaus verwendet. Weiterhin wurde die Photoelektronenspektroskopie mit ultraviolettem Licht (UPS) zur Spektroskopie von Valenzniveaus und die temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie (TPD) zur Vorcharakterisierung der präparierten Schichten eingesetzt. Die Beugung langsamer Elektronen (LEED) wurde darüber hinaus zum Feststellen möglicher langreichweitiger Ordnungen der Filme verwendet.

Weil die untersuchten Metalle Kupfer und Chrom sowie die verwendeten Adsorbatmoleküle Wasser und Benzol so entgegengesetzte Eigenschaften besitzen, lassen sich die möglichen Szenarien einer Wechselwirkung an der Metall/Adsorbatmolekül Grenzfläche in einem weiten Bereich modellhaft studieren. Generell verdrängen die aufgedampften Metallatome beim Auftreffen auf die Molekülschicht einen Teil der Moleküle von der Oberfläche. Daher wurden neben der Monolage Benzol bzw. der Bilage Wasser auf Ni(111) vor allem Multilagen beider Moleküle als Pufferschicht für die auftreffenden Metall Atome präpariert.

Für das Wachstum dünner Kupfer Filme auf einer mit Benzol vorbedeckten Oberfläche läßt sich folgendes aussagen: Kupfer verdrängt beim Aufdampfen Benzolmoleküle von der Oberfläche, aber reagiert weder unmittelbar beim Aufdampfen noch beim Heizen bis 600 K mit Benzol. Abhängig von der Benzol Vorbedeckung und der aufgedampften Cu Menge lassen sich beim Heizen nach 600 K darüberhinaus zwei Fälle unterscheiden. Für  $\theta_{Cu} \geq 1$  ML und einer Vor-

bedeckung von 20 ML Benzol werden selbst nach Tempern auf 600 K intakte Benzolmoleküle von dem Cu Film abgedeckt. Für  $\theta_{Cu} = 3$  ML verbleibt sogar mindestens das dreieinhalbfache einer Monolage auf der Oberfläche. Ist die Benzol-Vorbedeckung geringer als 20 ML, so verbleiben entsprechend weniger Moleküle auf der Oberfläche. Für eine aufgedampfte Cu Menge  $\leq 1$  ML wird unabhängig von der Benzol-Vorbedeckung folgendes beobachtet: Die Benzol-Moleküle desorbieren bzw. dissoziieren beim Heizen zu höheren Temperaturen auf der Ni(111) Oberfläche. Für 0,04 ML Cu bzw. 0,13 ML Cu aufgedampft auf 20 ML Benzol beginnt Kupfer bei 600 K mit Nickel eine Oberflächenlegierung zu bilden.

Für kleine Mengen von aufgedampftem Chrom ( $\theta_{Cr} \leq 0,5$  ML) bildet sich dagegen bei 100 K ein Chrom-Benzol-Komplex (vermutlich Bis(Benzol)Chrom), der bei Heizen zerfällt. Für größere Chrom Mengen ( $\theta_{Cr} > 0,5$  ML) ist bereits bei 100 K eine metallische Chrom Spezies auf der Oberfläche vorhanden. Das metallische Chrom vermag mehrere Lagen teilweise intakten und teilweise dissoziierten Benzols nach Tempern auf bis zu 600 K auf der Oberfläche zu halten.

Beim Aufdampfen von Kupfer auf die Wasser-Bilage auf Ni(111) desorbiert ein Teil des Wassers während des Aufdampfprozesses des Metalls, und Kupfer befindet sich von Beginn an in Kontakt zum Nickel. Kleine Mengen Kupfer ( $\theta_{Cu} < 1$  ML), aufgedampft bei 120 K auf Wasser-Multilagen, bilden in den isolierenden Wasser-Multilagen metallische Cluster, deren Durchschnittsgröße von der Kupfermenge abhängt, deren Dichte aber konstant bleibt. Bei Heizen auf 220 K desorbiert der größte Teil der Wasser Moleküle und nur ein kleiner Teil verbleibt teilweise dissoziiert auf der Oberfläche. Nach Heizen auf 400 K ist nur noch atomarer Sauerstoff der vollständig dissoziierten Wasser Moleküle auf der Oberfläche vorhanden und Kupfer bildet einen Film in direktem Kontakt zum Ni(111) Substrat aus. Für größere Mengen Kupfer ( $\theta_{Cu} \geq 1$  ML) ist dagegen bereits unmittelbar nach der Präparation bei 120 K ein Teil der Kupferatome in direktem Kontakt zum Nickel Substrat.

Bei Vorbelegung des Substrats mit einer Bilage Wasser bildet sich für eine Chrom Bedeckung  $\theta_{Cr} = 1$  ML nach Tempern auf 450 K eine hochgeordnete Struktur aus. Die mittels LEED beobachtete Überstruktur ist der um 4 % komprimierten (100) Oberfläche von Chrom sehr ähnlich auf der sich 0,5 ML Sauerstoff, angeordnet in einer  $c(2 \times 2)$  Struktur befinden. Dagegen bildet sich für eine Vorbelegung des Substrats mit 10 ML Wasser, d.h. einem großen Überschuss an

Sauerstoff auf der Oberfläche bereits während der Präparation bei 100 K Chromoxid. Durch Heizen wird weiteres Chrom oxidiert. Die Stöchiometrie des Chromoxidfilms entspricht allerdings nicht  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , da neben  $\text{Cr}^{3+}$  vor allem  $\text{Cr}^{2+}$  auftritt.



# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>1 Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1 Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung . . . . .	3
1.1.1 Das Problem des Referenzniveaus . . . . .	5
1.1.2 Chemische Verschiebungen und dynamische Prozesse . . . . .	6
1.1.3 Metallische Abschirmung und Linienform . . . . .	8
1.1.4 Quantitative Analyse . . . . .	9
1.2 Photoelektronenspektroskopie mit UV-Strahlung . . . . .	10
1.3 Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie . . . . .	11
<b>2 Experimentelles</b>	<b>13</b>
2.1 Das Vakuumsystem . . . . .	13
2.2 Kryostat und Probenaufhängung . . . . .	18
2.3 Präparation des Kristalls . . . . .	22
2.4 Durchführung der Messungen . . . . .	22
2.5 Datenauswertung . . . . .	24
2.6 Messungen am Synchrotron . . . . .	26
<b>3 Kupfer auf C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>	<b>29</b>
3.1 Reine Benzolschichten . . . . .	29
3.2 Kupfer auf der gesättigten Benzol-Monolage . . . . .	34
3.3 Kupfer auf Benzol-Multilagen . . . . .	37
3.3.1 Verhalten bei 100 K . . . . .	37
3.3.2 Verhalten nach Tempern . . . . .	41
3.3.3 Zusammenfassung . . . . .	49
<b>4 Chrom auf C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>	<b>53</b>
4.1 Chrom auf Benzol Multilagen . . . . .	53
4.1.1 Experiment . . . . .	53
4.1.2 Ergebnisse und Diskussion . . . . .	54
4.1.3 Zusammenfassung . . . . .	62
4.2 Bis(Benzol)Chrom auf Ni(111) . . . . .	64

<b>5</b>	<b>Kupfer auf D<sub>2</sub>O</b>	<b>71</b>
5.1	Reine Wasserschichten . . . . .	71
5.2	Kupfer auf Wasser-Bilagen . . . . .	74
5.3	Kupfer auf Wasser-Multilagen . . . . .	78
5.3.1	Verhalten bei 120 K . . . . .	78
5.3.2	Verhalten nach Tempern . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Chrom auf D<sub>2</sub>O</b>	<b>89</b>
6.1	Chrom auf Wasser-Bilagen . . . . .	89
6.2	Chrom auf Wasser-Multilagen . . . . .	99
6.2.1	Verhalten bei 100 K . . . . .	99
6.2.2	Verhalten nach Tempern . . . . .	102
6.2.3	Zusammenfassung . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>111</b>

# Abbildungsverzeichnis

---

1.1	Energiediagramm des Photoemissionsprozesses . . . . .	4
2.1	Apparatur von vorne . . . . .	14
2.2	Darstellung des Vakuumsystems nach DIN 28 401 . . . . .	15
2.3	Schnittzeichnung des Analysators . . . . .	17
2.4	Konstruktionszeichnung des Manipulatorkopfes . . . . .	19
2.5	Kryostatenkopf mit Probenhalter . . . . .	19
2.6	Querschnittszeichnung des vorderen Teils des Kryostaten . . . . .	20
2.7	Der Kryostatenkopf vor dem Zusammenbau . . . . .	21
2.8	Schematische Darstellung des winkelauflösenden Analysators . . . . .	26
3.1	XPS und TPD Spektren für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ Benzol Monolage . . . . .	30
3.2	TPD Spektren für verschieden dicke Multilagen Benzol . . . . .	32
3.3	XPS Spektren für verschieden dicke Multilagen Benzol . . . . .	33
3.4	Relative C 1s und Ni $2p_{3/2}$ Peak Intensitäten für Cu auf der Monolage Benzol . . . . .	34
3.5	Partialdruck von Benzol während des Aufdampfens von Cu auf die Benzol-Monolage . . . . .	35
3.6	[XPS Spektren für 0,75 ML und 1,5 ML Cu auf der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ Benzol-Monolage . . . . .	36
3.7	C 1s und Cu $2p_{3/2}$ XPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 20 ML Benzol . . . . .	38
3.8	Flächen der Abb. 3.7 angefitzten C 1s Peaks sowie des entsprechenden Cu $2p_{3/2}$ Peaks aufgetragen gegen die Cu Menge. . . . .	39
3.9	C 1s und Cu $2p_{3/2}$ XPS Spektren für 2 ML Cu auf verschiedenen Mengen Benzol . . . . .	40

3.10	3 ML Cu auf 20 ML Benzol für 100 K, 200 K, 400 K und 600 K . . . . .	41
3.11	Flächen der Abb. 3.11 angeftteten C 1s Peaks sowie des entsprechenden Cu 2p <sub>3/2</sub> Peaks für 3 ML Cu auf 20 ML Benzol aufgetragen gegen die Temperatur. . . . .	43
3.12	C 1s und Cu 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 20 ML Benzol nach Tempern auf 200 K . . . . .	44
3.13	C 1s und Cu 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für 2 ML Cu auf verschiedenen Mengen Benzol nach Tempern auf 200 K . . . . .	46
3.14	C 1s und Cu 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 20 ML Benzol nach Tempern auf 600 K . . . . .	47
3.15	Gesamtfläche der C 1s XPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 20 ML Benzol nach Tempern auf 600 K aus Abb. 3.14 aufgetragen gegen die aufgedampfte Cu Menge. . . . .	48
3.16	C 1s und Cu 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für 2 ML Cu auf verschiedenen Mengen Benzol nach Tempern auf 600 K . . . . .	49
3.17	Übersicht der durchgeführten Experimente . . . . .	51
4.1	TPD-Spektrum von 0,25 ML Cr auf 2,5 ML Benzol . . . . .	55
4.2	0,25 ML Cr auf 20 ML Benzol für 100 K, 200 K, 400 K und 600 K . . . . .	56
4.3	4 ML Cr auf 20 ML Benzol für 100 K, 200 K, 400 K und 600 K . . . . .	58
4.4	Cr 2p <sub>3/2</sub> Spektren im Bereich von 0,13 ML bis 4,0 ML Cr auf 20 ML C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> . . . . .	59
4.5	C 1s Spektren nach Aufdampfen von 0,25 ML Cr auf 2,5, 5 und 20 ML C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> und Tempern nach 600 K . . . . .	60
4.6	C 1s Spektren nach Aufdampfen von 2 ML Cr auf 2,5, 5 und 20 ML C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> und Tempern nach 600 K . . . . .	62
4.7	C 1s Intensitäten aufgetragen gegen die Cr Bedeckung . . . . .	63
4.8	TPD Spektren von Bis(Benzol)Chrom (BBCr) Multilagen . . . . .	64
4.9	TPD Spektren der Bis(Benzol)Chrom (BBCr) Monolage und einer Multilagenschicht . . . . .	65
4.10	Modell zur Erklärung der zwei Peaks im C 1s Spektrum der BBCr Monolage . . . . .	66
4.11	C 1s und Cr 2p <sub>3/2</sub> Spektren von Bis(Benzol)Chrom im Vergleich mit C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> und 0,13 ML Cr auf Ni(111) . . . . .	68

4.12	UPS Spektren von BBCr Multilagen, einer BBCr Monolage und einer Benzol ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage. a) He II b) $\hbar\omega = 50$ eV und $\alpha = 45^\circ$ . . . . .	69
4.13	Winkelaufgelöste UPS Spektren der BBCr Monolage. . . . .	70
5.1	TPD Spektren einer Wasser-Bilage und 2 Multilagen Wasser . . . . .	72
5.2	XPS und UPS Spektren reiner Wasserschichten . . . . .	73
5.3	O 1s und Cu 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 1 BL Wasser	75
5.4	TPD Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 1 BL Wasser . . . . .	76
5.5	O 1s und Cu 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für 2 ML Cu auf 1 BL Wasser nach Tempern	77
5.6	O 1s und Cu 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 5 ML Wasser	79
5.7	Doppeltlogarithmische Auftragung der Bindungsenergieverschiebung des Cu 2p <sub>3/2</sub> Peaks bei 5 ML Wasservorbedeckung gegen die Kupferbedeckung. . . . .	80
5.8	He II UPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 5 ML Wasser . . . . .	81
5.9	Korrigierte He II UPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 5 ML Wasser	82
5.10	O 1s und Cu 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für 0,5 ML Cu auf 5 ML Wasser nach Tempern	83
5.11	He II UPS Spektren für 0,5 ML Cu auf 5 ML Wasser nach Tempern . . . . .	85
5.12	He II UPS Spektren für 2 ML Cu auf 5 ML Wasser nach Tempern . . . . .	86
5.13	Detail - He II UPS Spektren für Cu auf 5 ML Wasser nach Tempern auf 400 K .	87
6.1	O 1s und Cr 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für 0,5 ML Cr und 1 ML Cr auf 1 BL Wasser .	90
6.2	O 1s und Cr 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für 1,5 ML Cr auf 1 BL Wasser . . . . .	91
6.3	TPD-Spektrum von 1 ML Cr auf 1 BL Wasser (m/e = 4 und 20); Heizrate: 2 K/s	92
6.4	Zwei mögliche Bindungsmodelle zur Erklärung der O 1s XPS Spektren für 1 und 1,5 ML Cr auf 1 BL Wasser nach Tempern auf 250 K . . . . .	95
6.5	LEED-Bild für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser nach Tempern auf 600 K . . . . .	96
6.6	LEED-Bilder für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser für 100 K, 250 K, 450 K und 600 K	97
6.7	He II UPS Spektren für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser nach Tempern . . . . .	98
6.8	O 1s und Cr 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für verschiedene Mengen Cr auf 10 ML Wasser	100
6.9	O 1s und Cr 2p <sub>3/2</sub> XPS Spektren für 1 ML Cr auf verschiedenen Mengen Wasser	101

---

6.10	Prozentualer Anteil von $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ und metallischem Cr am jeweiligen Cr $2p_{3/2}$ Gesamtsignal für $\theta_{\text{Cr}} = 0,5 \text{ ML} - 6 \text{ ML}$ auf 10 ML $\text{D}_2\text{O}$ . . . . .	102
6.11	TPD Spektren für verschiedene Mengen Cr auf 4 ML Wasser . . . . .	103
6.12	4 ML Cr auf 10 ML $\text{D}_2\text{O}$ für 100 K und Temperschritte bis 800 K . . . . .	104
6.13	O 1s und Cr $2p_{3/2}$ XPS Spektren für verschiedene Mengen Cr auf 10 ML Wasser nach Tempern auf 200K . . . . .	105
6.14	O 1s und Cr $2p_{3/2}$ XPS Spektren für verschiedene Mengen Cr auf 10 ML Wasser nach Tempern auf 400K . . . . .	106
6.15	O 1s und Cr $2p_{3/2}$ XPS Spektren für verschiedene Mengen Cr auf 10 ML Wasser nach Tempern auf 600K . . . . .	107
6.16	He II UPS Spektren für 1 ML Cr auf 4 ML Wasser nach Tempern . . . . .	108
6.17	Übersicht der durchgeführten Experimente . . . . .	110





# Einführung

---

In den vergangenen zehn Jahren wurden zahllose Polymer-Systeme auf Oberflächen untersucht, auf die im Vakuum dünne Metallfilme aufgedampft wurden, da insbesondere das detaillierte Verständnis der Metall-Polymer Grenzfläche von großer technologischer Bedeutung ist. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich speziell mit der Interdiffusion von Metallen und Polymeren und der Charakterisierung der Prozesse an der Grenzfläche mit Hilfe von röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS) [1–7]. Die reaktiven Übergangsmetalle (z.B. Chrom oder Titan) werden häufig dazu verwendet die Adhäsion an Metall/Polymer Grenzflächen zu fördern [8, 9]. Die Adhäsion ist dabei auf Polymeren, welche sauerstoffhaltige Gruppen besitzen, um das zwei- bis zehnfache höher als auf solchen ohne Sauerstoff [10]. Weniger reaktive Metalle (z.B. Kupfer oder Silber) werden dagegen häufig als reflektierende Schichten auf Polymeren verwendet.

Weiterhin wurden vielfach auch die Reaktionen und Wechselwirkungen von im Vakuum aufgedampften Metallen mit verschiedenen organischen funktionellen Endgruppen (OFGs) von Molekülen sich selbst ordnender Monolagen (SAMs) studiert [11–14]. Diese SAMs (self-assembled monolayers) erfüllen den Wunsch nach einer hochgeordneten organischen Oberfläche gleicher chemischen Zusammensetzung, um Wechselwirkungen an Metall/Organik Grenzflächen detailliert studieren zu können. Auch dabei wird beobachtet, daß Chrom bevorzugt mit Sauerstoff reagiert und edlere Metalle wie Kupfer ohne zu reagieren in die Schichten diffundieren.

Auf der anderen Seite wurde in zahlreichen Untersuchungen die Rolle von adsorbierten Gasen in der Metall-auf-Metall-Epitaxie untersucht, um mit ihrer Hilfe das epitaktische Wachs-

tum besser kontrollieren zu können [15–17]. Dabei geht es vor allem um ein fundamentales Verständnis der stattfindenden Prozesse beim Wachstum ultradünner Metallfilme im UHV, um so Möglichkeiten zur Steuerung auf atomarer Ebene zu entwickeln, die es gestatten, neuartige Verbindungen zu synthetisieren. Dazu wurden bisher meist atomare Präadsorbate studiert.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Wachstum ultradünner Kupfer- bzw. Chrom-Filme auf Ni(111), das mit verschiedenen dicken Schichten an Wasser bzw. Benzol vorbelegt wurde. Im Gegensatz zu den eben erwähnten Untersuchungen der Metall-auf-Metall-Epitaxie mit atomaren Koadsorbaten wurden nun erstmals vergleichsweise größere Moleküle verwendet. Die Verwendung von Molekülen gestattet es, auf einfache Weise Multilagendünnschichten dieser Moleküle auf dem Substrat zu absorbieren und so isolierende Pufferschichten herzustellen. Je nach verwendetem Molekül gibt es eine mehr oder weniger starke attraktive intermolekulare Wechselwirkung. Wasser z. B. besitzt ein starkes Dipolmoment, bildet ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen und vermag wegen des enthaltenen Sauerstoffs die aufgedampften Metalle zu oxidieren. Benzol dagegen besitzt kein Dipolmoment und bildet lediglich van der Waals-Bindungen aus. Als Substrat für alle Experimente diente die Ni(111) Fläche. Nickel ist ein Metall der Gruppe VIIIb der Übergangselemente mit der Elektronenkonfiguration  $[Ar]3d^84s^2$  und fcc-Kristallstruktur. Die Gitterkonstante beträgt  $3,52 \text{ \AA}$  [18, 19]. Es wurde jedoch kein signifikanter Einfluß des Substrats auf das Wachstum der Metallfilme auf den Molekülschichten erwartet.

Die aus den verwendeten Metallen Cu und Cr sowie den eingesetzten Molekülen  $C_6D_6$  und  $D_2O$  sich insgesamt ergebenden vier Kombinationen aus aufgedampftem Metall und Adsorbatmolekül werden jeweils in einem eigenen Kapitel behandelt. Dabei wurde vor allem die hochaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung verwendet, da mit dieser Methode entscheidende Erkenntnisse zur Identifikation qualitativer Unterschiede zwischen den verschiedenen Metall/Adsorbat Reaktionen möglich sind. Weil die untersuchten Metalle Kupfer und Chrom sowie die verwendeten Adsorbatmoleküle Wasser und Benzol so entgegengesetzte Eigenschaften besitzen, lassen sich die möglichen Szenarien einer Wechselwirkung an der Metall/Adsorbatmolekül Grenzfläche in einem weiten Bereich modellhaft studieren.

# Physikalische Grundlagen

---

## 1.1 Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung

Die Photoelektronenspektroskopie, bei der durch die Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung emittierte Elektronen nach ihrer Energie detektiert werden, ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Oberflächen und dünnen Schichten. Liegt die Anregungsenergie im Bereich weicher Röntgenstrahlung ( $\hbar\omega = 100 - 5000 \text{ eV}$ ) so spricht man von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, bzw. XPS). [20, 21]

Da Elektronen dieser Energie in Festkörpern freie Weglängen von etwa  $5 - 50 \text{ \AA}$  besitzen [22–24], ist die Methode zur Analyse von Oberflächen geeignet. Für die weite Verbreitung der Spektroskopie von Rumpfniveaus mit XPS sind im wesentlichen drei Eigenschaften von Bedeutung:

- Die Rumpfniveaus der einzelnen Elemente besitzen deutlich voneinander verschiedene Bindungsenergien.
- In Abhängigkeit von der Umgebung und damit der lokalen Ladung eines Atoms treten Verschiebungen der Rumpfniveau-Bindungsenergie auf.
- Der Wirkungsquerschnitt ist in guter Näherung von diesen Verschiebungen unabhängig.

Aufgrund des photoelektrischen Effektes werden durch Photonen der Energie  $\hbar\omega$  Elektronen mit der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - e\Phi_s \quad (1.1)$$

emittiert. Dabei bezeichnet man mit  $E_B$  die Bindungsenergie (Ionisierungsenergie) eines bestimmten Rumpfniveaus und  $e\Phi_s$  als die Austrittsarbeit der Probe. Abb. 1.1 zeigt das Energie-Diagramm für den Fall einer nichtisolierenden Probe, die leitend mit dem Analysator verbunden ist. Für diesen Fall stimmen die Fermi Niveaus der Probe (links) und des Analysators (rechts) überein. Das gemeinsame Fermi Niveau  $E_F$  stellt daher auch ein gutes Referenzniveau für die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons dar, weil das Photoelektron im Analysator bezüglich dessen Vakuumniveau  $vac_a$  nachgewiesen wird und bei bekannter Austrittsarbeit des Analysators  $e\Phi_a$  die Bindungsenergie des Rumpflochs  $E_B$  bestimmt werden kann, ohne die Austrittsarbeit der Probe  $e\Phi_s$  zu kennen. Auf Probleme in Bezug auf die Wahl des Referenzniveaus wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

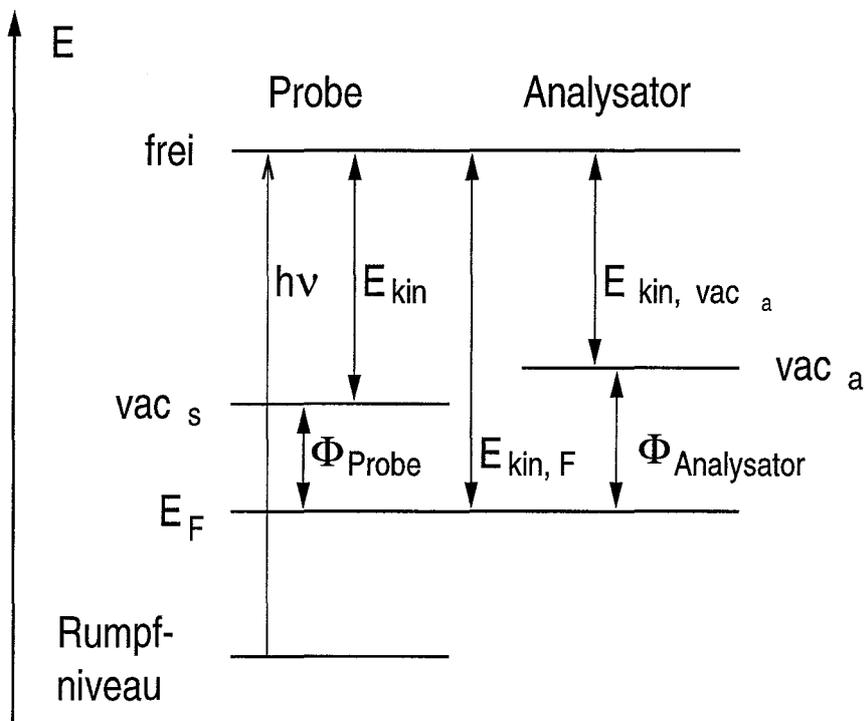


Abbildung 1.1: Energiediagramm des Photoemissionsprozesses

### 1.1.1 Das Problem des Referenzniveaus

Für die Bestimmung der Bindungsenergie eines bestimmten Rumpfniveaus ist es allgemein notwendig ein Referenzniveau als Bezugspunkt anzugeben. Dabei stellt das Vakuumniveau  $E_v^\infty$  den natürlichen Referenzpunkt für Rechnungen und Messungen in der Gasphase dar, da es per Definition der Nullpunkt der Bindungsenergie des Elektrons ist. Für Messungen an Festkörperoberflächen ist dagegen das Fermi-niveau  $E_F$  ein geeigneter Bezugspunkt, d.h. die Bindungsenergie eines bestimmten Rumpfniveaus wird in Bezug zur Bindungsenergie eines Elektrons am Fermi-niveau angegeben. Vakuumniveau und Fermi-niveau unterscheiden sich um die Austrittsarbeit  $e\Phi_s$  der Probe. Dabei hängt die Austrittsarbeit  $e\Phi_s$  von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche ab und ist deshalb eine lokale Größe. Die damit verbundenen Schwierigkeiten einer exakten Messung von  $e\Phi_s$  bedeuten, daß bei Photoemissionsmessungen an Oberflächen Rumpfniveau Bindungsenergien nie exakt auf das Vakuumniveau  $E_v^\infty$  bezogen werden können, wie dies bei Messungen in der Gasphase möglich ist. Weil die Austrittsarbeit aus Beiträgen des Volumens und der Oberfläche besteht ist es auch üblich, beide konzeptionell zu trennen und ein chemisches Potential des Volumens  $\mu$  zu definieren und von den übrigen Beiträgen zu separieren [25].

$$e\Phi_s = e\Delta\phi_s - \mu \quad (1.2)$$

Dies ist zwar keine vollständige Separation, da  $e\Delta\phi_s$  neben Beiträgen der Oberfläche auch den elektrostatischen Anteil des Volumens enthält, aber für das Jellium-Modell für Metalle ist der elektrostatische Anteil des Volumens Null und  $e\Delta\phi_s$  gleich der Oberflächendipolschicht.

Adsorbate verändern im allgemeinen die Austrittsarbeit um  $e\Delta\Phi_s$ . Gedanklich zerlegt man die beobachtete Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption eines Atoms oder Moleküls in zwei Teilschritte. Zunächst betrachtet man allein die elektrostatische Wechselwirkung des Atoms oder Moleküls mit der Oberfläche und erst danach die dynamische elektronische Wechselwirkung (Bindung). So ändert sich die Bindungsenergie eines Rumpfniveaus in Bezug auf  $E_v^\infty$ ,  $E_B^{\text{vac}}$  allein aufgrund der Tatsache, daß sich ein Atom oder Molekül nahe der Oberfläche innerhalb der ins Vakuum auslaufenden Dipolschicht befindet und ein Photoelektron deshalb einen Teil des elektrostatischen Potentials an der Oberfläche spürt. Jedoch ist bereits diese Verschie-

bung nicht exakt zu bestimmen, da sie sowohl vom genauen Verlauf des elektrostatischen Potentials nahe der Oberfläche als auch von dem Ort der Entstehung des Rumpflochs innerhalb des Potentials abhängt. Die Kenntnis von  $e\phi(x)_s$  am Ort der Entstehung des Rumpflochs führt zu  $E_B^F$ , der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus in Bezug auf  $E_F$  unter Vernachlässigung jeglicher Bindung.

Bei Berücksichtigung von dynamischen elektronischen Wechselwirkungen ändert sich  $E_B^F$ , weil sich z.B. aufgrund von Ladungstransfer die Oberflächendipolschicht ändert. Dabei kann es einen signifikanten Unterschied ausmachen, ob das Adatom oder Molekül eher auf der Vakuumseite seines eigenen Dipols sitzt oder auf der Oberflächenseite. Dies bedeutet insgesamt, daß zur theoretischen Bestimmung der genauen Bindungsenergieverschiebung vom freien Atom oder Molekül zum adsorbierten detaillierte Kenntnisse sowohl des Anfangszustands als auch des Endzustands nötig sind. Eine ausführliche Diskussion des Problems des Referenzniveaus findet sich z.B. bei W. F. Egelhoff [26]. Auf die in diesem Absatz angesprochene „Antwort“ des elektronischen Gesamtsystems auf das entstandene Photoloch und die Begriffe des Anfangs- und Endzustandseffektes bei der Photoemission wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

### 1.1.2 Chemische Verschiebungen und dynamische Prozesse

Zur qualitativen Analyse mit XPS werden die Verschiebungen der Photoemissionspeaks auf der Bindungsenergieskala herangezogen. Die genaue Position einer Rumpfniveaulinie hängt vom chemischen Zustand des untersuchten Atoms ab. So findet z. B. bei einem Metalloxid ein Ladungstransfer zum Sauerstoff hin statt, was dazu führt, daß der entsprechende Zustand im XPS Spektrum des Metalls bei höherer Bindungsenergie als der Zustand des nichtoxidierten Metalls auftritt. Daher liefert ein XPS Spektrum Information über die Bindungseigenschaften und Oxidationszustände der Elemente in einem System. Die Hauptlinie im XPS Spektrum eines Metalls entspricht dem vollständig abgeschirmten Endzustand. Vollständig abgeschirmt bedeutet, daß das photoionisierte Atom die Ladung eines Elektrons anzieht, welche das Rumpfloch dann vollständig abschirmt. Falls das Rumpfloch nicht vollständig abgeschirmt wird, entspricht dies einem angeregten Zustand, welcher dann bei einer höheren Bindungsenergie im XPS Spektrum erscheint.

Im allgemeinen Sprachgebrauch unterscheidet man zwischen Anfangszustands- und Endzustandseffekten. Der Einfluß der effektiven Ladung am Ort des emittierenden Atoms auf die gemessene Bindungsenergie des Rumpfelektrons wird zum Beispiel als Anfangszustandseffekt bezeichnet. Durch eine geringere effektive Ladung des Atoms wird die Bindungsenergie erhöht, da die effektive Kernladungszahl für das emittierte Rumpfelektron größer wird und umgekehrt. Die Verschiebung der Elektronenzustände von Adsorbatatomen bei der Chemisorption ist ebenfalls zu den Anfangszustandseffekten zu rechnen. Ebenso ist die Duplett-Aufspaltung durch die Spin-Bahn Kopplung von Elektronen mit einem Bahndrehimpuls  $l \geq 1$  ein Anfangszustandseffekt.

Alle dynamischen Prozesse, die mit der Relaxation des beim Photoemissionsprozeß entstehenden Lochs zusammenhängen bezeichnet man als Endzustandseffekte. Bei der Photoionisation entsteht durch das Entfernen eines Rumpfelektrons eine positive Ladung von 1. Aufgrund dieser positiven Ladung verteilen sich die Elektronen des Systems neu, um die Gesamtenergie zu erniedrigen (Relaxation). Die gemessenen Bindungsenergien sind daher niedriger, als in dem hypothetischen Fall nichtrelaxierter Orbitale. Allgemein unterscheidet man zwischen intra-atomaren Relaxationseffekten, worunter man den Einfluß des Lochs auf die übrigen Elektronen desselben Atoms versteht, und extra-atomaren Relaxationseffekten, bei denen die Reaktion aller Elektronen der Umgebung auf das entstandene Loch betrachtet wird. So ist es zum Beispiel auch möglich, daß das gesamte Vielteilchensystem sich nicht im energetisch niedrigsten Zustand befindet. Zwei-Elektronen-Prozesse, bei denen ein zusätzliches Elektron in ein höheres Orbital angeregt wird, werden als „shake-up“-Prozesse bezeichnet und führen in Photoemissionsspektren zu einem zusätzlichen Satelliten-Peak bei höherer Bindungsenergie [27]. Falls das energetisch hoch liegende Elektron ins Kontinuum befreit wird spricht man von einem „shake-off“-Prozeß. Der Abstand des Satelliten zum Hauptpeak gibt die Energie dieses Anregungsprozesses wieder. Der „shake-up“ bzw. „shake-off“ Prozeß spielt vor allem in der Gasphase und bei Physisorbaten, aber auch bei Chemisorbaten eine Rolle [28, 29].

Bei schwach chemisorbierten Systemen treten noch weitere Satellitenstrukturen auf, die im Einzelfall sogar mehr Intensität als der Hauptpeak haben können. Dabei handelt es sich um mehr oder weniger gut abgeschirmte Endzustände unter Beteiligung der Substratelektronen. Dabei existiert im Adsorbatkomplex fast immer ein unbesetztes oder nur teilweise besetztes Niveau,

das durch die Photoionisation (Coulomb-Anziehung des Photoelectrons) unter die Fermikante abgesenkt wird. Durch Ladungstransfer aus dem Substrat wird das Photoelectron sehr effektiv abgeschirmt [30,31].

Weitere Satelliten von Adsorbatpeaks können von Anregungen im Substrat herrühren (Plasmonenanregungen, Interbandübergänge, Exzitonen). Ein Beispiel für einen XPS-Satelliten in Metallen ist der sehr gut untersuchte sogenannte „6 eV Satellit“ des Nickels [32, 33]. Er findet seine Erklärung in der Bandstruktur des Nickels, bei der die  $3d^9$  Zustände innerhalb des  $4s$  Bandes liegen und es daher zwei Möglichkeiten der Abschirmung gibt. Aufgrund der Coulomb Anziehung des Rumpfloches werden die unbesetzten  $d$ -Zustände so weit abgesenkt, daß zusätzliche Ladung das  $d$ -Band auffüllen kann. Diese  $3d^{10}$  Konfiguration entspricht der Hauptlinie. Darüber hinaus kann das Rumpfloch jedoch auch innerhalb des breiten  $4s$  Bandes abgeschirmt werden. Im Endeffekt führt dies zu einem zwei-Loch-ein-Elektron-Zustand, nämlich dem ursprünglichen Rumpfloch und einem Loch im  $3d$ -Band. Diese Konfiguration entspricht der Satellitenlinie.

### 1.1.3 Metallische Abschirmung und Linienform

Da bei Metallen das Leitungsband nur teilweise gefüllt ist, sind kontinuierliche Elektron-Loch-Anregungen auch mit sehr geringer Energie direkt an der Fermikante möglich. Die Wahrscheinlichkeit für eine Elektron-Loch-Anregung nimmt mit abnehmender Anregungsenergie zu. Daher treten sogenannte Schwellensingularitäten auf, die in der Literatur unter dem Namen MND-Theorie (nach G. D. Mahan, P. Nozières und C. T. de Dominicis) bekannt sind [34–37]. Die entstehende Funktion der asymmetrischen Peakform wurde zuerst von Nozières und de Dominicis abgeleitet [37]. Weiter Beschreibungen der Linien Formen wurden von S. Doniach und M. Šunjić, P. H. Citrin, S. Hüfner et al, G. D. Mahan und von G. K. Wertheim und L. R. Walker angegeben [36, 38–41]. Allgemein nehmen die Asymmetrien mit zunehmender Zustandsdichte am Fermi-niveau zu. Die am häufigsten verwendete Parametrisierung ist die von S. Doniach und M. Šunjić, in deren Rahmen die XPS Linienformen durch eine analytische Faltung von Asymmetrie und Lebensdauer-Verbreiterung mit Hilfe eines Parameters ( $\alpha$ ) beschrieben werden [38]:

$$I(E) = \frac{\Gamma(1 - \alpha)}{[(E - E_0)^2 + \gamma^2]^{(1-\alpha)/2}} \cos\left\{\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan\left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)\right\}. \quad (1.3)$$

Darin ist  $\Gamma$  die Gammafunktion,  $E_0$  die Energielage, die sich ohne Elektron-Loch-Anregungen ergeben würde und  $2\gamma$  die durch die endliche Lebensdauer des Photolochs hervorgerufene Halbwertsbreite der zugrunde liegenden Lorentzlinie. Der Parameter  $\alpha$  beschreibt die Asymmetrie der gemessenen Linie  $I(E)$  und hängt unter anderem von der Stärke der Elektron-Loch-Paar-Kopplung, der Zustandsdichte an der Fermikante [42] und der Zeitkonstanten ab mit der das Loch erzeugt wird [43]. Dieses Modell läßt sich am besten auf Metalle anwenden, die freien Elektronen Charakter besitzen. Es wird jedoch häufig auch bei anderen Systemen benutzt. Für Metalle mit einer hohen d-Zustandsdichte am Fermi-niveau setzt eine bessere Beschreibung der Asymmetrie allerdings die genaue Berücksichtigung der Zustandsdichtefunktion im Ausdruck für Linienform voraus [41]. Ausdrücke für solche Linienformen lassen sich nur mit mehr als einem Parameter parametrisieren [41].

#### 1.1.4 Quantitative Analyse

XPS eignet sich zur elementspezifischen quantitativen Analyse, da durch die Anregung mit Röntgenstrahlung Elektronen aus Rumpfniveaus angeregt werden, die stark lokalisiert und atom-spezifisch sind. Allgemein ist die Intensität eines Rumpfniveaueaks  $I(Z_c, a, \hbar\omega)$  dabei von zahlreichen Größen abhängig, die im Detail nur schwer zu bestimmen sind.

$$I(Z_c, a, \hbar\omega) \sim \sigma(Z, a, \hbar\omega)(1 - P_s(Z_c, a, \hbar\omega)) \cdot c_{eff}(Z) \cdot \Lambda(E_K) \cdot S(E_K) \quad (1.4)$$

In diesem Ausdruck ist  $\sigma$  ist der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation,  $P_s$  die „shake-up/shake-off“ Wahrscheinlichkeit (mit anderen Worten die Intensität, welche in Satelliten anstatt in der Hauptlinie auftritt),  $c_{eff}$  die effektive Konzentration des Elementes  $Z$ ,  $\Lambda$  die effektive Austrittstiefe und  $S$  die Spektrometer-Transmission [44].  $Z_c$  bezeichnet das Element  $Z$  in einer bestimmten chemischen Umgebung,  $a$  ein bestimmtes Rumpfniveau und  $E_K$  die kinetische Energie des Photoelektrons. Die effektive Konzentration  $c_{eff}$  repräsentiert dabei einen Durchschnitt über die analysierte Region der Oberfläche. Die exponentielle Dämpfung der

Photoelektronen-Intensität führt zusätzlich zu einem stärkeren Beitrag im Spektrum aus dem oberflächennächsten Bereich. Die Intensität eines bestimmten Elementes hängt also nicht nur von der durchschnittlichen Konzentration innerhalb der gesamten Informationstiefe ab, sondern auch von der vertikalen Verteilung des Elementes.

Glücklicherweise vereinfacht sich der Ausdruck 1.4 in vielen Fällen, so z.B. für Vergleiche zwischen Rumpfniveaus ähnlicher kinetischer Energie, bei denen die Abhängigkeit der Spektrometer-Transmission und der Austrittstiefe von der kinetischen Energie vernachlässigt werden kann. Da die Spektrometer-Transmission mit zunehmender kinetischer Energie abnimmt, die Austrittstiefe mit zunehmender kinetischer Energie aber zunimmt, ist es bei ähnlicher kinetischer Energie eine vernünftige Näherung, die beiden Ausdrücke gegenseitig zu kompensieren und fortfallen zu lassen. Für Elemente, die einander im Periodensystem nahe stehen sind darüberhinaus die Wirkungsquerschnitte der Photoionisation sehr ähnlich. Für den Fall, daß lediglich chemisch verschobene Peaks des gleichen Elements miteinander verglichen werden, geben die gemessenen Intensitäten sogar ein direktes Maß für die Konzentrationen an, vorausgesetzt allerdings, daß die „shake-up/shake-off“ Wahrscheinlichkeit sich nicht ändert.

## 1.2 Photoelektronenspektroskopie mit UV-Strahlung

Da die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation von Valenzzuständen durch Röntgenstrahlung gering sind werden für die Spektroskopie von Valenzniveaus normalerweise Photonenenergien im UV-Bereich verwendet (10-100 eV), weshalb man diese Spektroskopie als UV-Photoelektronenspektroskopie (engl. **U**ltraviolet **P**hotoelectron **S**pectroscopy, bzw. UPS) bezeichnet. Weitere Gründe für die Verwendung von UV-Licht liegen in den meist höheren zur Verfügung stehenden Flüssen und der besseren Monochromatizität der Strahlung im Vergleich zur energiereicheren Röntgenstrahlung. In dieser Arbeit wurde He-Resonanzstrahlung (He II: 40,8 eV) mit einer natürlichen Linienbreite von 80 meV verwendet [45, 46]. Dazu wird das Gas differentiell abgepumpt, um bei der experimentell erforderlichen direkten Verbindung zwischen Gasentladungslampe und Ultrahochvakuumkammer den Druckanstieg in der UHV-Kammer niedrig zu halten. Einen guten Überblick über die Möglichkeiten der Methode bietet der Artikel von E. W. Plummer und W. Eberhardt [47]. Eine direkte Information, welche die

Spektroskopie mit ultraviolettem Licht liefert, ist die Bindungsenergie von Molekülorbitalen. Der Vergleich von Spektren adsorbierter Moleküle mit solchen, die in der Gasphase gemessen wurden erlaubt dann Rückschlüsse auf die Art der Ankopplung des untersuchten Moleküls an das Substrat [48], insbesondere welche Orbitale wesentlich zur Bindung beitragen. Sind solche Gasphasenspektren nicht verfügbar, wird in der Regel das Spektrum der Multilage als Referenz herangezogen. Uniforme Peak-Verschiebungen kommen durch Relaxationseffekte zustande. Differentielle Verschiebungen einzelner Molekülorbitale zeigen deren Beteiligung an der Bindung zum Substrat an.

Die winkelaufgelöste Messung der Intensität von Elektronen aus Molekülorbitalen mit bekannter Symmetrie ermöglicht es, deren Orientierung zur Oberfläche zu bestimmen. Dazu wird allerdings meist Synchrotronstrahlung als intensive, durchstimmbare Strahlungsquelle definierter Polarisation verwendet werden. Diese Eigenschaften der Synchrotronstrahlung ermöglichen Messungen mit selektiver Anregung und guter Statistik in genügend kurzer Zeit.

### 1.3 Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie

Die temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie ist eine relativ einfach zu realisierende Methode, um einen ersten Überblick über die verschiedenen Zustände bzw. die Bindung von Teilchen auf Oberflächen zu gewinnen. Dazu wird das Adsorbat/Substrat-System meist mit konstanter Heizrate erwärmt und die von der Oberfläche desorbierenden Teilchen mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert. Bereits vor 1940 wurden erste Versuche zur Thermodesorption von J. B. Taylor und I. Langmuir durchgeführt [49, 50]. Die Desorptionsrate  $r$  wird zumeist mit der Polanyi-Wigner-Gleichung phänomenologisch beschrieben [51]:

$$r = -\frac{d\theta}{dt} = \theta^m \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (1.5)$$

Dabei bezeichnet man  $m$  als die Desorptionsordnung,  $\nu$  als den Frequenz- oder Präexponentialfaktor,  $E_a$  als die Aktivierungsenergie und  $\theta$  als die (noch) auf der Oberfläche vorhandene Bedeckung. Der Boltzmannfaktor  $\exp(-E_a/kT)$  gibt die Wahrscheinlichkeit für die Überwindung der Aktivierungsenergie  $E_a$  an. Bei einer Desorptionscharakteristik nullter Ordnung ( $m = 0$ ) ist

die Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung  $\theta$ . Die Anstiegsflanken von Peaks verschiedener Anfangsbdeckung fallen zusammen, und mit wachsender Anfangsbdeckung verschiebt das Maximum zu höheren Temperaturen. Diese Art der Desorption ist charakteristisch für Multilagendesorption. Eine Unterscheidung der Ordnungen  $m = 1$  und  $m = 2$  folgt aus der Verschiebung des Maximums mit der Anfangsbdeckung, die bei  $m = 1$  nicht, bei  $m = 2$  jedoch ausgeprägt auftreten sollte [52–54]. Eine Desorption erster Ordnung entspricht der Desorption unabhängiger Teilchen mit konstanter Aktivierungs-Energie von der Oberfläche. Eine Desorptionskinetik zweiter Ordnung wird im einfachsten Fall beobachtet, wenn zwei benachbarte Teilchen im Adsorptionszustand rekombinieren und danach gemeinsam schnell desorbieren.

Mit Hilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung können aus thermischen Desorptionsspektren Bindungsenergien von Adsorbaten auf Oberflächen bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie jedoch nur zur Vorcharakterisierung der Schichten eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Ankopplung von Mono- bzw. Multilagen an die verwendete Ni(111) Oberfläche konnten durch diese Methode Adsorbatschichtdicken bestimmt werden. Weiterhin konnte durch Detektion mehrerer Massen ggf. auf eine stattfindende Dissoziation rückgeschlossen werden.

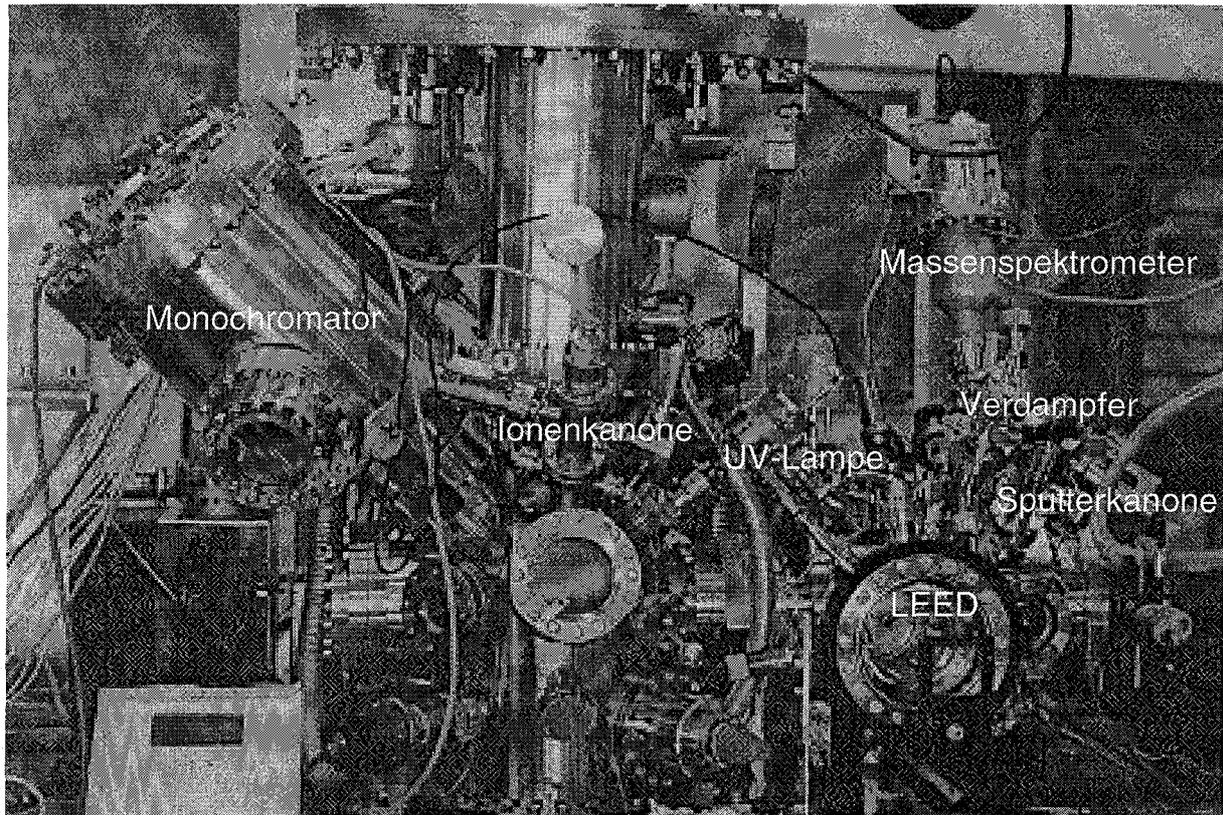
## Experimentelles

---

Die Mehrzahl der Experimente wurden an einem UHV-System mit zwei getrennten Kammern durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein nach unseren Vorstellungen modifiziertes ESCA200 System der Firma Gammapdata Scienta AB [55].

### 2.1 Das Vakuumsystem

Die Apparatur ist ein Edelstahl UHV-System, bestehend aus einer Analysator- und einer Präparationskammer. In Abbildung 2.2 ist das Vakuumsystem der Apparatur unter Verwendung der standardisierten Bildzeichen der Vakuumtechnik skizziert [56]. Sowohl die Analysatorkammer (CA) als auch die Präparationskammer (CP) werden jeweils von einer Kombination aus Vorpumpe (EDWARDS RV 8) und Turbomolekularpumpe (BALZERS TMU 260) gepumpt. Durch Zeolithfallen wird das Aufsteigen von Kohlenwasserstoffen aus dem Pumpenöl der Drehschiebervorpumpen verhindert. Darüber hinaus ist die Präparationskammer mit einer Titansublimationspumpe (FISONS ST22) versehen und die Analysatorkammer verfügt zusätzlich über eine Ionengerterpumpe (VARIAN StarCell 300 l/s) mit eingebauter Titansublimationspumpe. Der Analysator selbst verfügt über eine separate Titansublimationspumpe und der Monochromator



**Abbildung 2.1:** Gesamtdarstellung der Apparatur.

über eine weitere Ionengetterpumpe (VARIAN StarCell 150 l/s). Die zweistufige differentiell gepumpte Drehdurchführung am Manipulator (FISONS DPRF55) wird von der Vorpumpe der Präparationskammer und einer kleinen Ionengetterpumpe (VARIAN VacIon 2 l/s) gepumpt. Der Basisdruck in der Analysatorkammer beträgt typischerweise  $1,5 \times 10^{-10}$  mbar und in der Präparationskammer abhängig von der Vorgeschichte und Raumtemperatur im günstigsten Fall  $\sim 8 \times 10^{-11}$  mbar.

Betrachtet man die Apparatur von vorne (s. Abb. 2.1), so sieht man die beiden nebeneinander angeordneten Kammern, die durch ein Plattenschieberventil voneinander getrennt sind. Die mit  $\mu$ -Metall ausgekleidete Analysatorkammer ist mit einem hemispärischen Energieanalysator von 200 mm Radius und einer theoretischen Auflösung von  $E/\Delta E = 1500$  ausgestattet (Scienta SES 200, s. Abb. 2.3). Die Al  $K\alpha$  Röntgenquelle hinter der Analysatorkammer und der Monochromator befinden sich in ihrem eigenem Vakuumsystem, welches von der Analysatorkammer durch ein  $0,8 \mu\text{m}$  dünnes Al Fenster getrennt ist. Da von der mit Aluminium beschichteten Anode der Röntgenquelle nach dem ersten dreiviertel Jahr des Betriebs ein wesentlicher Teil des Aluminiums am Ort des Brennflecks abgedampft war - dies äußerte sich durch eine um den

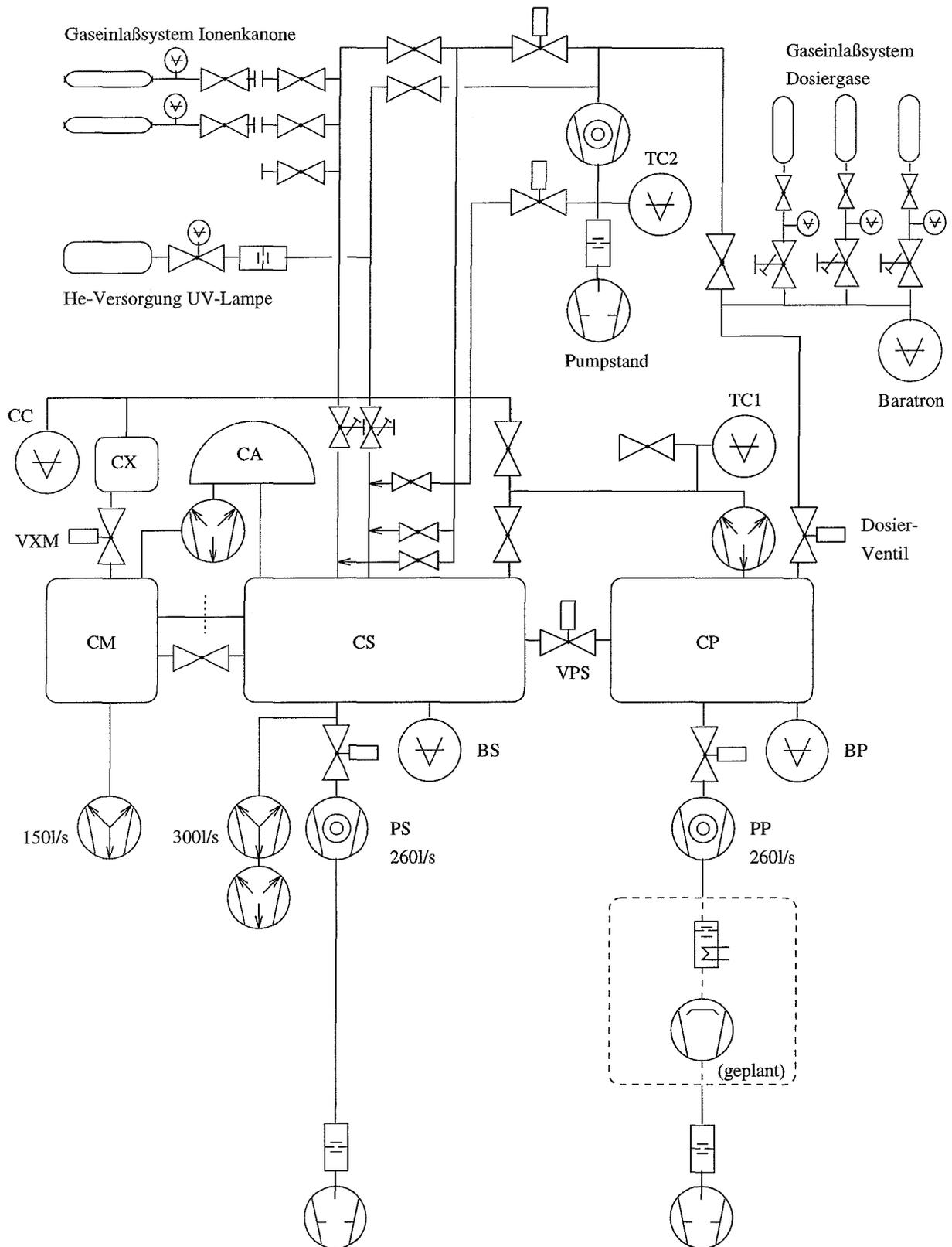


Abbildung 2.2: Darstellung des Vakuumsystems nach DIN 28 401

Faktor 10 schlechtere Zählrate - wurde die Anode getauscht und fortan nur noch mit 0,4 kW Leistung gemessen, um einer raschen Degradation vorzubeugen. Die Monochromatisierung geschieht durch Braggreflexion an sieben einzeln justierbaren Quarzkristallen (Gesamtfläche  $\sim 450 \text{ cm}^2$ ) [57]. So entsteht ein Röntgenfleck von  $1 \times 5 \text{ mm}^2$  auf der Oberfläche, welcher den Photonenfluß auf der Probe weitgehend unabhängig vom Kippwinkel der Probe macht. Dies ist besonders hilfreich bei Experimenten mit streifendem Ausfall, die durchgeführt werden, um die Oberflächenempfindlichkeit zu erhöhen. Die wassergekühlte Röntgenanode wird typischerweise mit 0,6 kW, bzw. 0,4 kW betrieben, um die Röntgenanode vor zu rascher Degradation zu bewahren (Maximum 1,0 kW). Die beste gemessene Auflösung von Monochromator und Analysator beträgt 0,30 eV, gemessen an der Ag Fermi Kante mit 75 eV Paß-Energie. In der vorliegenden Arbeit wurde der Analysator für O 1s und C 1s Region mit 150 eV Paß-Energie betrieben, um die Meßzeit bei guter Statistik zu verkürzen, was eine etwas schlechtere Gesamtauflösung von 0,39 eV zur Folge hat. Die 2p Photoelektronenpeaks der Metalle Ni, Cu und Cr wurden hingegen meist mit 75 eV Paß-Energie vermessen. Die Langzeitstabilität der Energiekalibrierung wurde beim O 1s Peak zu einem Wert besser als 0,08 eV über mehr als ein Jahr bestimmt. Die Energiekalibrierung sollte linear bezüglich der kinetischen Energie der Photoelektronen sein, d.h. bei einer guten Energiekalibrierung des Instruments mit Hilfe einer Ag 3d Linie sollte jede andere Energie ebenfalls gut kalibriert sein. In Abb. 2.3 ist auch ein Fenster zur optischen Justierung der elektrostatischen Linsen zu erkennen („access port for electron lens alignment“). Unterhalb dieses Fensters befand sich daher ursprünglich ein Loch in der äußeren Hemisphäre des Analysators. Dieses Loch führte jedoch zu einer Feldverzerrung im Analysator und daher auch zu einem nichtlinearen Term bei der Energiekalibrierung, welcher zwar von der ursprünglichen Software berücksichtigt wurde, aber nicht vollständig kompensiert werden konnte. Daher wurde der Analysator am 17.05.1997 umgebaut und das Loch in der äußeren Hemisphäre des Analysators geschlossen sowie die Software angepaßt. Insgesamt führte dies jedoch zu einer Modifizierung der Energieskala vor und nach dem Umbau. Daher wurden die Bindungsenergien der betroffenen, vor dem Umbau gemessenen Spektren in den Abb. 3.3, 5.3, 5.5, 5.6 und 5.10 dieser Arbeit auf die jeweiligen Werte nach dem Umbau verschoben. Die C 1s XPS-Spektren wurden um +0,155 eV verschoben und die Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS-Spektren um -0,3 eV. Die O 1s XPS-Spektren der Wasser-Bilage und der Wasser-Multilagen lagen aufeinander und wurden daher nicht verschoben.

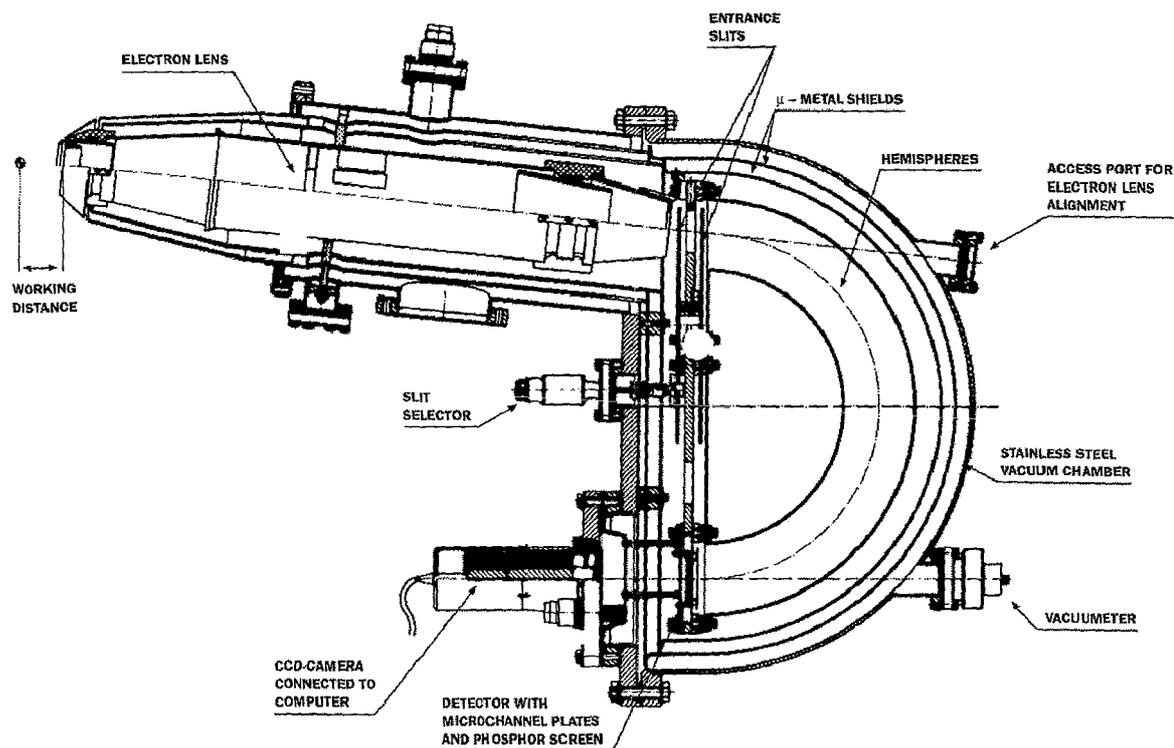


Abbildung 2.3: Schnitzzeichnung des Analysators [58]

Die Präparationskammer ist ein liegender Zylinder, um dessen Rotationsachse in drei Arbeitsebenen Geräte angebracht sind. An der rechten Stirnfläche ist ein Omniax Manipulator der Firma Fisons mit 600 mm z-Hub montiert, mit dessen Hilfe die Probe in der Rotationsachse in alle drei Arbeitsebenen der Präparationskammer und weiter in den Fokus des Analysators im Zentrum der Analysatorkammer gefahren werden kann. In der ersten Ebene der Präparationskammer befinden sich: Nach vorne ein LEED (VSI ErLEED 1000A, 2-Gitter-Optik) und unter 45° von der Senkrechten nach hinten ein preßluftgesteuertes Gaseinlaßventil (BEST Ganzmetall-Faltenbalgventil Serie BG) mit einem Multikapillardoser in Form einer Mikrokapillarplatte aus Glas, um homogene Schichten bei geringem Hintergrunddruck zu präparieren [59]. In der zweiten Ebene sind ein Elektronenstrahlverdampfer (FOCUS EFM 3) unter 45° von der Senkrechten nach vorne sowie eine Schwingquarzwage (Caburn STM-100/MF + Meßkopf LPSH-500-042) angeordnet. Die Schwingquarzwage wird zur Eichung des Verdampferstroms (Monolage / Zeit) auf die entsprechende Probenposition vor den Verdampfer gefahren. In der dritten Ebene schließlich befindet sich ein Quadrupol-Massenspektrometer (BALZERS QMA 120), welches mit einer sogenannten Feulnerkappe versehen wurde und vertikal zur Manipulatorachse mittels eines z-Verschubs unmittelbar vor der Probenober-

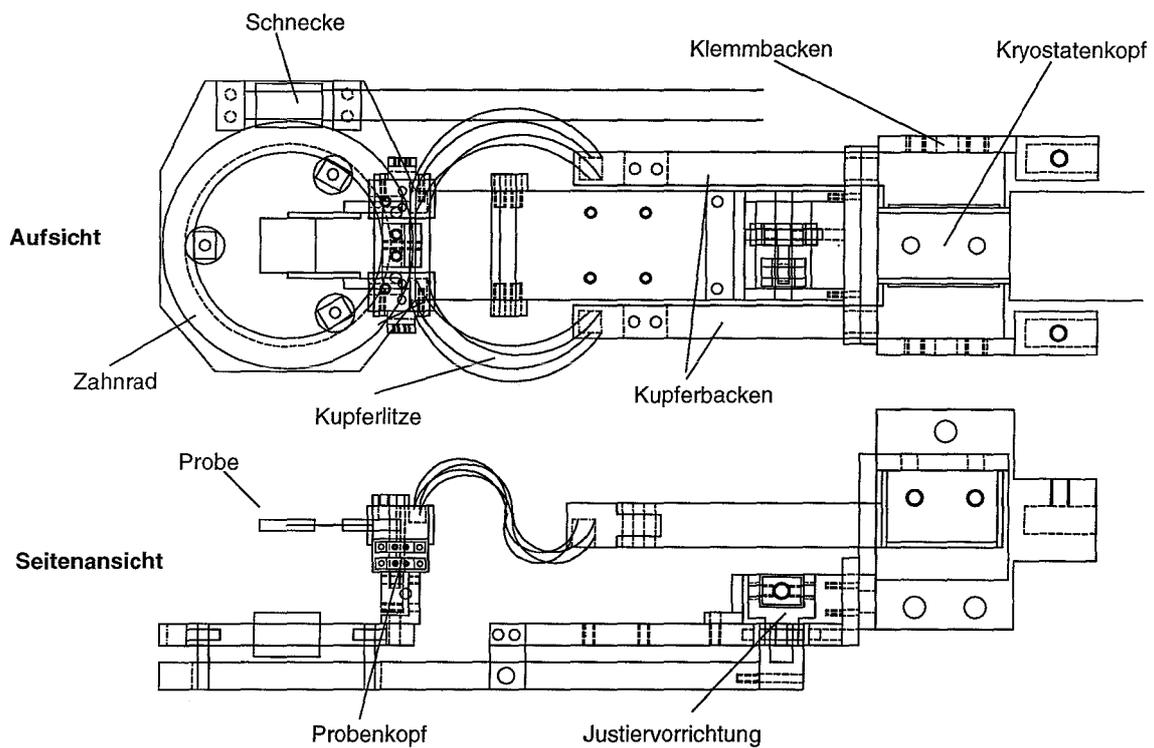
fläche positioniert werden kann [60].

Mit Hilfe einer Reihe von Bypass-Leitungen und Ventilen können verschiedene Teile der Apparatur miteinander verbunden werden bzw. einzeln belüftet werden. Die Drucküberwachung im System geschieht durch zwei Bayard-Alpert-Röhren (Analysatorkammer: BS, Präparationskammer: BP), ein Kaltkathodenmanometer (Röntgenanode: CC) und ein Thermotron (intermediäres System: TC1). Alle Druckmeßgeräte werden zentral über ein VARIAN Multigauge Steuergerät ausgelesen. Eine Setpoint-Karte in diesem Steuergerät liefert bei unerwartetem Druckanstieg diese Information an das Interlock System der ESCA200 weiter, welches dann automatisch die empfindlichen Einbauten (Analysator Hochspannung, Röntgenquelle) abschaltet und Ventile schließt. Ebenso lassen sich Ventile nicht öffnen, falls nicht beiderseits des Ventils der gleiche Druckzustand herrscht.

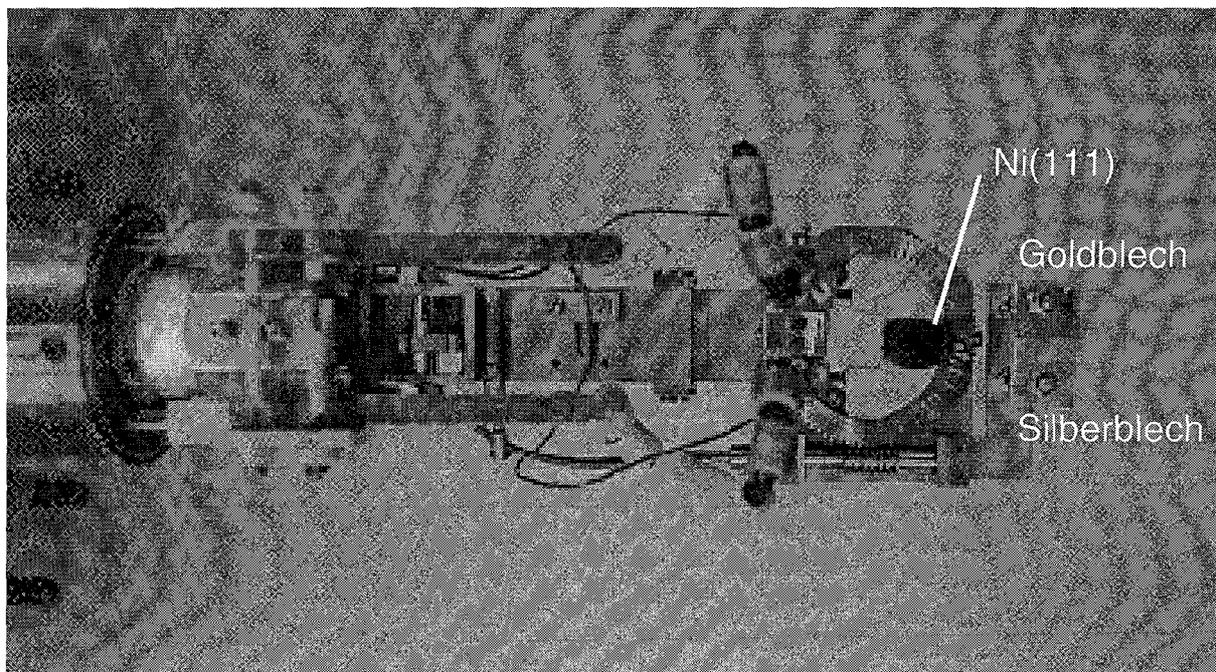
Der separate UHV-Pumpstand wird ebenfalls von einer Kombination aus Vorpumpe (BALZERS Duo 008D), Zeolithfalle und kleiner Turbomolekularpumpe (BALZERS TMU 065) gepumpt [61]. Die erste differentielle Pumpstufe der He-Lampe (FISONS UVL-HI) ist über ein preßluftgesteuertes Hochvakuumventil mit der Vorpumpe verbunden. Die zweite differentielle Pumpstufe der He-Lampe und die differentielle Pumpstufe der Ionenkanone (SPECS IQE 12/38) sind über ein preßluftgesteuertes UHV-Ventil mit dem Pumpstand oberhalb der Turbomolekularpumpe verbunden. Über eine weitere Leitung wird das Gaseinlaßsystem der Präparationskammer abgepumpt. Der Pumpstand ist über ein separates Interlock System abgesichert, das von J. Schuler im Verlauf seiner Diplomarbeit entwickelt und gebaut wurde [61].

## 2.2 Kryostat und Probenaufhängung

Probenbewegungen in alle drei Raumrichtungen werden über den bereits erwähnten kommerziellen Manipulator realisiert. Mit Hilfe einer zweifach differentiiell gepumpten Drehdurchführung läßt sich die Probe vor die einzelnen Analysegeräte schwenken. Abbildung 2.4 zeigt die Aufsicht und Seitenansicht des von M. Mayan während seiner Diplomarbeit entworfenen und gebauten Probenhalters, der seit Mai 1997 ausschließlich verwendet wurde [62]. Der Aufbau ermöglicht eine zusätzliche Drehung um die Senkrechte zur Probenoberfläche mit Hilfe eines unmagnetischen Titanzahnrades und einen leichten Probenwechsel, da die eigentliche Probe



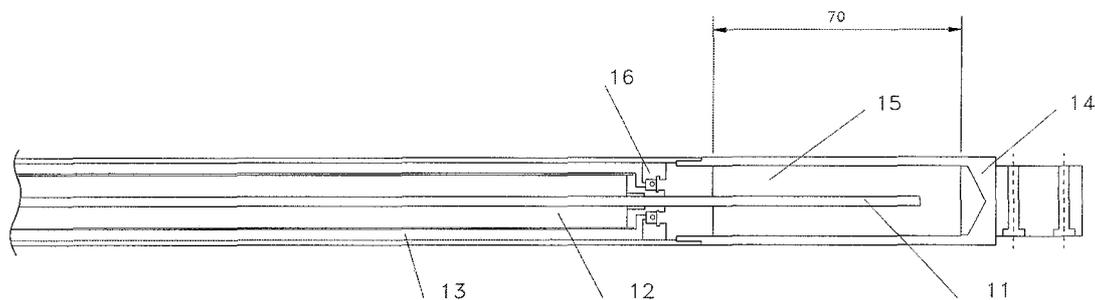
**Abbildung 2.4:** Konstruktionszeichnung des Manipulatorkopfes in Aufsicht und Seitenansicht



**Abbildung 2.5:** Kryostat mit Probenhalter nach Beendigung aller Messungen. Am vorderen Ende (rechts) sind die zur Kalibrierung des Spektrometers verwendeten Gold- und Silberbleche zu sehen.

einschließlich zweier Thermoelemente außerhalb des Vakuums vormontiert werden kann. Die Thermoelemente werden beim Probenwechsel dann nur noch in zwei speziell gefertigten Chromel/Alumel Lüsterklemmenpaaren übergeben.

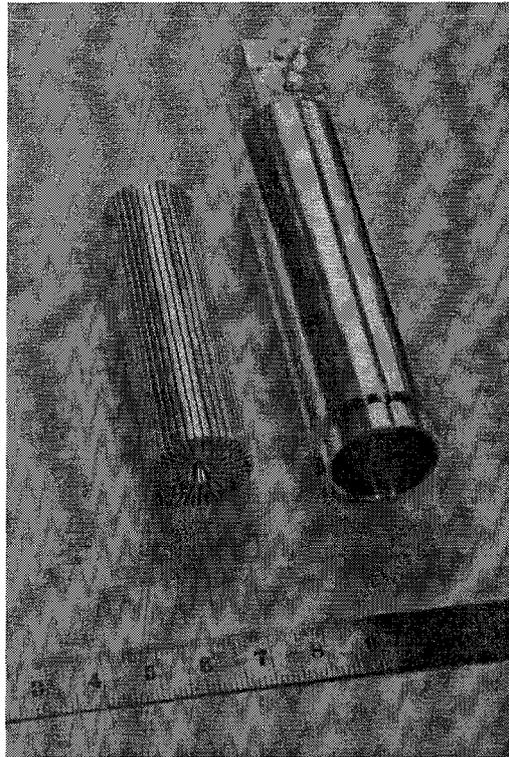
Abbildung 2.5 zeigt den Aufbau des Manipulators in der Umgebung des Kristalls. Die Aufnahme wurde nach Beendigung aller Messungen am Nickel-Kristall gemacht. Der Nickelkristall mißt  $10 \times 10$  mm bei einer Stärke von 2 mm. Zur Messung der Kristalltemperatur sind am vorderen Rand zwei NiCr/Ni Thermoelemente angepunktet. Der Kristall wird von zwei Tantal-Drähten (Durchmesser 0,5 mm) gehalten, die am hinteren Rand des Kristalls punktgeschweißt wurden. Die Tantal-Drähte sind mit Hilfe zweier Platin-Sandwiches an zwei Wolframstangen (Durchmesser 2,0 mm) angepunktet, die wiederum in zwei Kupferbacken geklemmt sind. Über zwei flexible Kupferlitzen und zwei weitere Kupferbacken ist der Kristall durch zwei Saphirplättchen ( $20 \times 13 \times 1$  mm<sup>3</sup>) elektrisch isolierend mit dem Kryostaten verbunden. In die äußeren Klemmbacken sind dabei die Stromzuführungen geschraubt.



**Abbildung 2.6:** Querschnittszeichnung des vorderen Teils des Kryostaten. Die stickstoffzuführende Kapillare (11) ist vom Schutzvakuum (12) umgeben. Das vordere Ende (rechts) enthält den in Abb. 2.7 dargestellten Silberzylinder (14, 15) an dem der in Abb. 2.5 dargestellte Probenkopf montiert ist. Der Rückfluß erfolgt außen (13). Der gesamte Kryostat ist drehbar um die ortsfeste Stickstoffzuführung (16).

Die Kühlung der Probe erfolgte über einen selbstgebauten Helium-Verdampfer-Kryostaten, bei dessen Design auf Erfahrungen am Physik-Department E20 der TU München zurückgegriffen wurde [63,64] und der bei den hier vorgestellten Messungen jedoch ausschließlich mit flüssigem Stickstoff betrieben wurde. Der Kryostatenkopf ist in Abbildung 2.7 vor dem Zusammenbau

dargestellt. Er besteht aus einem massiven Silberzylinder, in den durch Funkenerosion viele, sehr schmale Spalte eingearbeitet sind. Dieser befindet sich eingepreßt in einen äußeren Silberzylinder am vorderen Ende des gesamten Kryostaten (s. Abb. 2.6). So wurden Kühlraten von -10 K/s bei 1000 K, -2 K/s bei 500 K und eine minimale Temperatur von 95 K erreicht.



**Abbildung 2.7:** *Der Kryostatenkopf vor dem Zusammenbau.*

Die Heizung der Probe erfolgte durch direkten Stromdurchgang von Wechselstrom mit 5 kHz. Das Eingangssignal wurde über eine kommerzielle 500 W Audio-Endstufe verstärkt und mit Hilfe eines stromverstärkenden Transformators (VOGT electronic Wandlertrafo R31) auf die aufgrund des geringen Probenwiderstandes zur Heizung nötigen hohen Stromstärken gebracht. Der verwendete industrielle PID-Regler (Eurotherm 900 EPC) erlaubte die Einstellung konstanter Temperaturen sowie das Durchlaufen linearer Temperaturrampen mit fester Heiz- bzw. Kühlrate mit einer Regelabweichung von weniger als 0,1 K. Es konnte sowohl zur Bedienung als auch zur Datenaufnahme von einem PC aus angesteuert werden.

## 2.3 Präparation des Kristalls

Der verwendete Nickel-Kristall wurde mit einer Funkenerosionssäge von einem Stab geschnitten. Die Orientierung der (111)-Oberfläche erfolgte nach der Laue Methode. Damit sind Fehlorientierungen  $< 0,5^\circ$  erreichbar. Anschließend wurde der Kristall geschliffen und mechanisch mit Diamantpaste von  $15 \mu\text{m}$  bis  $0,25 \mu\text{m}$  poliert. Zwischen den letzten Polierschritten wurde die Oberfläche zusätzlich in einer Ätzlösung (65 Vol.%  $\text{HNO}_3$ , 18 Vol.% Eisessig und 17 Vol.% aqua dest.) geätzt [65]. Die anschließende Präparation des Kristalls im UHV erfolgte nach einem Verfahren, welches z.B. bei [66] beschrieben ist. Dazu wurde der Kristall ca. 7 Stunden mit Argon-Ionen gesputtert (Energie: 5 keV, Probenstrom  $\sim 7 \times 10^{-6}$  A) und danach auf 1100 K getempert, um implantiertes Argon zu entfernen und Gitterfehler auszuheilen. Schon nach zwei derartigen Zyklen konnte ein scharfes LEED-Bild der Ni(111)-Oberfläche beobachtet werden. Nach späterem Belüften der Apparatur reichte es jeweils aus, einige Male bei 1 keV zu sputtern und auszuheilen, um wieder eine einwandfreie Oberfläche zu erzeugen. Die Sauberkeit der Oberfläche wurde durch XPS-Übersichtsspektren überprüft. Es zeigte sich im Laufe der Arbeit, daß keinerlei Verunreinigungen aus dem Kristallinneren an die Oberfläche wanderten. Zum Entfernen der aufgedampften Metallschichten wurde der Kristall für ca. 30 min mit Argon-Ionen ( $E = 1$  kV,  $I_{\text{Probe}} = 1-2 \mu\text{A}$ ) gesputtert und für 6 min auf 1200 K getempert. Anschließend war mit XPS kein Kupfer bzw. Chrom mehr nachweisbar. Falls nur Messungen mit Wasser durchgeführt wurden, war bloßes Tempern auf 1200 K ausreichend, um die Probe zu reinigen. Ebenso wurde der Kristall bei längeren Meßpausen ( $> 30$  min) kurz auf 800 K geheizt. Damit wird sichergestellt, daß Wasser und Kohlenmonoxid, die hauptsächlichsten Verunreinigungen durch Adsorption aus dem Restgas, desorbieren.

## 2.4 Durchführung der Messungen

Zur Aufnahme von PE-Spektren wird die Kristalloberfläche im Fokus des Monochromators und der Eintrittsblende des Analysators positioniert. Bei den XPS Spektren wurde ein Emissionswinkel von  $65^\circ$  gewählt. Dadurch wird die Oberflächenempfindlichkeit der Messungen erhöht. Bei diesem Winkel waren reproduzierbare Messungen bei gleicher x-y Position ohne Nachjustieren über mehrere Wochen möglich. Zu Beginn dieser Arbeit war die Eintrittsblende des

Analysators als stufenlos verstellbare Irisblende, ähnlich der eines Fotoobjektives, ausgeführt. Da dieser Mechanismus sich im Vakuum als unzuverlässig erwies und dazu neigte, sich zu verklemmen, wurde er durch drei feste Blendenöffnungen und einem Schiebemechanismus ersetzt. Im allgemeinen wurde die größte Blende und ein gekrümmter Spalt von 0,8 mm Breite verwendet. Sowohl die Messungen für Cr auf  $C_6D_6$  als auch für Cr auf  $D_2O$  wurden jedoch versehentlich mit einem geraden Spalt von 1,5 mm Breite gemacht, da die Ableseeinheit der Spaltplatte außerhalb des Vakuums falsch montiert war. Dies führt zu einer Verschlechterung des Auflösungsvermögens um ca. 0,25 eV. Die gesamte Ansteuerung des Energie-Analysators erfolgt über einen PC mit Software unter MS-DOS<sup>®</sup> bzw. MS-Windows<sup>®</sup>. Der Meßrechner kommuniziert über eine IEEE-Karte mit den Hochspannungsversorgungen des Analysators bzw. über eine serielle Schnittstelle mit dem Interlock-System der ESCA200. Nachdem zunächst die MS-DOS<sup>®</sup> Version Verwendung fand, wurde der größte Teil der dargestellten Messungen mit der MS-Windows<sup>®</sup> basierten Software gewonnen, weil sie das Auswerten bereits aufgenommener Spektren bei gleichzeitigem Messen im Hintergrund erlaubte. Dazu werden die zur Messung notwendigen Parameter in verschiedene Dialogfenstern editiert und mit dem Befehl „File / To Sequencer“ zu einem zentralen Dialogfenster geschickt. Tabelle 2.1 enthält die Parameter aller in dieser Arbeit verwendeten Regionen.

Name	BE Bereich [eV]	$\Delta E$ [eV]	Step Time [s]	Pass Energy [eV]	Sweeps
C1s150_2	292 - 280	0,05	0,2	150	10
O1s150_2	547 - 527	0,05	0,2	150	10
Ni2p75	860 - 848	0,05	0,2	75	8
Cu2p75	940 - 925	0,05	0,2	75	8
Cr2p75	581 - 569	0,05	0,2	75	8
UP_He2_40	40 - -2	0,03	0,2	40	5

**Tabelle 2.1:** Parameter der verwendeten Regionen

Bei den UPS-Messungen wird die Auflösung nicht durch die Linienbreite der anregenden Strah-

lung (natürliche Linienbreite  $\sim 10$  meV) sondern nur vom Instrument beschränkt. Die Auflösung beträgt an der Fermikante von Silber bei einer Paß-Energie von 40 eV ca. 80 meV. Die UV-Lampe (FISONS UVL-HI) wurde überwiegend He II ( $\hbar\omega = 40,8$  eV) optimiert bei  $p_{ana} \sim 1 \times 10^{-9}$  mbar betrieben. Die in dieser Arbeit gezeigten He II Spektren wurden alle bei einer Paß-Energie von 40 eV und einem gekrümmten Spalt von 0,8 mm Breite aufgenommen, bzw. die Messungen für Cr auf  $C_6D_6$  und Cr auf  $D_2O$  versehentlich mit einem geraden Spalt von 1,5 mm Breite.

Die Messung der TPD-Spektren erfolgte über einen 486-PC, mit dem über eine multi-IO Karte (WASCO Adioda-12 extended) das Quadrupol-Massenspektrometer angesteuert bzw. ausgelesen und gleichzeitig vom Temperaturregler EPC 900 die aktuelle Temperatur eingelesen werden kann. Das hierfür verwandte Programm „Spektrum“ wurde ursprünglich an der UNI Hannover in der Arbeitsgruppe von Prof. Pfnür entwickelt und nur an die veränderte Hardware angepaßt [67]. Das Programm ist in Turbo-Pascal® 6.0 vollständig objektorientiert geschrieben und nutzt die die menüorientierte Bedienungsfläche Turbo-Vision®. Das Programm erlaubt die Aufnahme normaler Massenspektren, die Verfolgung von Einzelmassen, die Gasdosierung und eben die Aufnahme von TPD-Spektren für eine oder mehrere Massen gleichzeitig. Die Probe wird dazu in geringem Abstand vor der Öffnung der Feulner-Kappe positioniert. Dadurch werden im wesentlichen nur Teilchen, die direkt von der Probenvorderseite desorbieren nachgewiesen und der Untergrund wesentlich unterdrückt. Da das Quadrupol zur Zeit der Messungen an den Systemen Cu/ $C_6D_6$  und Cu/ $D_2O$  noch nicht mit dieser Einrichtung ausgestattet war, sind die gezeigten Spektren dieser Systeme von einem hohen Untergrund durch Desorption vom Probenhalter begleitet, die ein sinnvolles Messen bei Temperaturen über 500 K nicht zulassen.

## 2.5 Datenauswertung

Zum Anfiten von Peaks an die gemessenen Spektren wurde die Scienta ESCA200 Analysis Software verwendet. Diese beschreibt jede Komponente einer komplexen Struktur als eine Summenfunktion aus Gauß und Lorentz, d.h. eine Näherung an ein Voigtprofil:

$$\frac{I(E)}{H} = m \exp[-4 \ln(2x^2)] + \frac{1-m}{1+4x^2} \quad (2.1)$$

mit

$$x = \frac{(E - E_0)^2}{FWHM^2}. \quad (2.2)$$

$I(E)$  ist die Intensität bei der Energie  $E$ ,  $H$  ist die Peakhöhe,  $E_0$  die Peakmitte,  $FWHM$  die Halbwertsbreite und  $m$  das Verhältnis von Gauß- und Lorentzanteil ( $m = 0$  bedeutet eine reine Gaußfunktion und  $m = 1$  eine reine Lorentzfunktion). Die Asymmetrie wird mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschrieben:

$$T(E) = \exp\left(\frac{-k}{A}|E - E_0|\right). \quad (2.3)$$

$A$  ist der Asymmetrieparameter ( $A = 0$  bedeutet eine symmetrische Funktion und  $A = 1$  bedeutet eine asymmetrische Funktion) und  $k$  ist eine Konstante, welche aus  $A$  und der Halbwertsbreite gebildet wird. Diese Exponentialfunktion wird zu der Summenfunktion aus Gauß- und Lorentzanteil addiert und ergibt die Funktion  $Y$ , welche die Linienform definiert [68, 69]:

$$Y(E) = I(E) + [H - I(E)]T(E) \quad (2.4)$$

Folglich gibt es fünf Parameter, die jede Komponente beschreiben ( $H$ ,  $E_0$ ,  $FWHM$ ,  $m$  und  $A$ ). Diese fünf Parameter fungieren als Anfangswerte und werden bei jeder Iteration angepaßt, um den Wert für  $\chi^2$  anzupassen [70]. Es ist möglich einzelne Parameter während der Fit-Prozedur konstant zu halten oder Parameter miteinander zu verknüpfen, z.B. um einen konstanten Abstand zwischen Peaks zu gewährleisten oder bestimmten Peaks die gleiche Halbwertsbreite etc. zuzuordnen. Auf diese Art und Weise kann die Anpassung von physikalischem und chemischem Wissen gelenkt werden und entspricht nicht ausschließlich einem guten mathematischen Fit ohne physikalischem Inhalt.

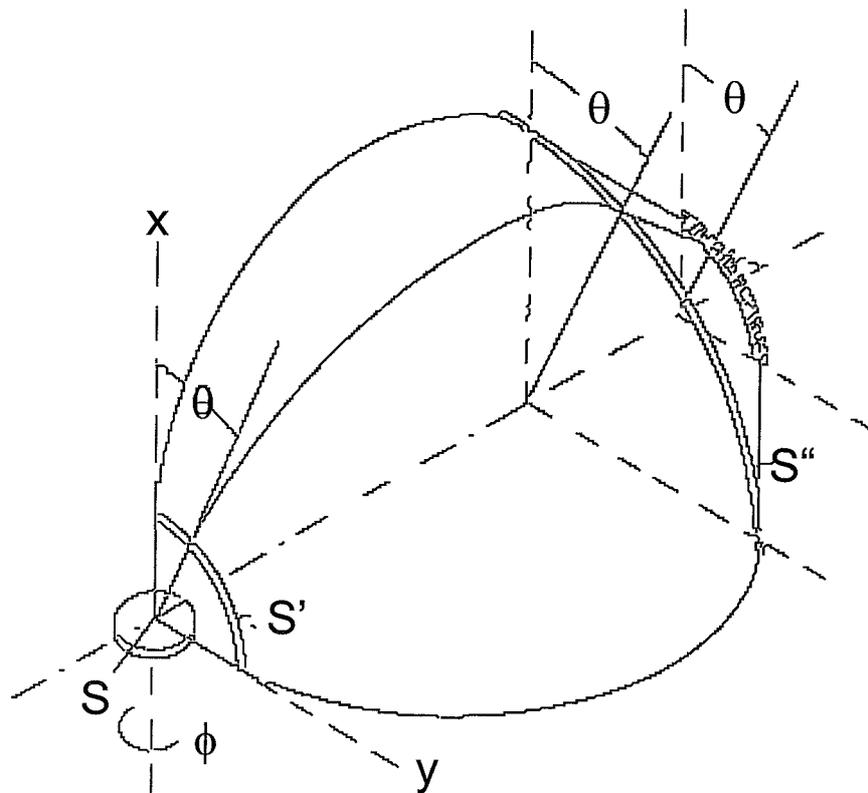


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des winkelauflösenden Analysators

## 2.6 Messungen am Synchrotron

Alle im Kapitel 3 gezeigten Messungen mit Synchrotronstrahlung wurden im April 1998 am Monochromator TGM-1 bei BESSY (Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung) in Berlin an einer Apparatur der TU-München (WUPSSY) gemacht. Der Monochromator TGM-1 liefert zu 80-85 % linear polarisierte monochromatische Strahlung im Bereich von 20-100 eV. Die Apparatur besteht ebenfalls aus einer Präparationskammer und einer Analytorkammer. Beide Kammern liegen in einer Ebene und sind durch ein Plattenventil voneinander getrennt. Die Präparationskammer ist mit einer LEED/AES-Optik, einem Quadrupol Massenspektrometer, einer Sputterkanone und je nach Bedarf mit weiteren Einbauten ausgestattet. Der detaillierte Aufbau der Apparatur ist in einigen Dissertationen genau beschrieben [63, 71, 72].

Der Energie-Analysator wurde am Lehrstuhl E20 der TU München von H. A. Engelhardt und

A. Zartner entwickelt und erlaubt es, die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen im Polarwinkelbereich von  $-10^\circ < \theta < 90^\circ$  für einen festen Azimut  $\phi$  zu messen [73, 74]. In Abb. 2.8 ist der Analysator schematisch dargestellt. Elektronen, die unter einem Winkel  $\theta$  zur Oberflächennormalen austreten, werden unter Beibehaltung dieses Winkels zwischen zwei torusförmigen Flächen (Eintrittsspalt  $S'$  und Austrittsspalt  $S''$ ) energieselektiert. Der Austrittsspalt wird durch eine Linse auf zwei Channelplates abgebildet. Die azimutale Akzeptanz des Analysator beträgt  $3^\circ$  und die erreichte polare Winkelauflösung ist besser als  $2^\circ$ .



# 3

## Kupfer auf C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

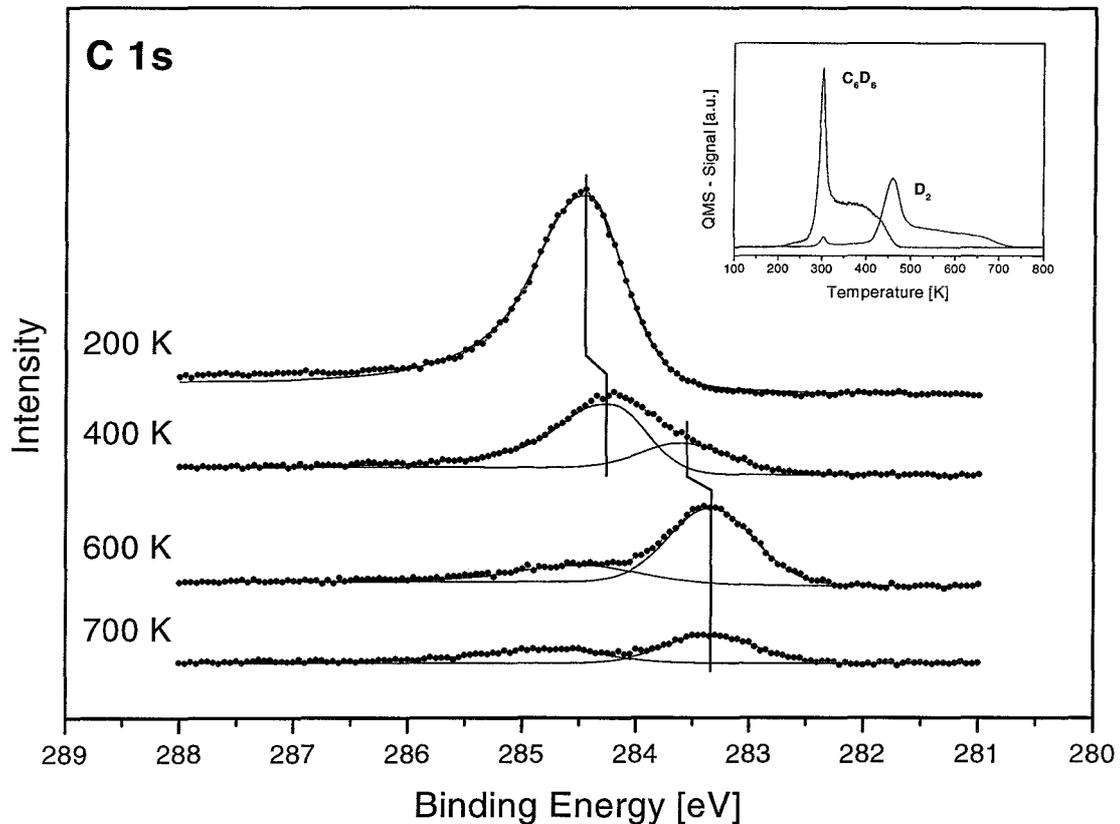
---

In diesem Kapitel wird das Verhalten von Kupfer bei Vorbelegung des Substrats mit Benzol untersucht. Dabei stehen nach einer kurzen Betrachtung der Ergebnisse für eine Vorbelegung des Ni(111) Substrates mit einer Monolage Benzol die Ergebnisse für unterschiedlich dicke Multilagen im Vordergrund. Zunächst soll aber kurz auf die Adsorption von Benzol alleine auf der Ni(111) Oberfläche eingegangen werden.

### 3.1 Reine Benzolschichten

In der Vergangenheit ist die Adsorption von Benzol auf der Ni(111) Oberfläche bereits mit HREELS [75, 76], UPS [77–79] und TPD [80, 81] studiert worden. Mit Hilfe von späteren ARUPS Messungen konnten fehlende Aussagen zur Symmetrie und der azimuthalen Orientierung auf der Oberfläche geklärt werden [82–84]. Die Ergebnisse zur bedeckungsabhängigen Orientierung der Benzolmoleküle auf der Ni(111) Oberfläche dieser Arbeiten werden auch von einer jüngeren Arbeit mit Hilfe der Photoelektronen-Beugung bestätigt [85]. Für die gesättigte chemisorbierte Monolage, die einer Bedeckung von 0,143 ML bezogen auf das Ni Substrat entspricht und eine  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$  ausbildet, liegt darüber hinaus eine detaillierte LEED I-V Strukturuntersuchung vor [86].

Bei allen hier vorgestellten Experimenten wurde ausschließlich deuteriertes Benzol C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> verwendet. Dies hat bei TPD Messungen den Vorteil einer besseren Unterscheidbarkeit des vom

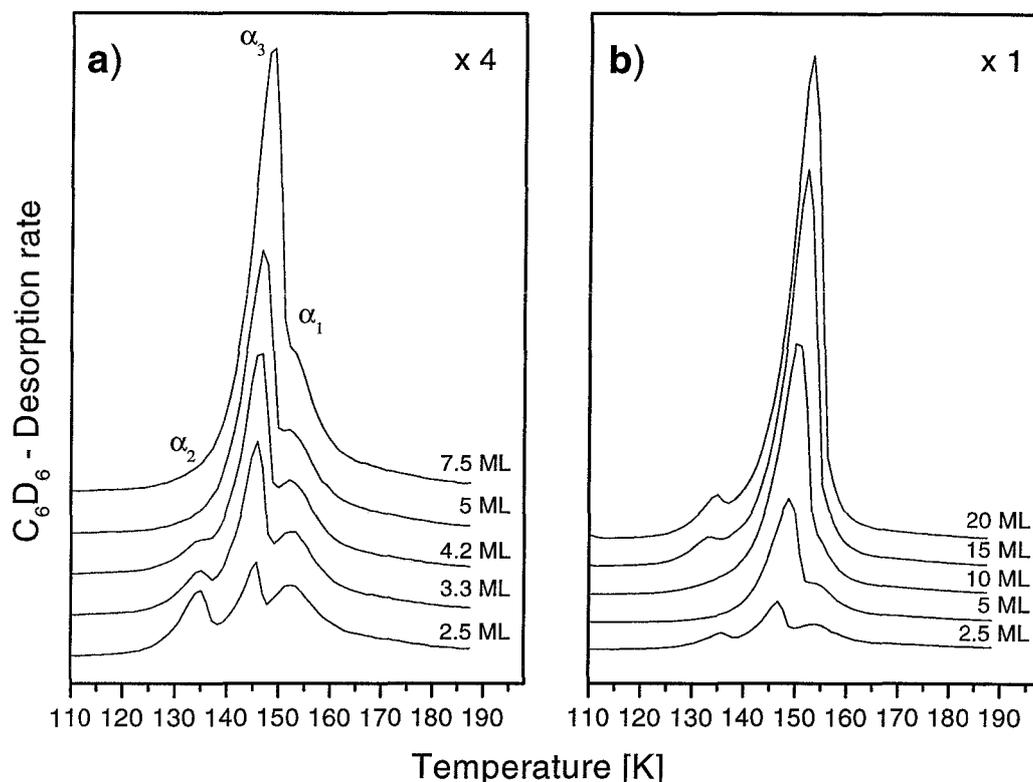


**Abbildung 3.1:** Hochaufgelöste XPS Spektren gemessen bei 90 K für die  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$  Benzol-Monolage unmittelbar nach der Präparation bei 100 K und nach Tempern auf 400 K, 600 K und 700 K. Die Nebenabbildung zeigt die Thermodesorptionsspektren für die gesättigte Monolage von  $C_6D_6$  auf Ni(111) für  $m/e = 4$  und  $m/e = 84$ . Die Heizrate betrug 5 K/s.

Benzol stammenden Wasserstoffs  $D_2$  gegenüber dem Wasserstoff  $H_2$  im Restgas. Oberhalb einer Proben temperatur von ca. 160 K adsorbiert Benzol in nur einer chemisorbierten Lage. Die bei 200 K adsorbierte Schicht zeigt bis 290 K eine  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$  LEED-Überstruktur die einer Bedeckung  $\theta_{Benzol} = 0,143$  ML, bezogen auf das Ni(111) Substrat, entspricht. Winkel aufgelöste UPS Messungen zeigen, daß die Benzolmoleküle flach auf der Oberfläche liegen. Der aus der Überstruktur bestimmte laterale Molekülabstand von 6,6 Å ist verglichen mit den in der Literatur angegebenen mittleren Benzol Van-der-Waals Abmessungen von 6,72 Å [87] sehr klein und läßt auf eine sehr dichte Packung der Benzolmoleküle in der gesättigten 200 K Schicht schließen. Abbildung 3.1 zeigt die XPS Spektren der Monolage unmittelbar nach der Präparation und nach Tempern bis 700 K sowie in der Nebenabbildung die Thermodesorptionsspektren der Monolage  $C_6D_6$ . Der sehr scharfe Desorptionsspek bei 290 K kann als Folge

eines Ordnungs-Unordnungsübergangs verstanden werden, bei dem die anfangs komprimierte, aber geordnete Struktur in eine entspannte, aber ungeordnete Schicht übergeht, indem ein Teil der Moleküle schlagartig desorbiert. Wie ARUPS und XPD übereinstimmend zeigen konnten, verändern die Moleküle ihre azimutale Orientierung beim Übergang zu einer weniger dichtgepackten Schicht. Dies ist möglicherweise auch der Grund für die zu beobachtende Verschiebung des C 1s Peaks von 284,4 eV BE um -0,2 eV zu 284,2 eV BE im nach 400 K getemperten Spektrum in Abb. 3.1. In den XPS Spektren zeigt das Auftreten des atomaren Kohlenstoff Peaks bei 283,4 eV die Dissoziation der Moleküle auf der Ni(111) Oberfläche an. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, daß zwischen 600 K und 700 K Kohlenstoff ins Volumen segregiert, da der entsprechende Peak bei 283,4 eV BE im C 1s Spektrum abnimmt, aber eine Desorption von C-haltigen Bruchstücken nicht mehr stattfindet. Der ab 600 K zu erkennende breite Peak bei 284,8 eV kann möglicherweise einer ins Volumen eingebauten Kohlenstoff Spezies zugeordnet werden, ganz analog zum Verhalten von Benzol auf der Ni(110) Oberfläche [88]. Eventuell handelt es sich dabei jedoch auch um auf der Oberfläche verbliebene Bruchstücke mit C-C Bindungen.

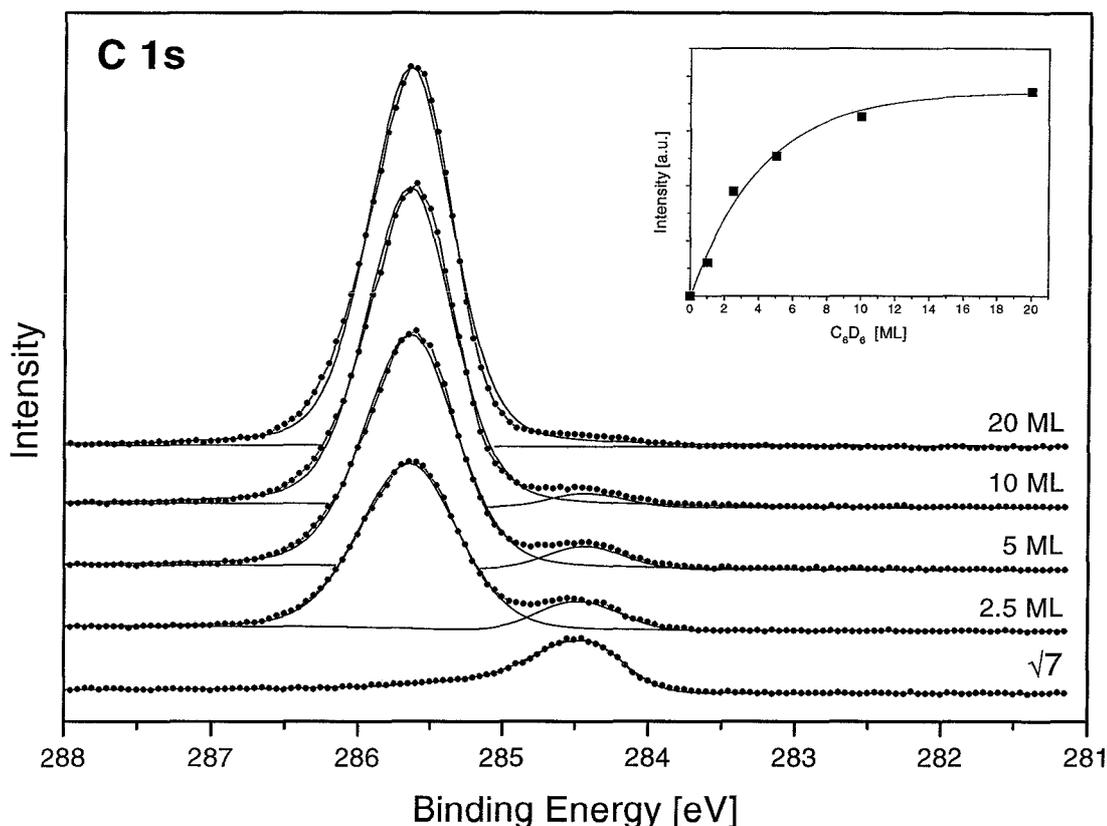
Unterhalb von 150 K findet Multilagenadsorption statt. Diese Multilagen sind im Vergleich zur ersten chemisorbierten Lage weniger stark gebunden. Die vor dem Aufdampfen von Kupfer präparierten Multilagen wurden so hergestellt, daß zunächst eine dichtgepackte, chemisorbierte Lage bei einer Probentemperatur von 200 K hergestellt wurde. Anschließend wurde die Probe auf 100 K abgekühlt und die verschieden dicken Multilagen über einen konstanten Druck im Gasdosiersystem mit Hilfe von verschiedenen langen Öffnungszeiten des Dosierventils rechnergestützt, reproduzierbar adsorbiert. Abb. 3.2 zeigt Thermodesorptionsspektren von Benzol ( $C_6D_6$ ) adsorbiert auf Ni(111) nach Exposition von zunehmenden Mengen Benzol. Dabei wird der Peak  $\alpha_1$  bei ca. 150 K Molekülen in der ersten physisorbierten Lage zugerechnet. Der bei ca. 130 K zunächst anwachsende und dann wieder verschwindende Peak  $\alpha_2$  kommt vermutlich aufgrund einer metastabilen Schicht möglicherweise anders zur Oberfläche hin orientierter Moleküle zustande [89,90]. Der schließlich herauswachsende Peak  $\alpha_3$  bei ca. 145 K entspricht dem kondensierten Benzol. Eine tiefergehende Beschreibung des Desorptionsverhalten der Benzol Multilagen findet man bei H.-P. Steinrück et al. [91] und P. Zebisch [59]. Eine Abweichung von den Ergebnissen in [91] und [59] zu Abb. 3.2 b) ist lediglich das erneute Auftreten des Peaks  $\alpha_2$  bei 130 K in den obersten zwei Spektren. Eine möglich Erklärung dafür ist, daß dieser Peak



**Abbildung 3.2:** Serie von TPD Spektren nach Aufdampfen von Benzol bei 100 K auf eine gesättigte chemisorbierte Schicht: (links) niedrige Bedeckungen (2,5 – 7,5 ML), (rechts) hohe Bedeckungen (2,5 – 20 ML). Die Heizrate betrug 2 K/s.

Molekülen zugeordnet werden kann, die nicht von der Probenoberfläche stammen, sondern von der Probenrückseite desorbieren. Die Schlußfolgerung liegt nahe, da die gezeigten Messungen zu einer Zeit durchgeführt wurden, als das Massenspektrometer noch nicht mit einer Feulner-Kappe ausgerüstet war. Für eine Desorption von der Probenrückseite spräche, daß dies eine Erklärung für die mit der Desorption aus der metastabilen Schicht übereinstimmende Peakposition bei 130 K wäre. Da das Benzol mittels der Mikrokanalplatte sehr gerichtet dosiert wird, ist die Auftreffrate auf der Probenrückseite deutlich geringer und es adsorbieren erst bei genügend langem Dosieren Benzolmoleküle in diesem Zustand auf der Probenrückseite. Die deutlich kleinere Signalhöhe bei erneutem Auftreten des Peaks  $\alpha_2$  spricht ebenfalls für Desorption von der Rückseite. Eine Adsorption von Benzol auf Teilen des Probenhalters wird ausgeschlossen, da es unwahrscheinlich ist, daß sie zu einem Desorptionspeak genau bei 130 K führt.

XPS Spektren für verschieden dicke Multilagen von  $C_6D_6$  auf Ni(111) sind in Abb. 3.3 darge-



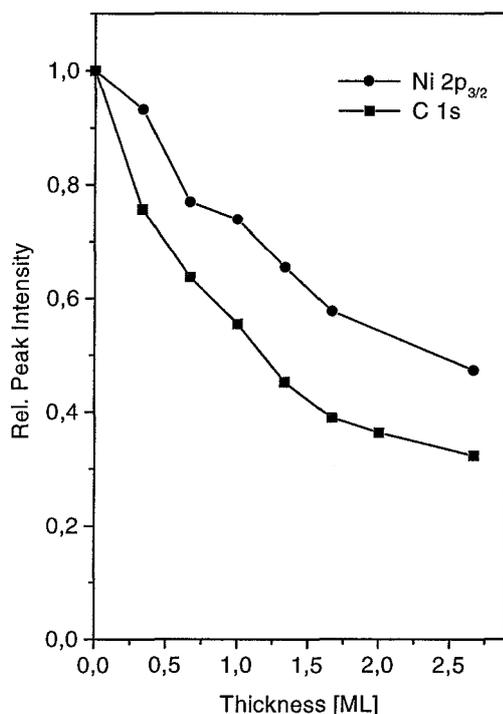
**Abbildung 3.3:** Serie von hochaufgelösten XPS Spektren gemessen bei 90 K nach Aufdampfen von Benzol bei 100 K auf eine gesättigte chemisorbierte Schicht. Im Nebensbild ist die Fläche des Multilagenpeaks bei 285,6 eV gegen die Schichtdicke aufgetragen (■) und zusätzlich mit einer Exponentialfunktion angefitet. Die Spektren sind um +0,155 eV verschoben, da sie vor dem Umbau des Analysators gemessen wurden.

stellt. Deutlich ist bei zunehmender Schichtdicke ein Anwachsen des Peaks der physisorbierten Multilagen bei einer Bindungsenergie von 285,6 eV und gleichzeitiger Abnahme des Peaks der chemisorbierten ersten Lage bei 284,5 eV zu sehen. Im Nebensbild in Abb. 3.3 ist die Fläche des Multilagenpeaks gegen die Schichtdicke aufgetragen (■) und zusätzlich der Graph des folgenden Modells:

$$I_A = I_0 \left[ 1 - e^{-\frac{d}{\cos \alpha \cdot \lambda}} \right] \quad (3.1)$$

Dabei ist  $d$  die Schichtdicke der Benzolmultilagen,  $\alpha$  der Winkel der gemessenen Photoelektronen zur Oberflächennormalen und  $\lambda$  die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in Benzol. Ein Fit an die Meßpunkte ergibt unter Berücksichtigung des Meßwinkels  $\alpha$  von  $65^\circ$  zur Oberflächennormalen einen Wert für  $\lambda$  von 9,8 ML. Vergleicht man dies mit dem Literaturwert von  $36,8 \text{ \AA}$  für Polyethylen [92], da für Benzol selbst keine Daten existieren, so ergibt sich eine mittlere vertikale Dicke von ca.  $4 \text{ \AA}$  für eine nominelle Lage Benzol.

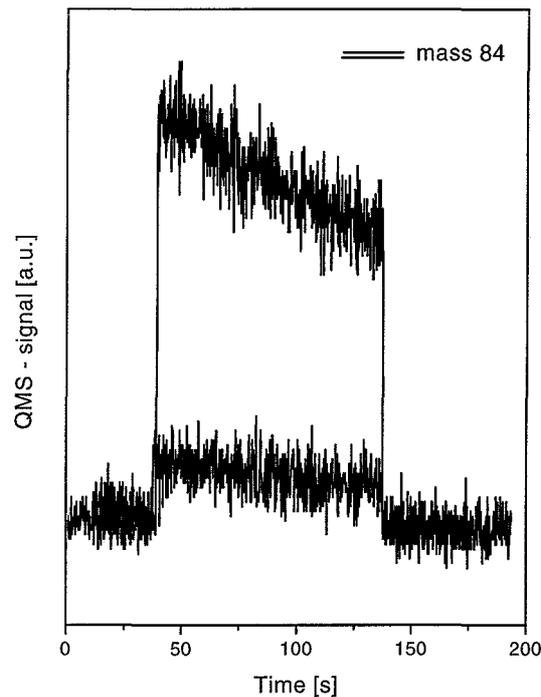
### 3.2 Kupfer auf der gesättigten Benzol-Monolage



**Abbildung 3.4:** Relative C 1s ( $E_{kin} = 1200 \text{ eV}$ ) und Ni 2p<sub>3/2</sub> ( $E_{kin} = 630 \text{ eV}$ ) Peak Intensitäten für Cu auf der gesättigten Monolage Benzol. Eine Aufdampfzeit von 300 s entspricht in etwa einer Monolage an Kupfer.

Die gesättigte Benzol-Monolage wurde, wie bereits oben erwähnt, durch Adsorption von Benzol bei einer Substrattemperatur von 200 K präpariert. Dabei spielt es für die Struktur der chemisorbierten Lage prinzipiell keine Rolle, ob die Dosierung bei 200 K erfolgt oder ob bei tiefe-

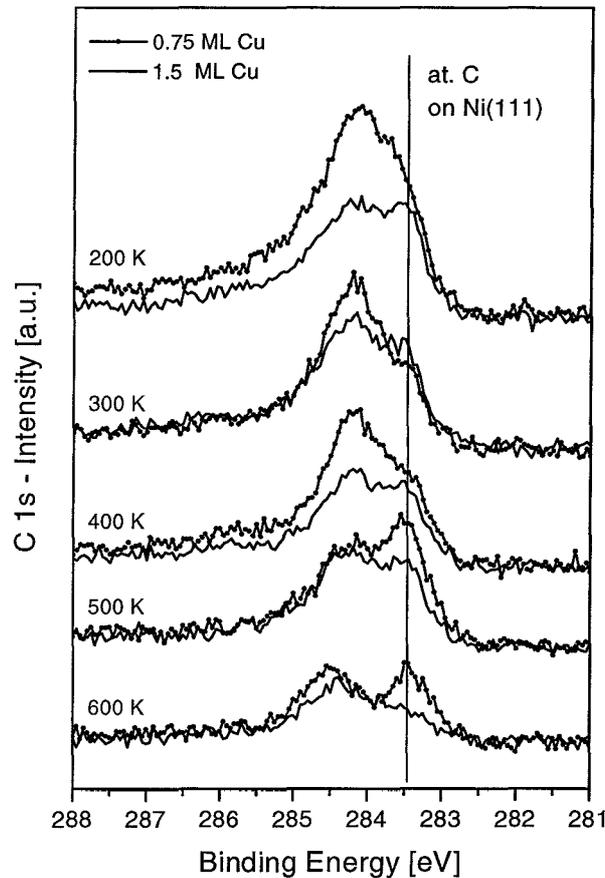
ren Temperaturen entstandene Multilagen durch Heizen auf 200 K entfernt werden. Die Güte der Benzol-Monolage wurde durch die Beobachtung der  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$  LEED-Überstruktur verifiziert. Im Anschluß daran wurde Cu mit Hilfe des Elektronenstrahlverdampfers bei einer Substrattemperatur von 100 K auf der Adsorbatschicht deponiert.



**Abbildung 3.5:** *Partialdruck von Benzol während des Aufdampfens von Cu auf die Benzol Monolage (obere Linie). Als Vergleich ist das Signal ohne Probe vor dem Verdampfer gezeigt (untere Linie).*

Eine Schichtdickenkalibrierung mit einer Genauigkeit besser als 10 % erfolgte durch CO-Titration. Dazu wurden O 1s XPS Spektren für verschiedene, direkt auf das Ni Substrat aufgedampfte Cu Mengen sowohl für die CO Sättigungsbedeckung bei 100 K als auch nach Heizen auf 220 K, wo CO nur noch auf Ni Flächen adsorbiert ist, gemessen. Ein Verschwinden des O 1s Signals nach Heizen auf 220 K bietet eine sehr gute Bestimmung der Monolagenbedeckung. Damit ist eine Eichung des Verdampfers möglich [93].

Abb. 3.4 zeigt die relativen Peak Intensitäten des C 1s Peaks und des Ni 2p<sub>3/2</sub> Peaks aufgetragen gegen die aufgedampfte Kupfer Menge. Die Intensitäten der C 1s und Ni 2p<sub>3/2</sub> Peaks sind



**Abbildung 3.6:** Hochaufgelöste XPS Spektren gemessen bei 90 K für 0,75 ML und 1,5 ML Cu auf der gesättigten Monolage Benzol.

auf die Werte für die reine ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage bezogen. Es ist deutlich zu erkennen, daß das C 1s Signal stärker abfällt als das Ni 2p<sub>3/2</sub> Signal. Dies ist ein klarer Hinweis dafür, daß die mit der Temperatur der auftreffenden Kupfer Atome von  $\sim 1200$  K verbundene Energie ausreicht, einzelne Benzolmoleküle während des Aufdampfens zu verdrängen, denn bei einem ausschließlich von der zunehmenden Dämpfung verursachten Abfall der beiden Rumpfniveausignale würde man aufgrund der kleineren kinetischen Energie einen stärkeren Abfall des Ni 2p<sub>3/2</sub> Signals erwarten. Abb. 3.5 zeigt den Verlauf des im Quadrupol-Massenspektrometer gemessenen Partialdruck von Benzol während des Aufdampfens von Kupfer auf die mit einer Benzol-Monolage vorbelegte Probe und zum Vergleich den Partialdruck von Benzol bei geöffnetem Shutter des Elektronenstrahlverdampfers ohne eine Probe vor dem Verdampfer. Der

gemessene Partialdruck von Benzol ist deutlich größer, falls sich während der Öffnungszeit des Shutters des Elektronenstrahlverdampfers die mit der Benzol-Monolage vorbelegte Probe vor dem Verdampfer befindet. Dies ist ein direkter Beweis für die Vermutung, daß einzelne Benzolmoleküle während des Aufdampfens von Kupfer desorbieren.

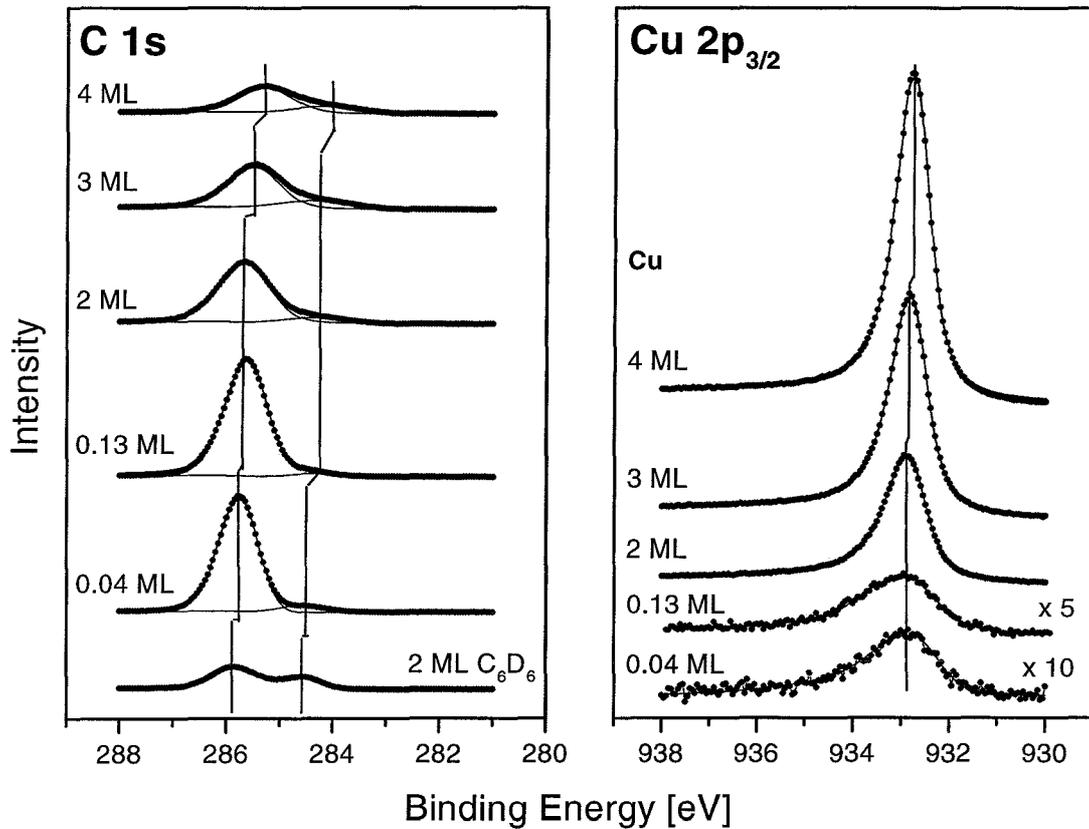
Es werden also beim Aufdampfen von Cu Benzolmoleküle von der Oberfläche in die Gasphase verdrängt. Bei Heizen bis 600 K zeigt der auf der Oberfläche verbliebene Kohlenstoff ein ähnliches Verhalten wie in der reinen Benzol-Monolage mit den Unterschied, daß bei der reinen Benzollage die molekulare Spezies nicht auftritt. Abb. 3.6 zeigt die C 1s Spektren für zwei unterschiedliche Mengen an aufgebrachtem Cu. Benzol dissoziiert auf der Ni(111) Oberfläche und ein Teil des Kohlenstoffs segregiert bei Heizen nach 600 K in die Oberfläche (vgl. Abb. 3.1).

Um die Translationsenergie der auftreffenden Cu Atome beim Auftreffen auf die adsorbatvorbelegte Oberfläche aufzufangen wurden daher auf die bei 200 K präparierte chemisorbierte erste Lage weitere Benzol-Multilagen bei 100 K aufgebracht. Diese sollen als Pufferschicht für die auftreffenden Cu Atome dienen. Dies wird im nächsten Teil besprochen.

## 3.3 Kupfer auf Benzol-Multilagen

### 3.3.1 Verhalten bei 100 K

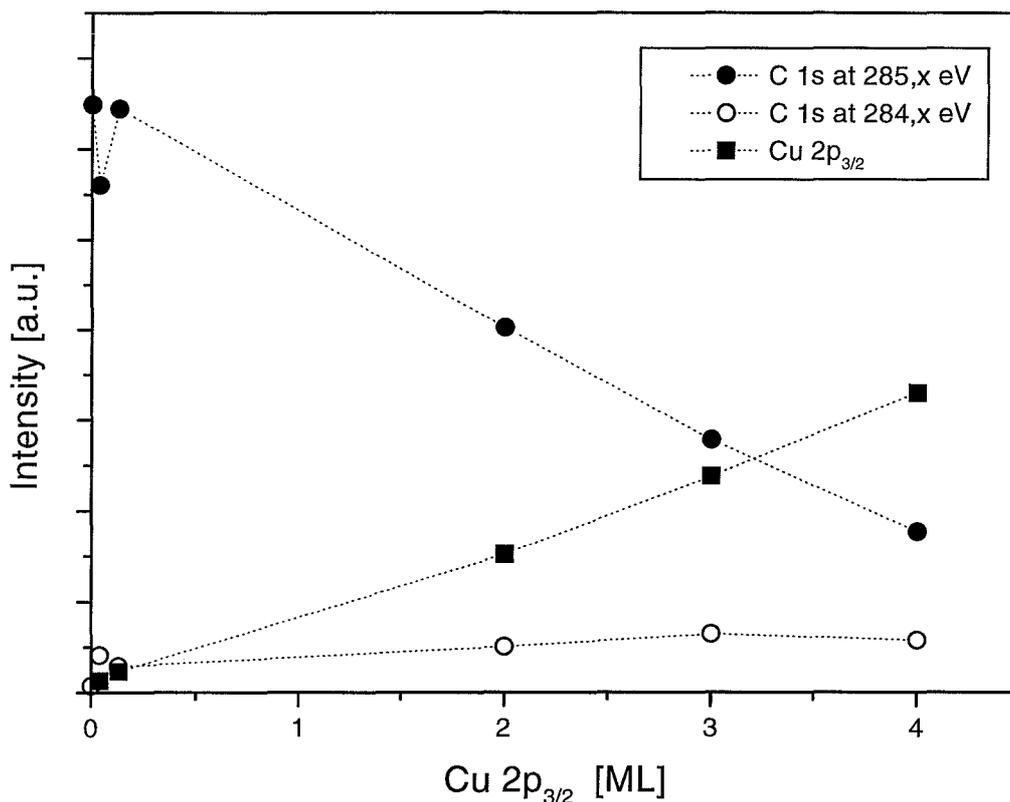
In Abb. 3.7 sind C 1s und Cu  $2p_{3/2}$  XPS Spektren nach Aufdampfen von zunehmenden Cu Mengen auf eine 20 ML dicke Schicht Benzol bei 100 K dargestellt. Beim Aufdampfen von kleinsten Mengen an Kupfer ( $\theta_{Cu} = 0,04$  ML) ist keine Verschiebung im C 1s Signal in bezug auf die reinen Benzol-Multilagen zu beobachten. Für zunehmende Bedeckungen  $\theta_{Cu}$  verschieben sich die Peaks der Benzol-Multilagen kontinuierlich zu kleineren Bindungsenergien (bei der höchsten Bedeckung von  $\theta_{Cu} = 4$  ML um -0,4 eV im Bezug auf die reinen Benzol-Multilagen). Darüber hinaus wird der C 1s Peak der Multilagen signifikant breiter ( $FWHM$  0,9 eV für 0,04 ML Cu und 1,2 eV für 4 ML Cu), was vermutlich an einer kleineren Dämpfung des Signals der zuunterst adsorbierten Benzol-Monolage (BE = 284,5 eV) liegt. Die Dämpfung



**Abbildung 3.7:** Hochaufgelöste C 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für verschiedene Mengen Cu auf 20 ML Benzol. Zum Vergleich ist zusätzlich das C 1s XPS Spektrum für 2 ML Benzol auf der reinen Ni Oberfläche dargestellt.

ist deshalb geringer, weil ein Teil des Benzols der Multilagen während des Aufdampfens des Kupfers desorbiert. Dies kann sowohl anhand der integrierten C 1s Peak Intensität für zunehmende Mengen an Kupfer verfolgt werden (40 % Abnahme für  $\theta_{Cu} = 2$  ML im Vergleich zum Signal unmittelbar nach der Präparation der Multilagen, s. Abb. 3.8) als auch durch direkte Messung des Partialdrucks von Benzol während des Aufdampfens von Kupfer (analog zu Abb. 3.5 für die Benzol-Monolage). Es ist jedoch eindeutig festzustellen, daß bei 100 K, unabhängig von der Cu Menge, keine Dissoziation des auf der Oberfläche verbleibenden  $C_6D_6$  stattfindet, da im Verlauf dieser Arbeit atomarer Kohlenstoff nur bei einer Bindungsenergie unterhalb von 283,5 eV beobachtet wurde. Die Verschiebung des Monolagenpeaks auf 284,1 eV BE im C 1s Spektrum für 4 ML Cu auf 20 ML Benzol in Abb. 3.7 tritt vermutlich auf, weil Cu beim Aufdampfen in die Benzol-Multilagen eindringt und daher in dieser Mischschicht ein Teil der

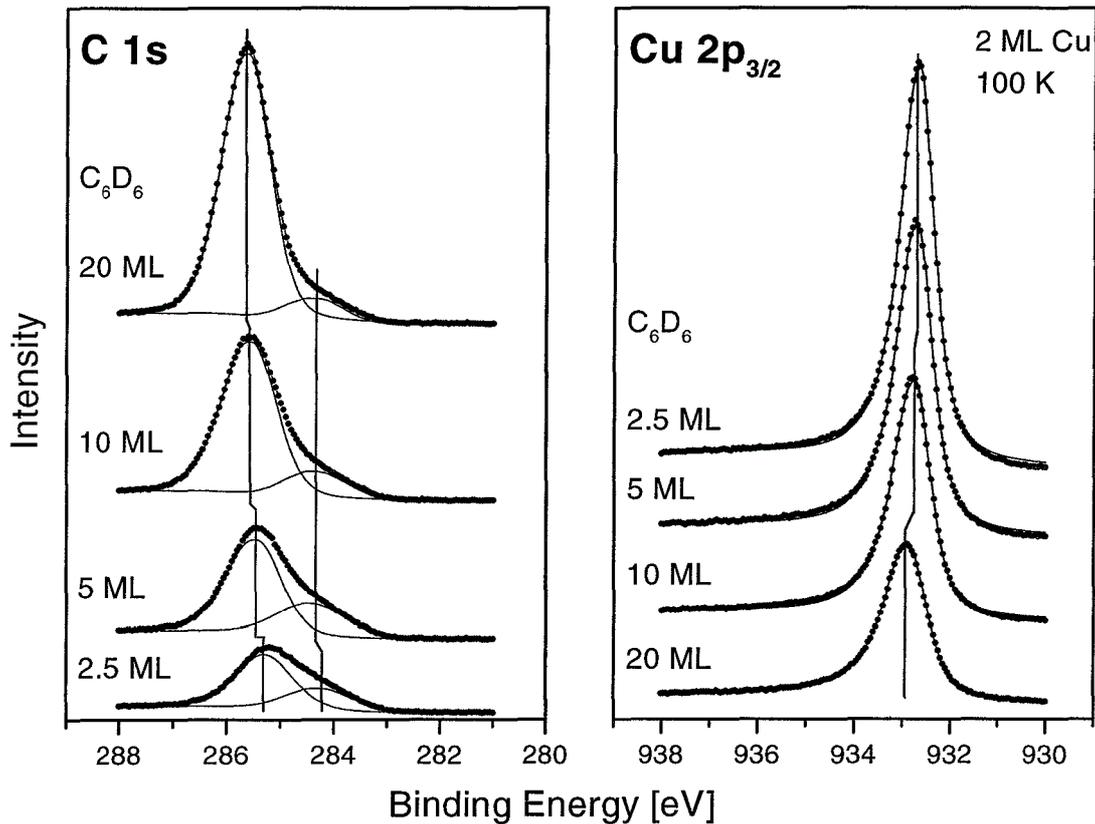
Benzolmoleküle sowohl Kontakt zum Ni Substrat besitzt als auch Kupfer in der Nähe hat. Das C 1s Photoelektronenloch ist daher sehr effektiv abgeschirmt und der Peak liegt daher mit 284,1 eV bei einer vergleichsweise niedrigen Bindungsenergie. Bei Aufdampfen von weniger Kupfer liegt der Peak entsprechend bei höherer Bindungsenergie (284,3 eV für 3 ML und für 2 ML).



**Abbildung 3.8:** Flächen der in Abb. 3.7 angefitzten C 1s Peaks sowie des entsprechenden Cu 2p<sub>3/2</sub> Peaks aufgetragen gegen die Cu Menge.

In den dazugehörigen Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektren ist die gleiche kontinuierliche Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien für zunehmende Cu Mengen zu beobachten. So beträgt die Verschiebung für die kleinsten aufgedampften Kupfermengen +0,5 eV bezogen auf die Referenz von 932,5 eV BE für eine dicke Kupferschicht auf Ni(111) und für 4 ML Cu noch +0,2 eV. Die Linienbreite nimmt ebenfalls kontinuierlich für zunehmende Cu Mengen ab (1,8 eV für 0,04 ML und 0,8 eV für 4 ML). Ein einfaches Bild zur Beschreibung des Verhaltens der Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektren ist das eines Kondensators aus Cu Film, Ni Substrat und dazwischen befindlichem, isolierenden Benzol. Da auch nach Aufdampfen von 4 ML Cu mit 932,7 eV eine größere Bin-

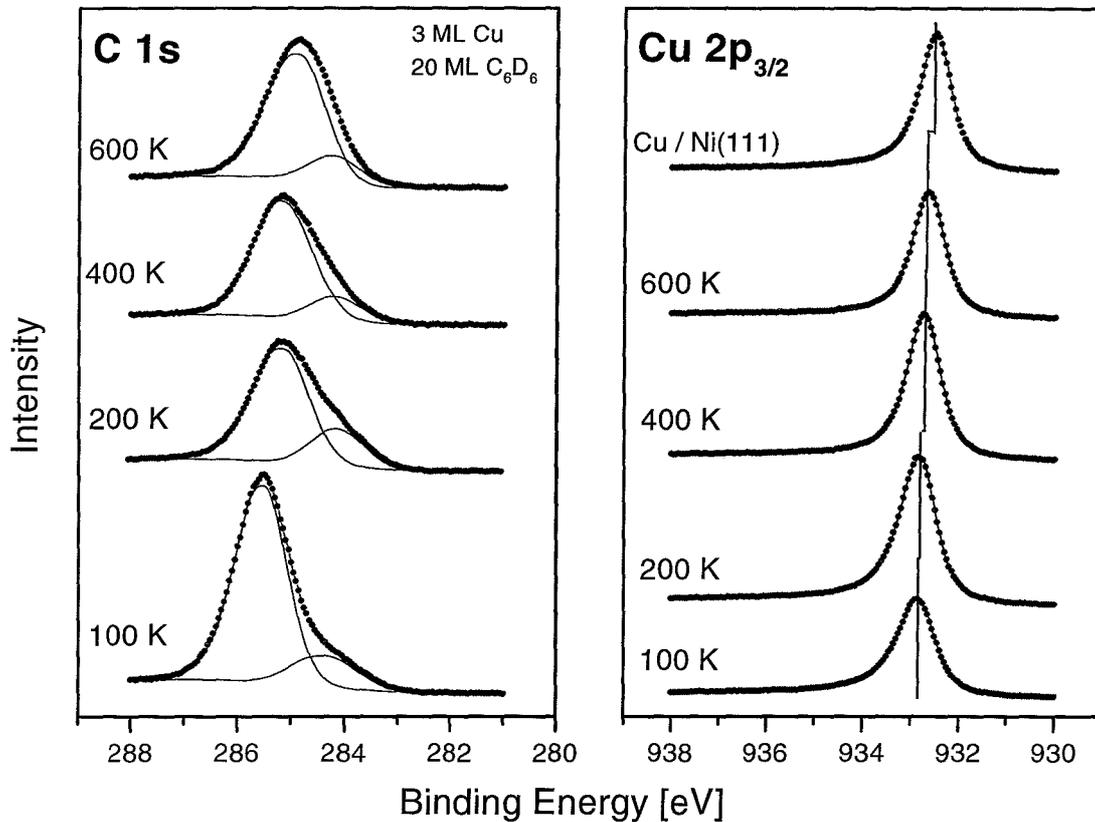
dungsenergie als für den Fall von Cu direkt auf Ni(111) beobachtet wird, ist das Cu in der Benzolschicht vermutlich sehr dispers verteilt und nur einzelne Cu-Bereiche haben möglicherweise direkten Kontakt zum Ni Substrat.



**Abbildung 3.9:** Hochaufgelöste C 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für 2 ML Cu auf verschiedenen Mengen Benzol.

Abbildung 3.9 zeigt die C 1s und dazugehörigen Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren für 2 ML Kupfer aufgedampft bei 100 K auf unterschiedlich dicke Benzol Vorbedeckungen. Bei Variation zwischen 2,5 und 20 ML nimmt die Bindungsenergie des C 1s Peaks der Benzol-Multilagen für abnehmende Vorbedeckungen und jeweils einer Kupferbedeckung von 2 ML ab. Für die kleinste Multilagen Vorbedeckung von 2,5 ML beträgt die Verschiebung -0,3 eV im Vergleich mit den reinen Benzol-Multilagen (vgl. Abb. 3.3) und bei 20 ML Vorbedeckung ist die Bindungsenergie des C 1s Peaks gleich der Bindungsenergie des C 1s Peaks für die reinen Benzol-Multilagen. Die dazugehörigen Cu Spektren ändern sich nur in der Intensität, was ebenfalls für ein Eindringen des Kupfers in die Benzol-Schicht spricht.

## 3.3.2 Verhalten nach Tempern

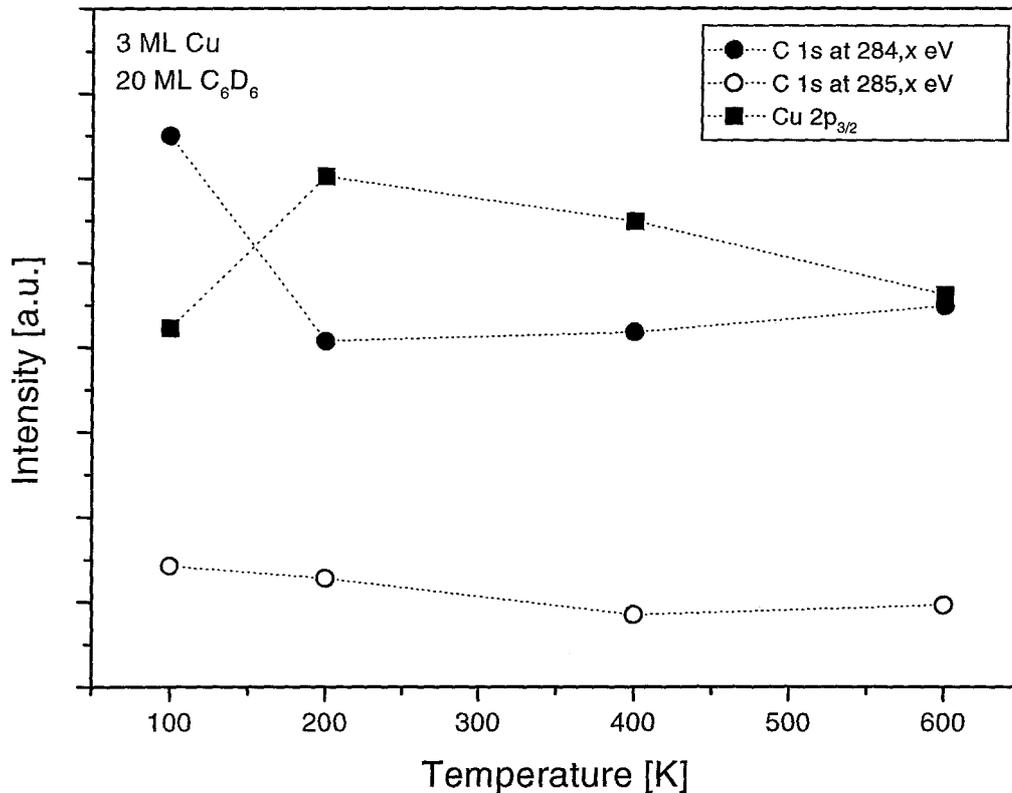


**Abbildung 3.10:** Hochaufgelöste  $Cu\ 2p_{3/2}$  und  $C\ 1s$  XPS Spektren gemessen bei 90 K nach Deposition von 20 ML Benzol und 3 ML Cu auf Ni(111) bei 100 K für zunehmende Temperschritte auf 200 K, 400 K und 600 K. Zum Vergleich ist zusätzlich das  $Cu\ 2p_{3/2}$  XPS Spektrum eines dicken Cu-Films direkt auf der Ni Oberfläche dargestellt.

Für alle präparierten Kupfer-Benzol Schichtsysteme wurden XPS Spektren nach Tempern auf 200 K (d.h. nach Abschluß der Multilagen-Desorption), 400 K (d.h. unmittelbar nach dem Beginn der Dissoziation der chemisorbierten ersten Lage) und 600 K gemessen. Die Messungen erfolgten jeweils unter einem Winkel von  $65^\circ$  zur Oberflächennormalen, um so eine höhere Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen. Abb. 3.10 zeigt  $Cu\ 2p_{3/2}$  und  $C\ 1s$  XPS Spektren einer solchen Serie nach Deposition von 20 ML Benzol und 3 ML Cu auf Ni(111) bei 100 K und für Temperschritte auf 200 K, 400 K und 600 K. Die Details des Verhaltens nach Tempern werden im folgenden anhand von hochaufgelösten XPS Spektren für verschieden dicke Cu Filme auf 20 ML Benzol sowie hochaufgelösten XPS Spektren für 2 ML Cu auf verschiedenen Ben-

zol Vorbedeckungen erläutert. Die Spektren in Abb. 3.10 geben jedoch einen guten Überblick über das Geschehen. So nimmt das gesamte C 1s Signal nach Tempern auf 600 K im Vergleich zum Signal unmittelbar nach Aufdampfen der 3 ML Cu lediglich um 30 % ab (s. Abb. 3.11), d.h. große Teile des Benzols werden durch das aufgedampfte Cu an der Desorption von der Oberfläche gehindert. Das Cu 2p<sub>3/2</sub> Signal nimmt nach Tempern auf 200 K zunächst um 42 % zu und bei weiterem Heizen kontinuierlich wieder ab (s. Abb. 3.11). Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, daß die auftreffenden Kupferatome zunächst in die Benzol-Multilagen eindringen und das Cu 2p<sub>3/2</sub> Signal daher von darüber befindlichen Benzolmolekülen gedämpft wird. Nach Tempern auf 200 K desorbieren diese Benzolmoleküle, was das Cu 2p<sub>3/2</sub> Signal anwachsen läßt. Das wieder abnehmende Cu 2p<sub>3/2</sub> Signal bei unverändertem C 1s Gesamtsignal deutet mit daraufhin, daß Kupfer beim Heizen in die Benzol-Multilagen diffundiert, d.h. vor allem, daß sich keine temperaturstabile Grenzfläche zwischen aufgedampftem Kupfer und darunter befindlichem Benzol ausbildet. Die Verschiebung der in Abb. 3.10 dargestellten Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektren nimmt mit den einzelnen Temperschritten ab. In dem einfachen Kondensatorbild gedacht bedeutet dies, daß der Abstand zwischen Kupferfilm und Ni Substrat sich bei Tempern verringert und / oder größere Bereiche des Kupferfilms Kontakt zueinander und damit zum Ni Substrat haben.

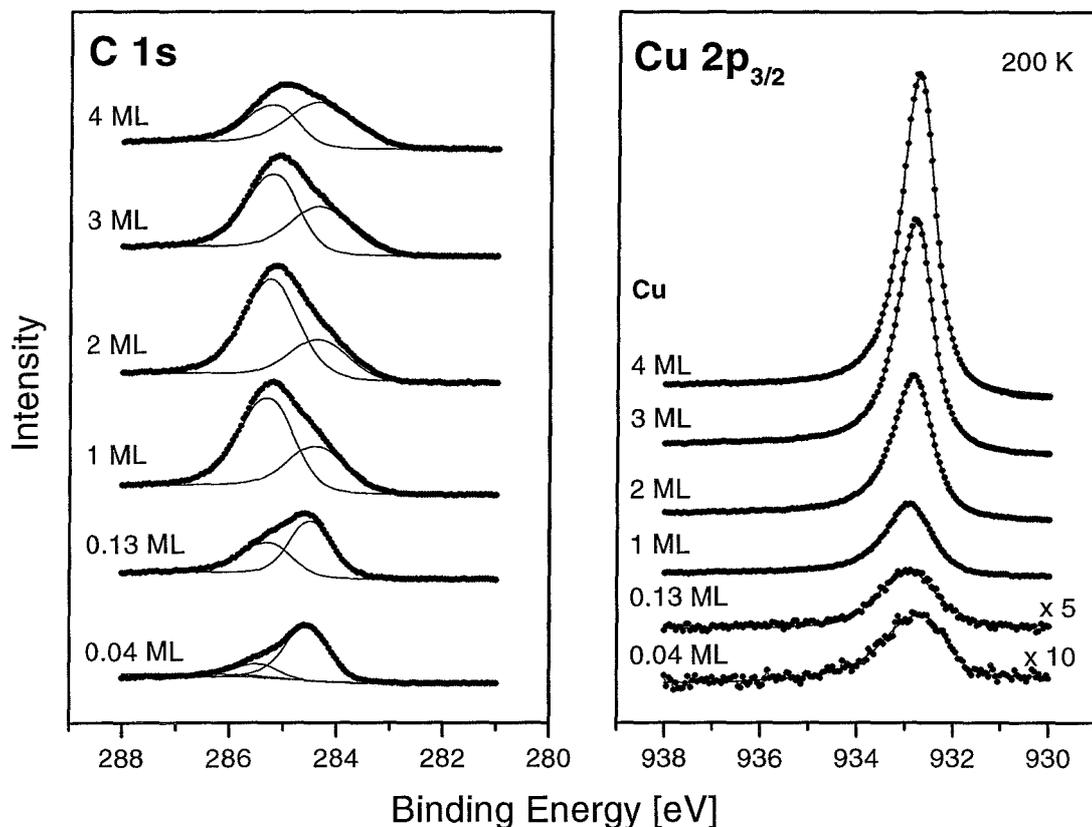
Abbildung 3.12 zeigt die C 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren nach Tempern auf 200 K für verschiedene Mengen an aufgedampftem Kupfer auf Ni(111), das mit 20 ML C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> vorbelegt wurde. Die C 1s Spektren zeigen, daß zwischen 100 K und 200 K ein wesentlicher Teil der Multilagen desorbiert ist. Insbesondere für Bedeckungen  $\theta_{Cu} < 1$  ist die Linie der ersten, chemisorbierten Lage bei 284,5 eV zur Hauptlinie geworden. Erst mit zunehmender Kupfer Bedeckung sind nach Tempern auf 200 K noch Benzol-Multilagen auf der Oberfläche vorhanden. Allerdings ist der Peak der chemisorbierten Lage für die größte Cu-Bedeckung von 4 ML deutlich breiter als für sehr kleine Cu-Mengen und reicht bis zu kleineren Bindungsenergien. Dies läßt vermuten, daß im C 1s Peak der chemisorbierten Lage für große Cu-Mengen mehr als ein Zustand enthalten ist. Die Verschiebung des Multilagen Peaks von 285,6 eV bei 100 K auf jetzt 285,25 eV für  $\theta_{Cu} = 0,13$  ML zeigt, daß die Austrittsarbeit der verbliebenen Benzol-Multilagen sich ändert. Das Verhältnis der Fläche von Multilagenpeak zu der der Monolage ist maximal für eine Bedeckung  $\theta_{Cu} = 2$  ML und beträgt für diese Bedeckung 2,3 (s. Tab. 3.1). Für die höchste gemessene Bedeckung von  $\theta_{Cu} = 4$  ML ist der Multilagenpeak im Vergleich zu dem



**Abbildung 3.11:** Flächen der in Abb. 3.11 angefitzten C 1s Peaks sowie des entsprechenden Cu 2p<sub>3/2</sub> Peaks für 3 ML Cu auf 20 ML Benzol aufgetragen gegen die Temperatur.

der ersten Lage wieder kleiner. Mit großer Wahrscheinlichkeit liegt dies daran, daß bereits beim Aufdampfen des Kupfers viel Benzol von der Oberfläche desorbiert. Nach dem Tempern auf 200 K, was zu einem gewissen Ordnen der Cu Schicht bzw. Desorbieren von Benzolmolekülen oberhalb aufgedampfter Cu Atome führt, wird deshalb kein höheres Signal der Benzol Multilagen beobachtet.

Dieses Verhalten verdeutlicht auch Abbildung 3.13 für 2 ML Cu aufgedampft auf verschieden dicke Benzol-Multilagen nach Tempern auf 200 K. Der Peak der chemisorbierten ersten Lage ist in allen Spektren mit Ausnahme des Spektrums für eine Benzol-Vorbedeckung von 2,5 ML (284,5 eV) bei einer Bindungsenergie um 284,4 eV zu finden und nimmt für zunehmende Schichtdicken in seiner Intensität nur aufgrund der zunehmenden Dämpfung durch die Multilagen ab. Erst ab einer Vorbelegung des Ni(111) Substrates mit 5 Multilagen Benzol verbleiben



**Abbildung 3.12:** Hochaufgelöste C 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für verschiedene Mengen Cu auf 20 ML Benzol und anschließendem Tempern nach 200 K.

nach Tempern auf 200 K auch Benzol Multilagen auf der Oberfläche. Der Peak der Benzol-Multilagen verschiebt zudem mit zunehmender Vorbelegung leicht um +0,15 eV zu höheren Bindungsenergien, wie es für eine physisorbierte Spezies zu erwarten ist, deren Referenzniveau im Extremfall das Vakuumniveau darstellt [26].

Die Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektren der nach 200 K getemperten Schichten in Abbildung 3.12 zeigen keinerlei Verschiebung gegenüber den Spektren in Abbildung 3.7 unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 100 K. Die Intensität der Cu 2p<sub>3/2</sub> Linien wächst jedoch jeweils um ca. 30 % an. Dieser Effekt ist bei der oberflächenempfindlichen Meßgeometrie des gewählten Emissionswinkels von 65° zur Oberflächennormalen besonders ausgeprägt. Dies bedeutet, daß die Cu Atome während des Aufdampfens nicht auf den Benzol-Multilagen akkomodieren, sondern aufgrund ihrer thermischen Energie in die Benzol-Multilagen eindringen und von diesen zunächst bedeckt werden. Das Cu Signal wird daher in den 100 K Spektren stärker gedämpft als nach Tempern auf 200 K,

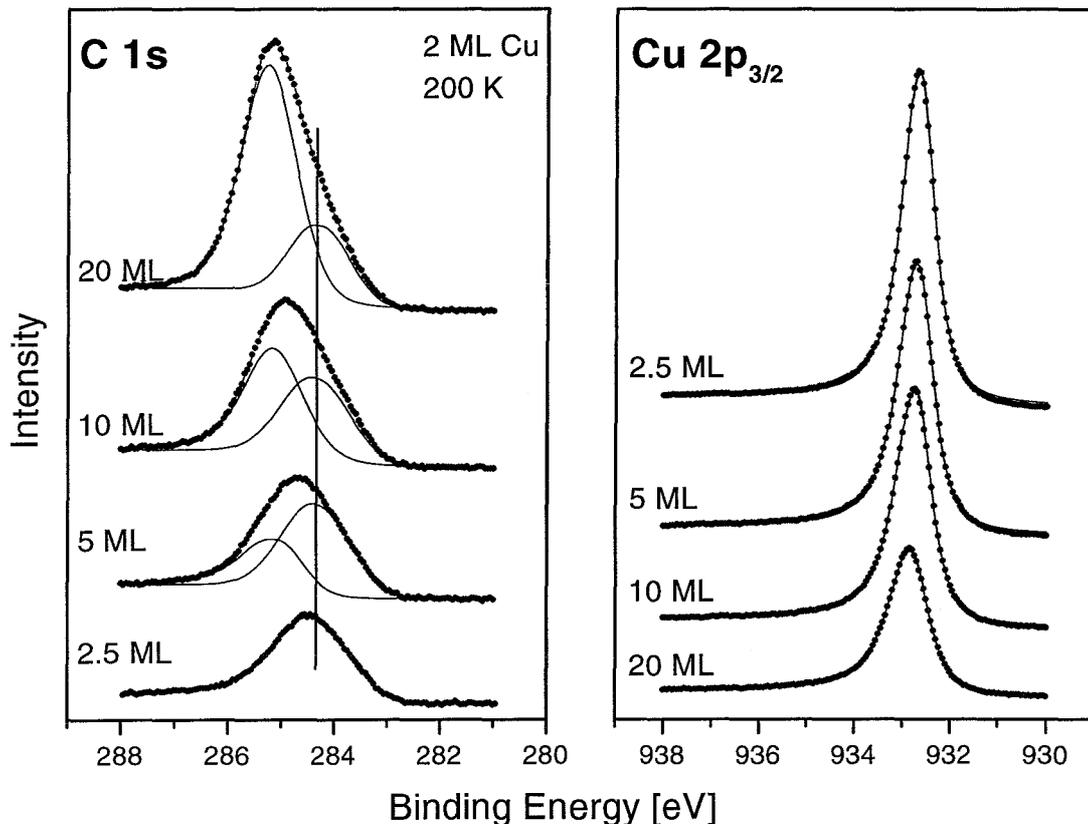
Cu [ML]	C 1s Flächenverhältnis
0,04	0,29
0,13	0,67
1,0	1,81
2,0	2,34
3,0	1,38
4,0	0,68

**Tabelle 3.1:** Flächenverhältnis der C 1s Peaks in Abb. 3.12

was zur Desorption der Benzol-Multilagen oberhalb des Kupfers führt. Für das Einbauen der Cu Atome in die Benzol-Matrix spricht auch die beobachtete Desorption von Benzol während des Metallaufdampfens.

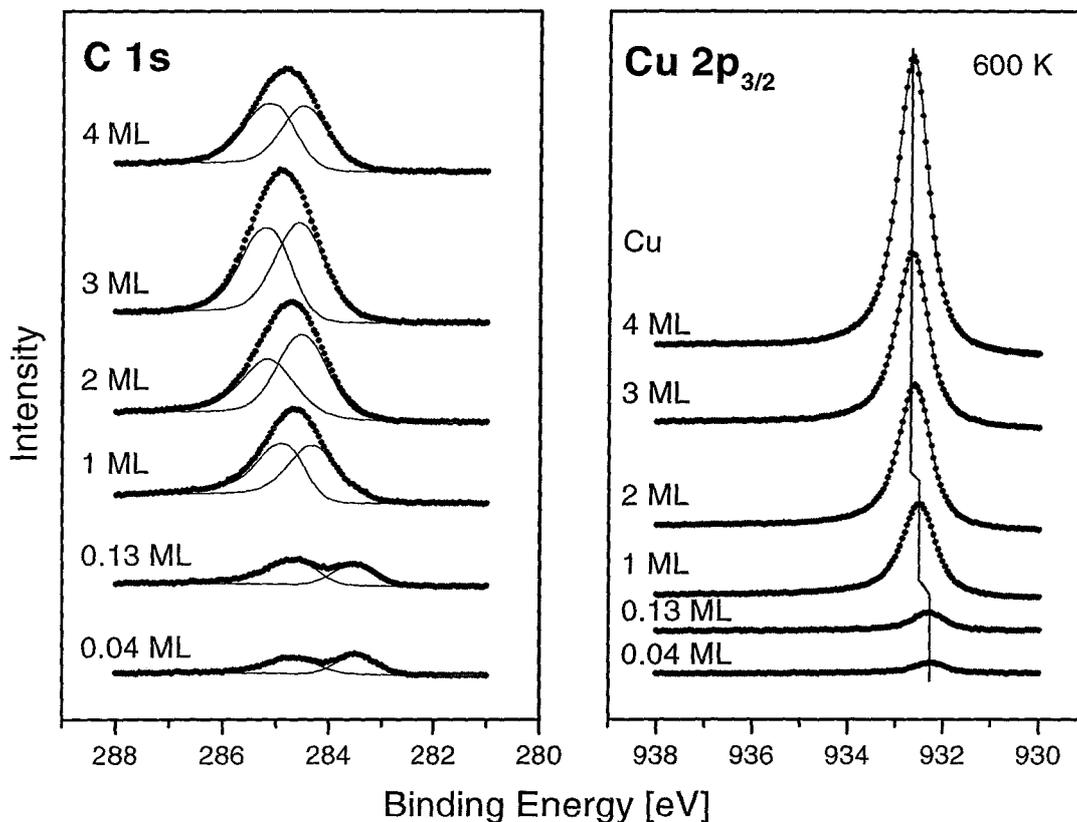
Betrachtet man die Cu  $2p_{3/2}$  Spektren für 2 ML Cu auf verschieden dicken Benzol-Multilagen nach Tempern auf 200 K im Bereich von 2,5 ML bis 20 ML Benzol Vorbedeckung (s. Abb. 3.13), so mißt man eine kontinuierliche Verschiebung in der Bindungsenergie um +0,2 eV von 932,65 eV zu 932,85 eV, d.h. in derselben Größenordnung wie die Verschiebung der dazugehörigen C 1s Benzol-Multilagen Peaks. Das bedeutet die Bindungsenergie der Cu  $2p_{3/2}$  Linien schiebt mit der Dicke der physisorbierten Schicht zu höheren Werten, weil die Kopplung an das Ni(111) Substrat zunehmend schwächer wird. Allgemein kann diese schwache Kopplung bei physisorbierten Molekülen und Edelgasatomen im wesentlichen mit der klassischen Bildkraft erklärt werden [94]. Selbst im Fall der geringsten Benzol Vorbedeckung von 2,5 ML ist der Cu  $2p_{3/2}$  Peak noch um +0,1 eV gegenüber dem Bezugspunkt von 932,55 eV für eine dicke Cu Schicht direkt auf dem Ni(111) Substrat verschoben.

Bei den nach 600 K getemperten Schichten, die in Abb. 3.14 dargestellt sind, fällt bei Betrachtung der C 1s Spektren sofort die klare Trennung im Verhalten unterhalb einer Bedeckung  $\theta_{Cu} = 0,13$  ML und darüber auf. Die beiden Spektren für 0,04 ML Cu und 0,13 ML Cu ähneln stark dem Spektrum der nach 700 K getemperten Monolage Benzol auf Ni(111) in Abb. 3.1. Die



**Abbildung 3.13:** Hochaufgelöste C 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für 2 ML Cu auf verschiedenen Mengen Benzol und anschließendem Tempern nach 200 K.

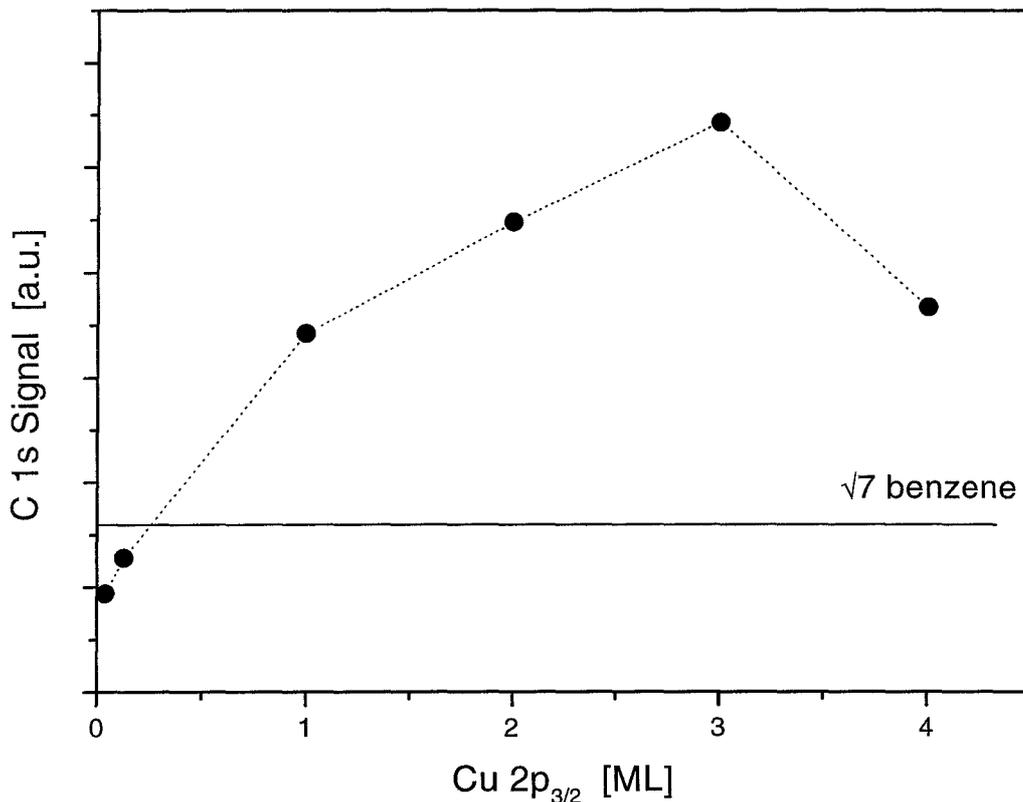
beobachteten Peaks bei 283,5 eV BE bzw. 284,6 eV BE entsprechen dabei dem atomaren Kohlenstoff bzw. der ins Volumen segregierten Kohlenstoff Spezies, analog zum Verhalten beim Tempern der reinen Benzol-Monolage ohne Kupfer. Das heißt für kleine Mengen an aufgedampftem Kupfer wird das Benzol nicht beeinflusst. Insbesondere ist keine Reaktion zwischen Cu und  $C_6D_6$  wie im Fall von Cr auf  $C_6D_6$  zu beobachten (vgl. Kap. 4). Für zunehmende Mengen an aufgedampftem Cu ist dagegen ein ähnliches C 1s Signal wie nach Tempern auf 200 K (s. Abb. 3.12) und 400 K (nicht gezeigt) zu beobachten. Die Spektren setzen sich aus zwei Peaks zusammen: Einem bei einer Bindungsenergie von ca. 284,4 eV an der Position der chemisorbierten Benzol-Monolage und einem weiteren Peak bei höherer Bindungsenergie, der den physisorbierten Benzol-Multilagen entspricht. Die integrierte Gesamtfläche des C 1s Signals nimmt kontinuierlich bis zu einer Bedeckung  $\theta_{Cu} = 3$  ML zu und erst für eine Bedeckung von  $\theta_{Cu} = 4$  ML wieder ab (s. Abb. 3.15). Vergleicht man die Gesamtflächen des C 1s Signals in Abb.



**Abbildung 3.14:** Hochaufgelöste C 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für verschiedene Mengen Cu auf 20 ML Benzol und anschließendem Tempern nach 600 K.

3.14 mit der Fläche der bei 200 K präparierten, wohldefinierten ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage (s. Abb. 3.1), so beträgt die für  $\theta_{Cu} = 3$  ML gemessene maximale Gesamtfläche des C 1s Signals das 3,4 fache der chemisorbierten Monolage. Dies ist um so erstaunlicher, als das Schichtsystem aus 3 ML Cu auf 20 ML Benzol ja im Anschluß an die Präparation nach 200 K, 400 K und schließlich nach 600 K getempert wurde. Beim Tempern der ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage nach 600 K verbleibt andererseits im wesentlichen nur atomarer Kohlenstoff auf der Oberfläche (s. Abb. 3.1). Da Benzol von Kupfer molekular im Temperaturbereich von 150 K bis 300 K desorbiert [95], befindet sich nach Tempern auf 600 K kein Benzol mehr auf Cu Flächen. Die Frage bleibt, ob das aufgedampfte Cu eine geschlossene Schicht bildet, die das Benzol bedeckt oder ob das aufgedampfte Cu drei-dimensionale Cluster ausbildet, möglicherweise an Plätzen wachsend, wo die Monolage verdrängt wurde. Betrachtet man die Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektren in Abb. 3.14 so schiebt das Peak Maximum für zunehmende Bedeckungen  $\theta_{Cu}$  zu höheren Bindungs-

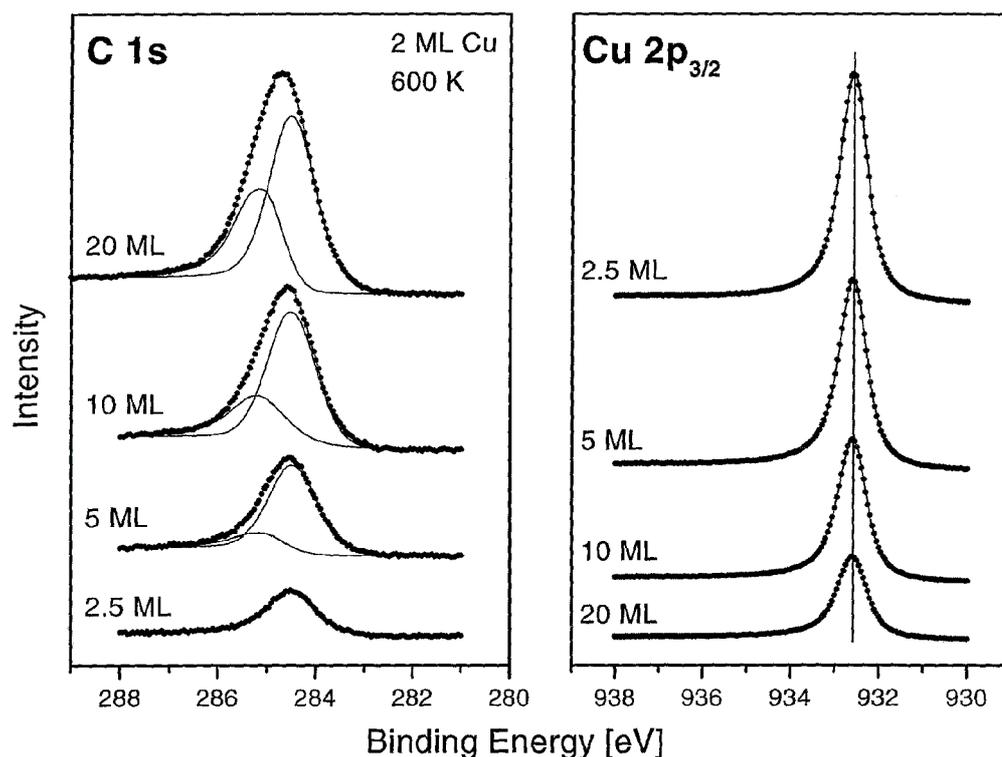
energien. Dabei sind die niedrigen Bindungsenergien von 932,2 eV für die beiden kleinsten Cu Bedeckungen von 0,04 ML und 0,13 ML, welche um -0,35 eV gegenüber dem Bezugspunkt eines dicken Cu Films auf Ni(111) verschoben sind, charakteristisch für die Segregation von Cu in die Ni(111) Oberfläche und damit den Beginn einer Legierungsbildung [96–98]. Für eine gleichbleibende Cu Bedeckung von 2 ML auf verschiedenen dicken Benzol-Multilagen liegen die Cu 2p<sub>3/2</sub> Peaks dagegen für alle vermessenen Benzol Vorbedeckungen bei der gleichen Bindungsenergie von 932,55 eV und besitzen darüber hinaus alle annähernd diegleiche schmale Halbwertsbreite von 0,8 eV (s. Abb. 3.16). Nur ihre Intensität nimmt um den Faktor 2,5 ab, wobei die Gesamtfläche der dazugehörigen C 1s Spektren um den Faktor 5,8 zunimmt.



**Abbildung 3.15:** Gesamtfläche der C 1s XPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 20 ML Benzol nach Tempern auf 600 K aus Abb. 3.14 aufgetragen gegen die aufgedampfte Cu Menge.

Die durchgängig schmale Cu 2p<sub>3/2</sub> Linienbreite zeigt an, daß das Kupfer jeweils nur in einem Zustand vorliegt. Die Abnahme der Cu 2p<sub>3/2</sub> Intensität kann andererseits nur bedeuten, daß das Kupfer nicht einen perfekten Film ausschließlich auf dem auf der Oberfläche verbliebenen

Benzol ausbildet. Insbesondere kann die Grenzfläche zum Benzol hin nicht scharf sein, sondern ein Teil des Kupfers muß von der Benzolschicht bedeckt sein und so gedämpft werden. Jedoch deuten weder die gemessenen C 1s noch die Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektren auf eine Reaktion von Cu mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> auf der Ni(111) Oberfläche hin.



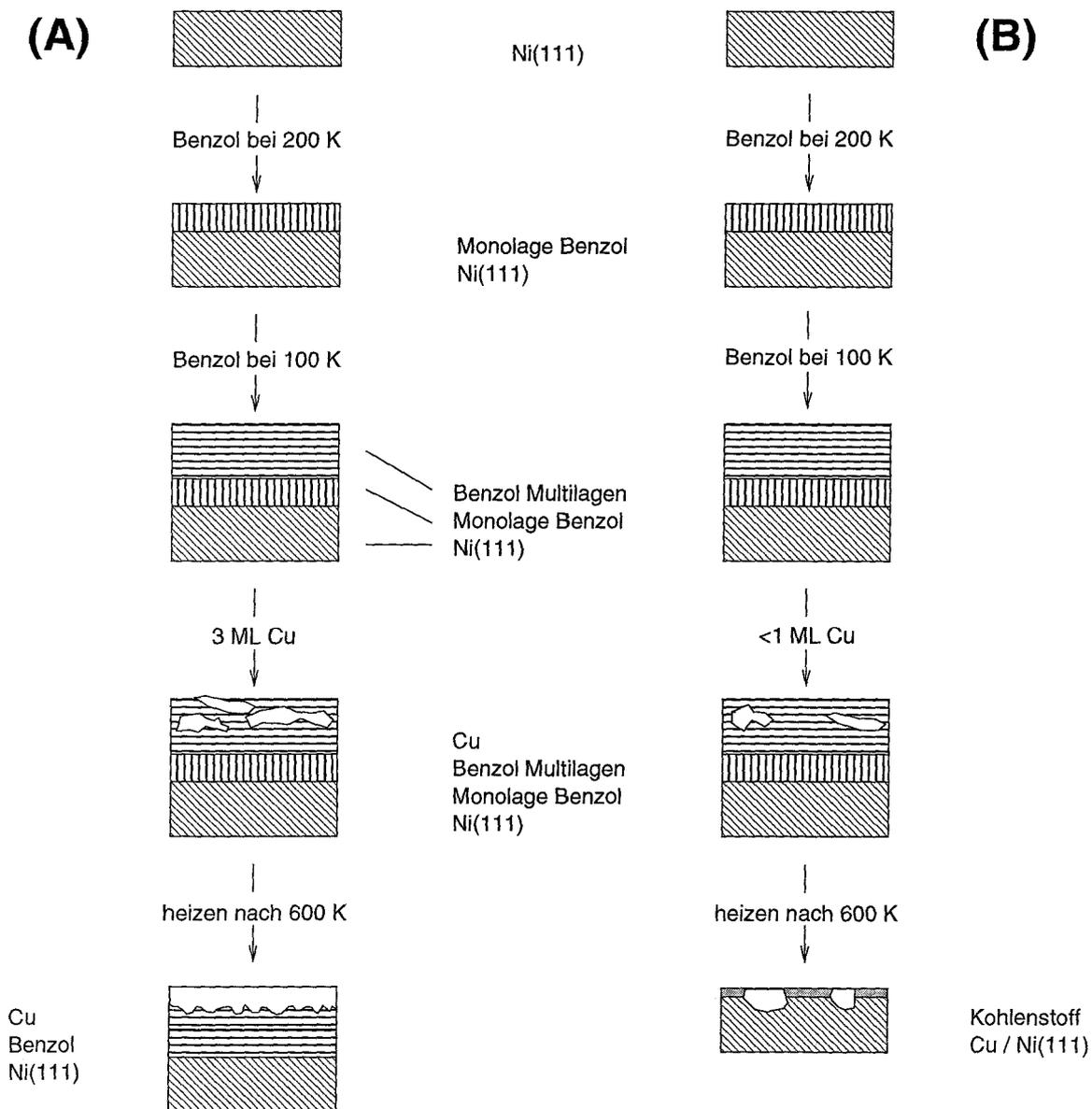
**Abbildung 3.16:** Hochaufgelöste C 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für 2 ML Cu auf verschiedenen Mengen Benzol und anschließendem Tempern nach 600 K.

### 3.3.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich für das Wachstum dünner Kupfer Filme auf einer mit Benzol vorbedeckten Ni(111) Oberfläche folgendes aussagen: Kupfer verdrängt beim Aufdampfen Benzolmoleküle von der Oberfläche, aber reagiert weder unmittelbar beim Aufdampfen noch beim Heizen bis 600 K mit Benzol. Abhängig von der Benzol Vorbedeckung und der aufgedampften Cu Menge lassen sich beim Heizen nach 600 K darüberhinaus zwei Fälle unterscheiden. Für

$\theta_{Cu} \geq 1$  ML und 20 ML Benzol Vorbedeckung werden selbst nach Tempern auf 600 K intakte Benzolmoleküle von dem Cu Film abgedeckt. Für  $\theta_{Cu} = 3$  ML verbleibt sogar mindestens das dreieinhalbfache einer Monolage auf der Oberfläche. Ist die Benzol Vorbedeckung geringer als 20 ML, so verbleiben entsprechend weniger Moleküle auf der Oberfläche. Eine schematische Darstellung dieses Falles zeigt Abb. 3.17 (A).

Der zweite beobachtete Fall tritt unabhängig von der Benzol Vorbedeckung für eine aufgedampfte Cu Menge  $\leq 1$  ML auf. Hierbei desorbiert bereits beim Tempern nach 200 K der wesentliche Teil der Benzol-Multilagen. Die verbleibenden Moleküle desorbieren beim Heizen zu höheren Temperaturen bzw. dissoziieren auf der Ni(111) Oberfläche. Kupfer beginnt bei 600 K mit Nickel für 0,04 ML Cu bzw. 0,13 ML Cu aufgedampft auf 20 ML Benzol beginnt Kupfer bei 600 K mit Nickel eine Oberflächenlegierung auszubilden [96–98]. Dieser Fall ist in Abb. 3.17 (B) skizziert.



**Abbildung 3.17:** Übersicht der durchgeführten Experimente: (A) Aufdampfen von 3 ML Cu auf eine große Anzahl an Benzol-Multilagen, (B) Aufdampfen von weniger als 1 ML Cu auf eine große Anzahl an Benzol-Multilagen.



# 4

## Chrom auf $C_6D_6$

---

In diesem Kapitel wird der Einfluß von mikroskopisch dünnen Benzolschichten auf das Wachstum von Chrom-Filmen auf einem Ni(111) Substrat untersucht. Dabei wird insbesondere auf die zwischen Chrom und Benzol stattfindende Reaktion eingegangen. Für das reaktive Übergangsmetall Chrom gibt es nämlich eine Reihe von organometallischen Verbindungen, die Bindungen zwischen Chrom und Benzol-artigen Liganden beinhalten. Der am besten bekannte Chrom-Benzol Komplex ist das hochsymmetrische und sehr stabile Sandwichmolekül Bis(Benzol)-Chrom (BBCr,  $Cr(C_6H_6)_2$ ), das durch Kokondensation von Benzol und Chromdampf synthetisiert werden kann [99, 100]. Deshalb kann man einen substantiellen Einfluß von Benzol auf das Wachstum von Chrom-Filmen erwarten, einschließlich der Möglichkeit einer chemischen Reaktion zwischen den beiden.

### 4.1 Chrom auf Benzol Multilagen

#### 4.1.1 Experiment

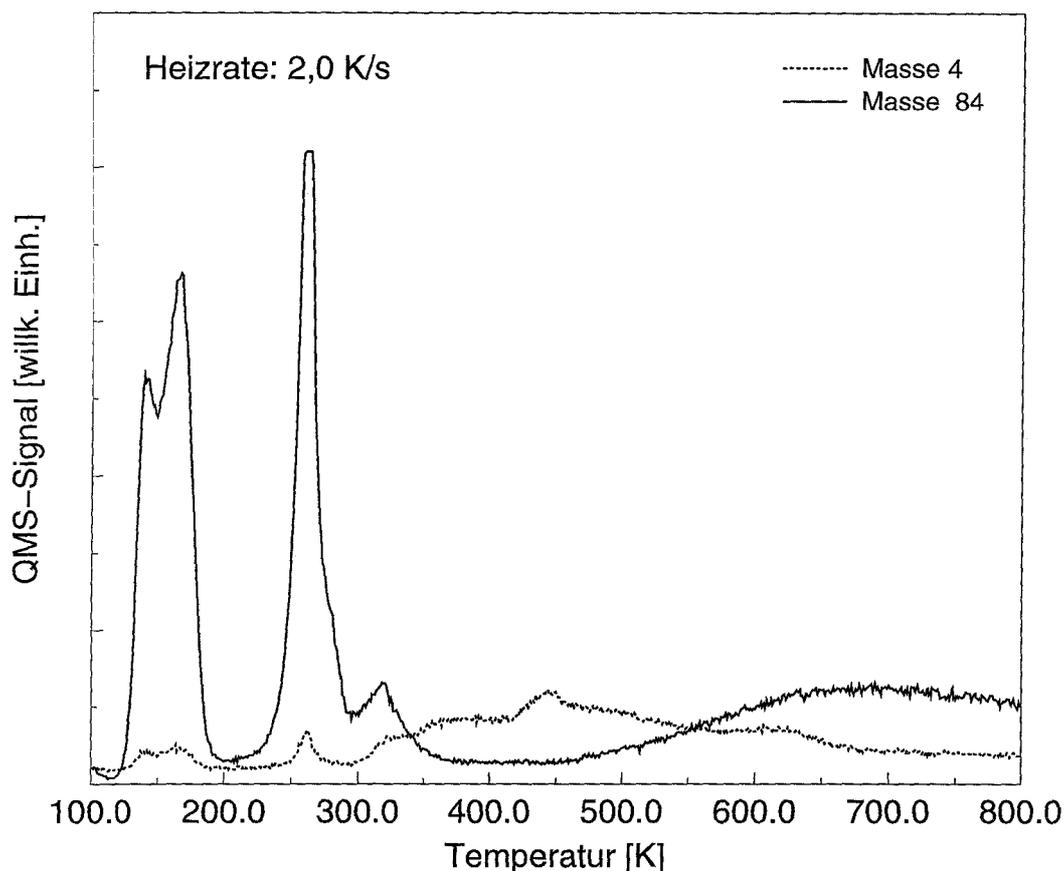
Der Einbau und die Präparation des Ni(111) Kristalls wurde bereits in Kapitel 2 näher beschrieben. Deuteriertes Benzol ( $C_6D_6$ ) isotopischer Reinheit von 99,9 % (Aldrich) wurde in einem Glasröhrchen am Gasdosiersystem angebaut und durch mehrmaliges Einfrieren mit flüssigem Stickstoff und anschließendem Abpumpen bis zum Beginn des Auftauens ausgegast. Benzol

wurde, wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, über den Gasdoser mit Mikrokapillarplatte in einem Abstand von ca. 50 mm zur Probenoberfläche dosiert. Dazu wurde im Gasdosiersystem bei kontinuierlichem Abpumpen mit Hilfe des Feindosierventils und des Ventils zur Turbopumpe ein konstanter Druck eingestellt. Das eigentliche Dosieren erfolgte dann computergesteuert über die Öffnungszeit des Preßluftventils zur Präparationskammer hin, was sich als sehr reproduzierbar erwies. Als Chrom-Quelle wurde der Elektronenstrahlverdampfer (FOCUS EFM 3) verwendet, der es erlaubte, die Aufdampftrate mittels des Anteils an erzeugten Metallionen kontinuierlich zu verfolgen. Ergänzend dazu wurde die Aufdampftrate mittels der Schwingquarzwage kalibriert, die statt der Probe vor dem Verdampfer positioniert werden konnte. Zunächst wurde die saubere Ni(111) Oberfläche mit  $2,0 \times 10^{-6}$  mbar·s Benzol bei 200 K begast, um eine wohlgeordnete ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage zu präparieren. Im Anschluß daran wurde die Probe auf 100 K abgekühlt und weitere Benzol Multilagen bis zu einer Dicke von 20 Monolagen aufgebracht ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  mbar·s/ML). Als Multilagen werden hier Vielfache einer ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage bezeichnet, d.h. in einer Multilage (ML) kommt auf 7 Nickel Atome 1 Benzolmolekül. Chrom wurde im nominellen Bedeckungsbereich von 0,13 bis 4,0 ML (gemäß Schwingquarz, 1 ML = 1 Cr Atom auf 1 Nickel Atom) ebenfalls bei 100 K mit einer Rate von 0,5 ML/min aufgedampft.

### 4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

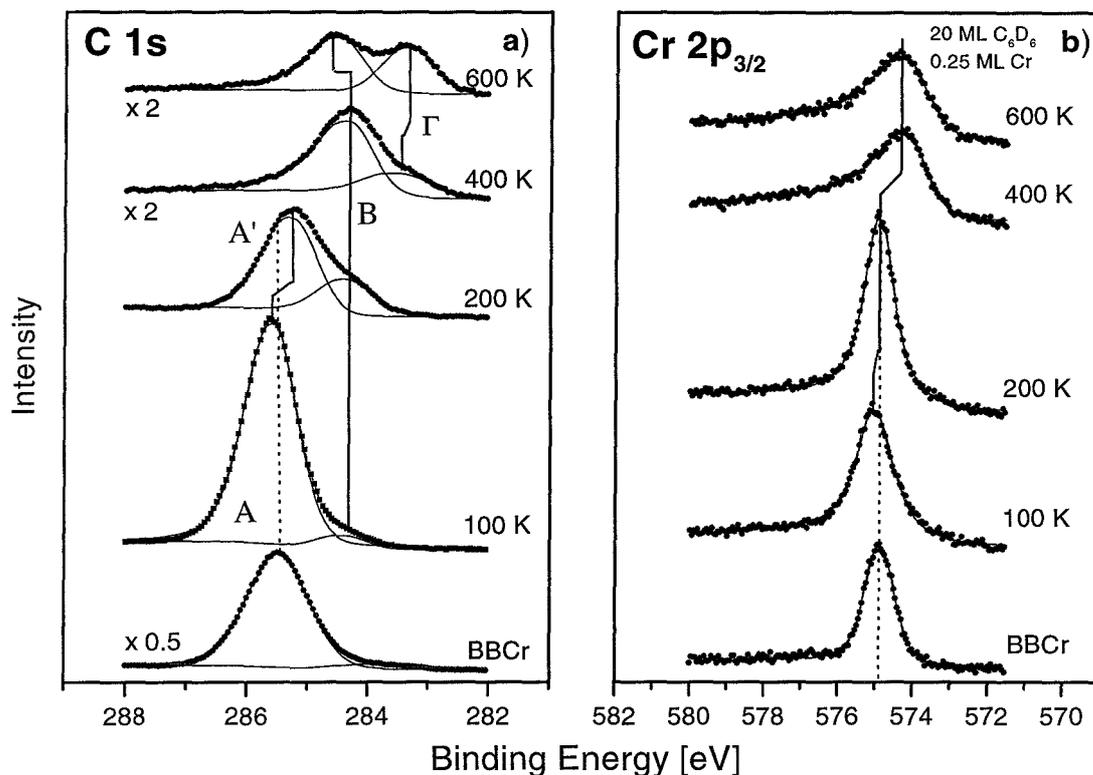
Das TPD Spektrum in Abb. 4.1 nach Deposition von 0,25 ML Cr auf 2,5 Multilagen Benzol zeigt starke Desorptionspeaks von intaktem Benzol ( $m/e = 84$ ) zwischen 115 K und 190 K, dem Temperaturintervall, in dem die Multilagen von Benzol ohne Cr desorbieren, und zwischen 220 K und 350 K, wo auch die Desorption von BBCr von Ni(111) und Ni(110) stattfindet [101, 102]. Wasserstoffdesorption wird zwischen 300 K und 665 K beobachtet und zeigt eine Dissoziation von Benzol in diesem Temperaturintervall an. Für jede Schicht wurden unmittelbar nach der Präparation XPS Spektren aufgenommen. Zusätzliche Messungen erfolgten jeweils nach Tempern auf Temperaturen zwischen charakteristische Desorptionsmaxima, d.h. 200 K, 400 K (jeweils mit der Heizrate 2 K/s) und 600 K (mit der Heizrate 5 K/s).

Als typisches Beispiel, zeigt Abb. 4.2 die Cr 2p<sub>3/2</sub> und C 1s XPS Spektren für die einzelnen Temperschnitte für eine nominelle Cr Bedeckung von 0,25 ML auf einer dicken Benzolschicht



**Abbildung 4.1:** TPD-Spektrum von 0,25 ML Cr auf 2,5 ML Benzol für 2 charakteristische Massen ( $m/e = 4$  und  $84$ ); Heizrate: 2 K/s

von 20 ML. Der Unterschied zwischen 100 K und 200 K wird am deutlichsten im C 1s Spektrum, das aufgrund der Desorption der Benzol Multilagen eine drastische Abnahme der Gesamtintensität und eine Verschiebung der Bindungsenergie (BE) des Hauptpeaks von 285,6 eV (A) nach 285,3 (A') zeigt. Der kleinere Peak bei 284,4 eV (B) entstammt der untersten Benzollage in direktem Kontakt zum Ni(111) Substrat [103]. Die Bindungsenergie des Cr  $2p_{3/2}$  Peaks nimmt leicht von 575,0 eV bei 100 K auf 574,9 eV nach Tempern auf 200 K mit 2 K/s ab. Der einzelne schmale Cr  $2p_{3/2}$  Peak bei 200 K stimmt sehr gut in Position und Linienform mit dem Vergleichsspektrum einer dicken Schicht von BCCr auf Ni(111) überein (s. unterstes Spektrum in Abb. 4.2), wohingegen zwischen den C 1s Hauptlinien ein Bindungsenergieunterschied von 0,2 eV besteht. Diese Ähnlichkeiten in der Bindungsenergie legen die Bildung eines Chrom-Benzol Komplexes nahe - vermutlich BCCr - im Gegensatz zu einer Kondensation kleiner Cr Cluster in der Benzolmatrix (s. Abb. 4.4 und daran anschließende Diskussion). Diese Annahme wird auch durch die von P. L. Timms eingehend untersuchte Kokondensation von Benzol



**Abbildung 4.2:** Hochaufgelöste C 1s (a) und Cr 2p<sub>3/2</sub> (b) XPS Spektren gemessen bei 90 K nach Deposition von 20 ML Benzol und 0,25 ML Cr auf Ni(111) bei 100 K für zunehmende Temperschritte auf 200 K, 400 K und 600 K. Die untersten Spektren wurden nach Adsorption einer dicken Schicht von BBCr bei 200 K unter gleichen Bedingungen aufgenommen.

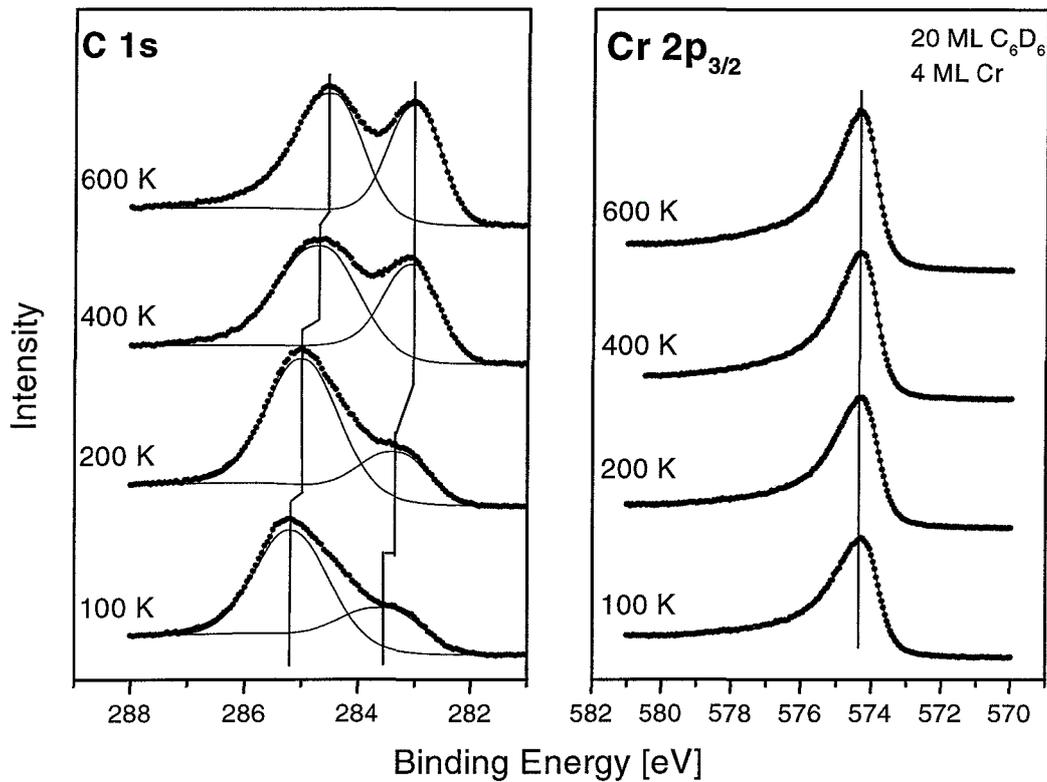
und Chromdampf zu BBCr gestützt [99, 100].

Nach Heizen auf 400 K verschwindet der C 1s Peak A' komplett und läßt den Peak B als Hauptlinie zurück. Zusätzlich kann bei einer niedrigeren BE von 283,5 eV ein neuer Peak (Γ) beobachtet werden, der zudem nach Tempern auf 600 K auf Kosten von B wächst. Das Verschwinden von Peak A' stimmt mit dem zweiten Desorptionsmaximum im Benzol TPD zwischen 220 K und 350 K überein, wohingegen das Anwachsen des Peaks Γ auf Kosten von B mit der Desorption von Wasserstoff verbunden ist, mit anderen Worten mit dem einsetzenden Aufbrechen des Benzolmoleküls bei diesen Temperaturen. In früheren Experimenten zur Dissoziation einer Monolage Benzols auf Ni(111) haben wir dieselben Bindungsenergien von 284,5 eV für eine intakte Monolage bei 200 K und 283,5 eV für das Dissoziationsprodukt nach Tempren auf 400 K gefunden (vgl. Abb. 3.1 in Kapitel 3) [104]. Die Bindungsenergie des Cr 2p<sub>3/2</sub> Peaks in

Abb. 4.2 b) nimmt nach Tempern auf 400 K sprunghaft auf 574,2 eV ab, ändert sich aber nach weiterem Tempern auf 600 K nicht mehr. Diese Bindungsenergie stimmt mit der gemessenen Bindungsenergie von direkt aufgedampften dünnen metallischen Chrom-Filmen auf Ni(111) überein. Darüber hinaus zeigt die große Peakasymmetrie und Breite ( $FWHM$ : 1,8 eV), welche in den beiden letzten Spektren genauso wie bei den direkt aufgedampften Cr Filmen zu beobachten ist, eine Zunahme der elektronischen Zustände nahe des Fermi Niveaus an [42, 105, 106], mit anderen Worten einen Übergang zu metallischem Chrom.

Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß für 0,25 ML Cr, die bei 100 K auf eine dicke Benzol Schicht von 20 ML aufgebracht wurden, bei niedrigen Temperaturen bis 220 K eine organometallische Chrom-Verbindung auf der Oberfläche existiert. Nach Tempern auf 400 K desorbiert diese Spezies entweder molekular oder zerfällt in metallisches Chrom sowie Benzol, von dem der größte Teil wiederum zwischen 220 K und 350 K desorbiert. Das verbleibende Benzol ist unter dem metallischen Chrom vergraben. Es zerfällt bei Tempern zu noch höheren Temperaturen teilweise zu Wasserstoff und Kohlenstoff.

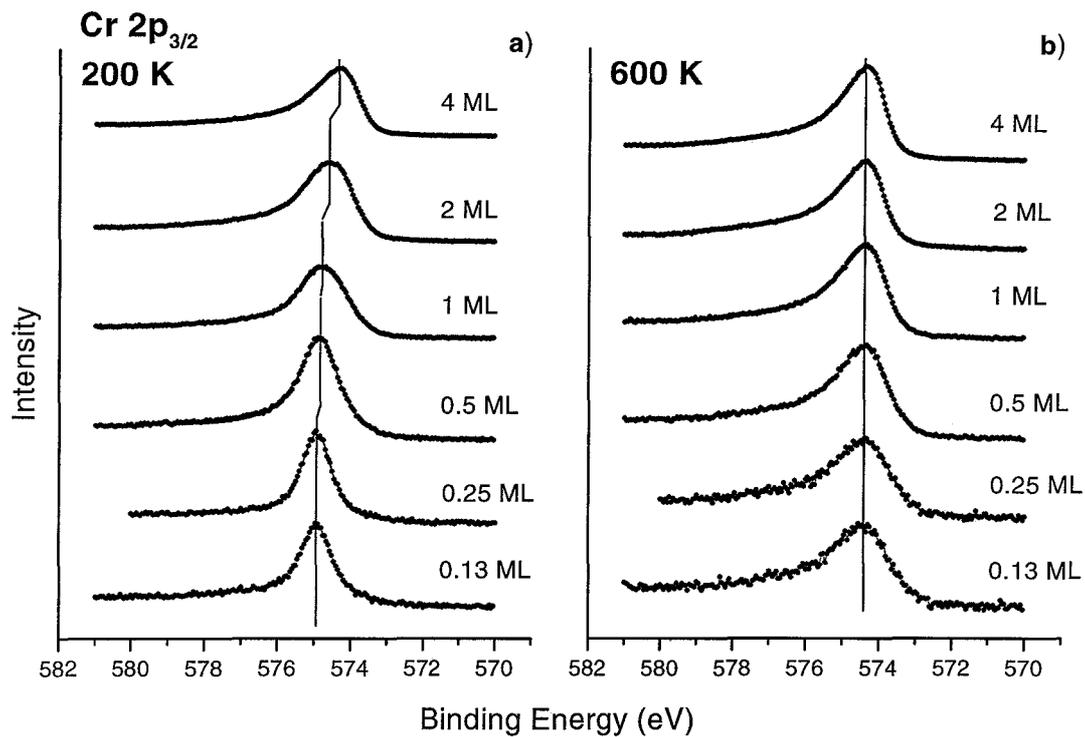
Als weiteres Beispiel sind in Abb. 4.3 die Cr  $2p_{3/2}$  und C 1s XPS Spektren für eine nominelle Cr Bedeckung von 4 ML auf einer dicken Benzolschicht von 20 ML unmittelbar nach der Präparation und nach den einzelnen Temperschritten auf 200 K, 400 K und 600 K dargestellt. Da beim Aufdampfen von 4 ML Cr bereits viel Benzol von der Oberfläche desorbiert, kommt es im C 1s Spektrum im Gegensatz zu dem in Abb. 4.2 dargestellten C 1s Spektrum für 0,25 ML Cr auf der gleichen Menge Benzol nicht zu einer drastischen Abnahme der Gesamtintensität zwischen 100 K und 200 K. Der intaktem Benzol entsprechende Peak liegt bereits bei 100 K bei 285,2 eV und schiebt bei Heizen nach 200 K um -0,2 eV zu 285,0 eV. Allerdings muß dieser Peak aufgrund seiner Bindungsenergie und seiner relativ großen Halbwertsbreite von 1,5 eV anteilig sowohl Molekülen entsprechen, die in Kontakt zum Ni(111) Substrat stehen als auch solchen, die weder in Kontakt zum Substrat noch zum aufgedampften Chrom stehen. Nach Heizen auf 400 K schiebt der Peak zu einer Bindungsenergie von 284,6 eV und wird zunächst noch etwas breiter ( $FWHM = 1,7$  eV), um nach Heizen auf 600 K bei 284,5 eV BE wieder eine Halbwertsbreite von 1,4 eV zu haben. Insgesamt verändert sich dabei seine Intensität wenig. Nach Tempern auf 200 K nimmt die Intensität zunächst um 20 % im Vergleich zum 100 K-Spektrum zu und dann dann kontinuierlich wieder ab. Nach Tempern auf 600 K ist die Pea-



**Abbildung 4.3:** Hocho aufgelöste C 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K nach Deposition von 20 ML Benzol und 4 ML Cr auf Ni(111) bei 100 K für zunehmende Temperschritte auf 200 K, 400 K und 600 K.

Die Intensität des Peaks bei 283,0 eV ist im Vergleich zum 100 K Spektrum nur noch um 3 % größer. Zusätzlich ist bereits im 100 K Spektrum der dissoziierten Benzol entsprechende Peak  $\Gamma$  bei einer Bindungsenergie von 283,5 eV zu beobachten, der für 0,25 ML Cr auf 20 ML Benzol erst nach Tempern auf 400 K auftritt. Dieser Peak schiebt nach Heizen auf 400 K zu einer niedrigeren Bindungsenergie von 283,0 eV und nimmt in seiner Intensität kontinuierlich zu; nach Tempern auf 600 K nimmt dieser Peak um 53 % im Vergleich zum 100 K-Spektrum zu. Für die nach 600 K geheizte Schicht in Abb. 4.3 beträgt das Intensitätsverhältnis des Peaks bei 284,5 eV BE, welcher intakten Molekülen entspricht, und bei 283,0 eV BE, der dissoziierten Molekülen entspricht, nur noch 1,3 im Vergleich zu 2,0 unmittelbar nach der Präparation.

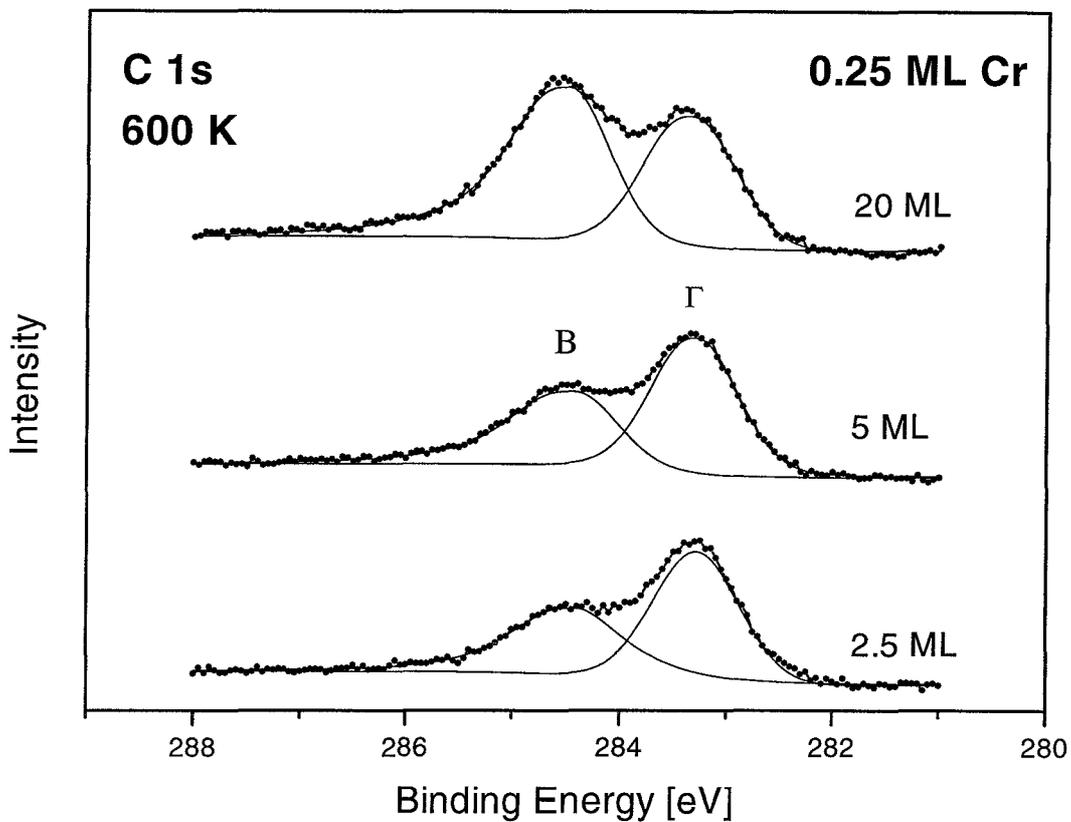
Die Bindungsenergie der Cr 2p<sub>3/2</sub> Linie bleibt für alle Temperschritte gleich (574,25 eV) und auch die Linienform ändert sich nicht ( $FWHM = 1,4$  eV, Asymmetrieparameter  $\alpha = 0,32$ ). Dies bedeutet, daß für 4 ML Cr auf 20 ML Benzol auch bei niedrigen Temperaturen bereits metalli-



**Abbildung 4.4:** Bei 90 K gemessene, hochaufgelöste Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren nach der Deposition von unterschiedlichen Mengen Cr ( $\theta_{Cr}$  zwischen 0,13 ML und 4,0 ML) bei 100 K auf 20 ML C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> auf Ni(111) und Tempern nach 200 K (a) und 600 K (b). Die Spektren sind auf dieselbe Höhe normiert.

ches Chrom auf der Oberfläche existiert und zur Dissoziation eines Teils der auf der Oberfläche verbliebenen Benzolmoleküle führt. Allerdings nimmt die Intensität des Cr 2p<sub>3/2</sub> Peaks nach Heizen kontinuierlich zu (ca. 30 % nach Heizen auf 600 K im Vergleich zum Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektrum unmittelbar nach der Präparation). Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß der aufgedampfte Cr Film nach Tempern zunehmend zweidimensionalen Charakter bekommt, d. h. die Dämpfung des XPS Signals zunehmend schwächer wird und daher sowohl das Cr 2p<sub>3/2</sub> Signal als auch das gesamte C 1s Signal zunehmen. Vermutlich aufgrund der größeren Benetzung von Benzol durch Chrom nimmt zudem der relative Anteil des C 1s Peaks bei 283,0 eV BE zu.

Die Spektren in Abbildung 4.4 zeigen die Cr 2p<sub>3/2</sub> Region für zunehmende Chrom Bedeckungen zwischen 0,13 ML und 4,0 ML, jeweils bei 100 K auf eine 20 ML dicke Benzol Schicht aufgedampft, für zwei unterschiedliche Temperschnitte, 200 K (a) und 600 K (b). Die Spektren sind auf dieselbe Höhe normiert, um die Unterschiede in den Linienformen besser sichtbar zu machen. Die 200 K Spektren (Abb. 4.4 a)) für 0,13 ML und 0,25 ML bestehen aus einer symme-



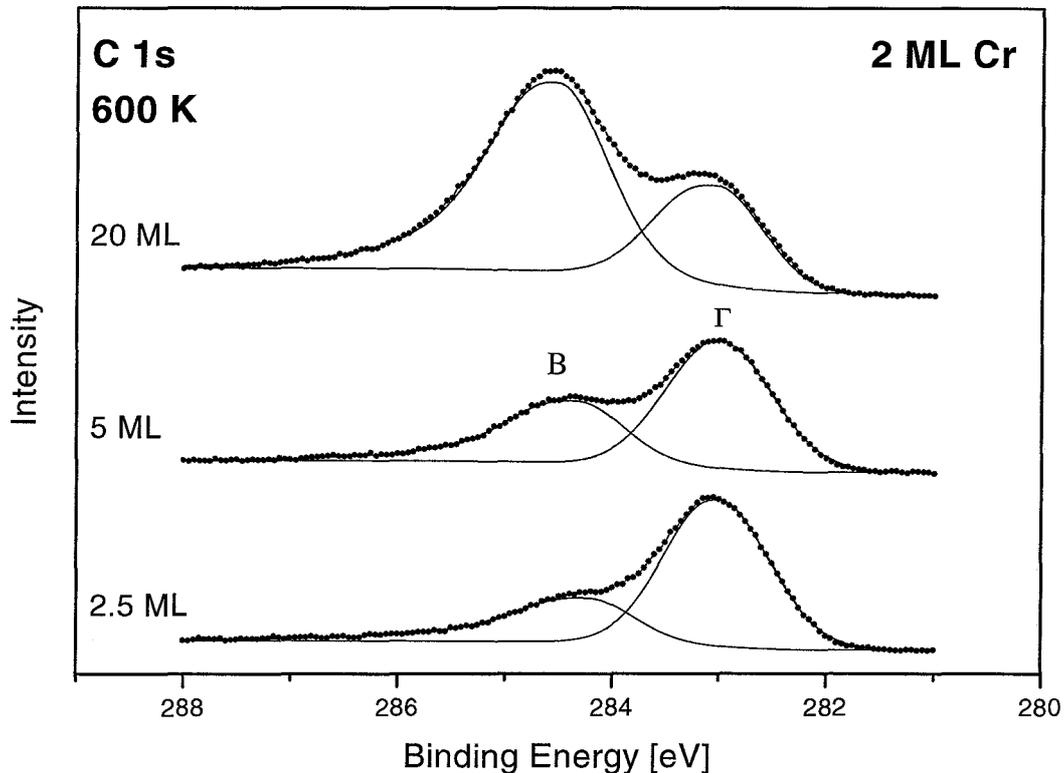
**Abbildung 4.5:** Bei 90 K gemessene, hochaufgelöste C 1s XPS Spektren nach Aufdampfen von 0,25 ML Cr bei 100 K auf Benzol Multilagen ( $\theta_{C_6D_6} = 2,5, 5$  und 20 ML) und Tempern nach 600 K.

trischen schmalen Linie bei 574,9 eV ( $FWHM \sim 1$  eV), was Zeichen einer Verbindung ist, d.h. nichtmetallischen Lagen. Lügen Cluster vor, so würde man insbesondere zwischen 0,13 ML und 1 ML eine deutliche Verschiebung im Cr  $2p_{3/2}$  Signal erwarten (vgl. Cu auf D<sub>2</sub>O in Kapitel 5). Für größere Cr Bedeckungen von 0,50 ML und 1 ML sind die Linien weiterhin symmetrisch aber signifikant verbreitert und zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ( $FWHM/BE = 1,3$  eV/574,7 eV bzw. 1,6 eV/574,6 eV). Für Cr Bedeckungen über 1 ML werden die Peaks zunehmend asymmetrisch und schieben weiter zu niedrigeren Bindungsenergien, 574,4 eV für 2 ML und 574,2 eV für 4 ML. Peakform und Lage dieser beiden Spektren spiegeln die 400 K und 600 K Spektren aus Abb. 4.2 wider und sind deshalb wieder als Hinweis auf metallisches Chrom zu sehen. Dies ist also derselbe Übergang von organometallisch gebundenem Chrom zu metallischem Chrom, der für kleine Chrom Bedeckungen bei Tempern auftritt (Abb. 4.2 a)) auch bei

niedrigen Temperaturen für eine zunehmende Chrom Bedeckung zu beobachten (Abb. 4.4 a)). Daher ist es verständlich, daß die Linienform der Cr  $2p_{3/2}$  Spektren nach Tempern auf 600 K in Abb. 4.4 b) nicht stark mit der Chrom Bedeckung variiert, da alle Schichten den metallischen Zustand nach Tempern auf diese Temperatur erreicht haben. Die Linienbreite nimmt jedoch im Bereich von 0,13 ML bis 4,0 ML von 1,8 eV auf 1,4 eV ab und die Asymmetrie zu. Dies liegt vermutlich an der Tatsache, daß für kleine Bedeckungen das metallische Chrom bei hohen Temperaturen keine so signifikante Benzolmenge bedecken kann wie bei großen Bedeckungen. Daher sind die 600 K Schichten für Bedeckungen  $< 1$  ML teilweise in direktem Kontakt mit dem Nickelsubstrat, was vermutlich für die größeren Peakbreiten verantwortlich ist.

Abschließend wurde der Einfluß der Dicke der präparierten Benzolschicht auf die nach 600 K getemperte Schicht untersucht. Abbildung 4.5 zeigt die C 1s Spektren für drei Schichten, bei denen jeweils 0,25 ML Chrom auf unterschiedliche Mengen an Benzol aufgedampft wurden. Die Cr Spektren sind alle dem 0,25 ML Spektrum aus Abb. 4.4 b) ähnlich. Alle drei Spektren können mittels der zwei Peaks B und  $\Gamma$  aus Abb. 4.2 beschrieben werden, die wie oben beschrieben intaktem und dissoziiertem Benzol zugeordnet werden können. Die Intensität des Peaks  $\Gamma$  bei 283,3 eV ist nahezu unabhängig von der Benzolvorbedeckung. Sie nimmt lediglich um 10 % zu, wenn die Dicke der Benzolschicht von 2,5 ML bis 20 ML variiert wird. Im Gegensatz dazu nimmt die Peakfläche des Peaks B bei 284,4 eV zwischen 2,5 ML und 20 ML um den Faktor zwei zu. Diese Abhängigkeit kann dadurch erklärt werden, daß die Menge an dissoziiertem Benzol (Peak  $\Gamma$ ) im wesentlichen von der Menge an Chrom auf der Oberfläche bestimmt wird während die Dicke der bedeckten Schicht Benzols in gewissen Grenzen durch die Dicke der präparierten Benzolschicht kontrolliert werden kann. Es sei nochmals erwähnt, daß auf Ni(111) ohne Chrom nach Tempern auf 600 K kein intaktes Benzol mehr zu finden ist, sondern nur noch Kohlenstoff und / oder C-C Bruchstücke [104] (s. Kapitel 3).

Abbildung 4.6 zeigt die C 1s Spektren für drei Schichten, bei denen analog zu den in Abb. 4.5 dargestellten Schichten jeweils 2 ML Chrom auf unterschiedliche Mengen an Benzol aufgedampft wurden. Ähnlich wie bei den Schichten mit 0,25 ML Cr auch verändert sich die Intensität des Peaks  $\Gamma$  bei 283,0 eV nur mäßig und nimmt um 18 % ab, wenn die Dicke der Benzolschicht von 2,5 ML bis 20 ML variiert wird. Im Gegensatz dazu nimmt für eine Bedeckung  $\theta_{Cr} = 2$  ML die Peakfläche des Peaks B bei 284,5 eV zwischen 2,5 ML und 20 ML

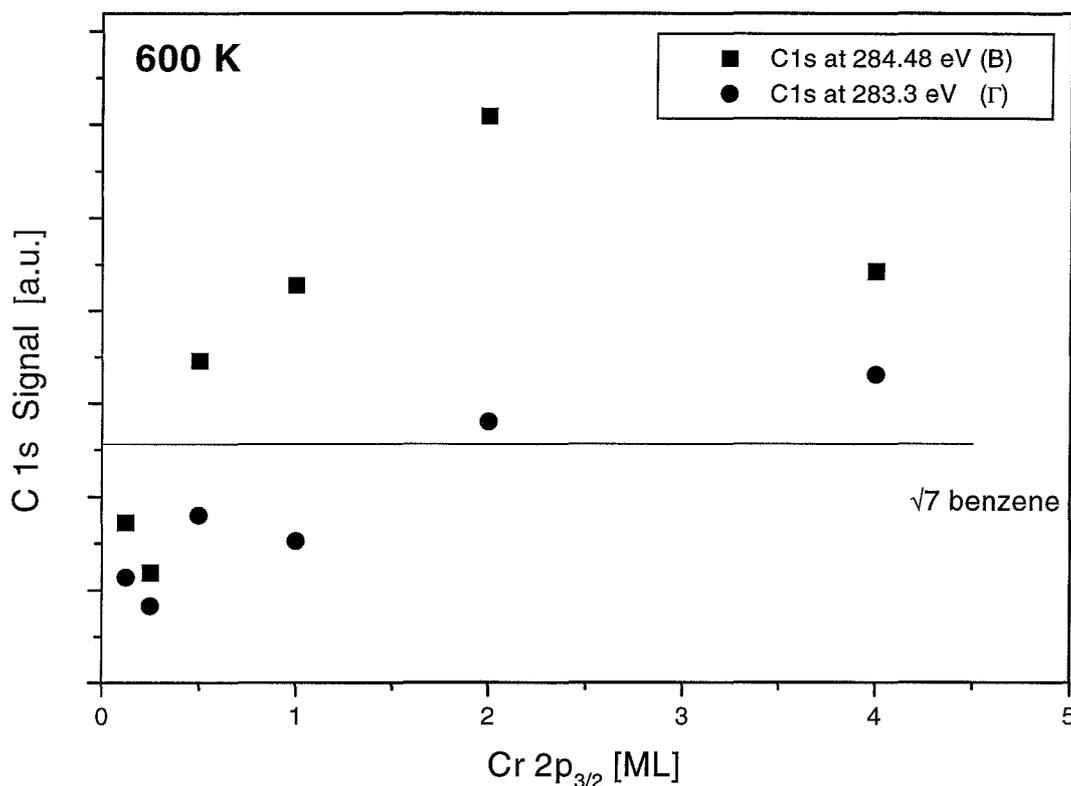


**Abbildung 4.6:** Bei 90 K gemessene, hochaufgelöste C 1s XPS Spektren nach Aufdampfen von 2 ML Cr bei 100 K auf Benzol Multilagen ( $\theta_{C_6D_6} = 2,5, 5$  und 20 ML) und Tempern nach 600 K.

Benzolvorbedeckung um den Faktor 4,4 zu. Dies ist eine Bestätigung der vorangegangenen Erklärung, daß die Menge an dissoziiertem Benzol (Peak  $\Gamma$ ) im wesentlichen von der Menge an Chrom auf der Oberfläche bestimmt wird, während die Dicke der bedeckten Schicht Benzols durch die Dicke der präparierten Benzolschicht kontrolliert werden kann. Bei Variation der Chrommenge nehmen sowohl die Intensität des C 1s Peaks B als auch die des Peaks  $\Gamma$  zunächst zu und sättigen bei ungefähr 2 ML Cr. Für 2 ML Cr auf 20 ML Benzol beträgt die integrierte C 1s Gesamtintensität nach Tempren auf 600 K in etwa das dreifache der Menge an intakten Benzolmolekülen in einer Monolage auf Ni(111) (vgl. Abb. 4.7).

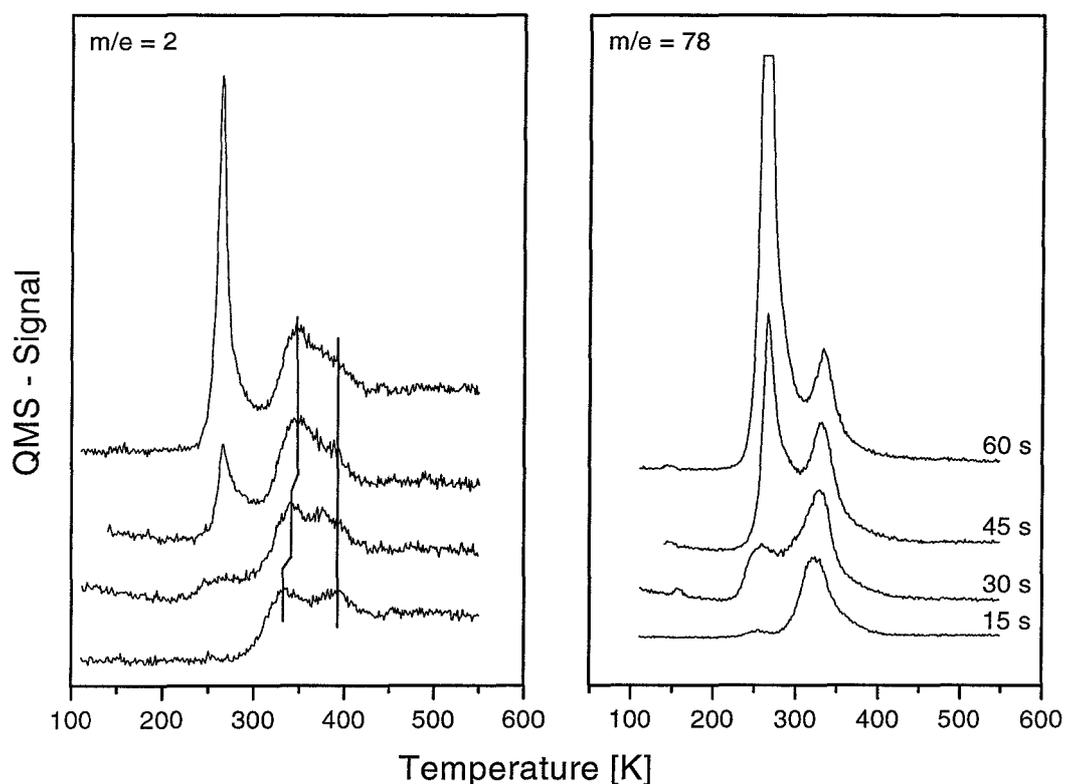
### 4.1.3 Zusammenfassung

Das Wachstum von Chrom auf der mit Benzol Multilagen vorbelegten Ni(111) Oberfläche wurde mittels XPS und TPD untersucht. Für kleine Mengen von aufgedampftem Chrom bildet sich



**Abbildung 4.7:** C 1s Intensitäten des intakten Benzols bei 284,5 eV BE und des dissoziierten Benzols bei 283,3 eV BE für eine 20 ML dicke Benzolvorbedeckung nach Tempern auf 600 K aufgetragen gegen die Cr Bedeckung.

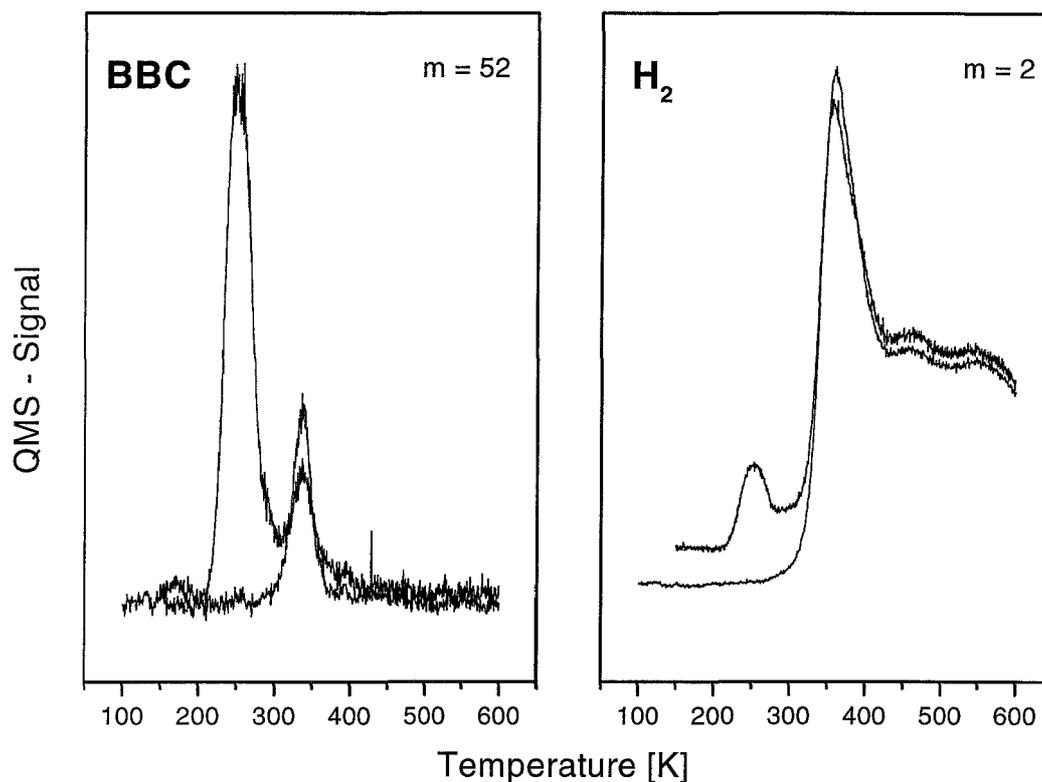
bei 100 K ein Chrom-Benzol Komplex, der durch Tempern in metallisches Chrom zerfällt. Für größere Chrom Bedeckungen ( $> 0,5$  ML für 20 ML Benzol) ist bereits bei 100 K eine metallische Chrom Spezies auf der Oberfläche vorhanden, die für mehr als 2 ML Cr dominant wird. Das metallische Chrom ist in der Lage mehrere Monolagen teilweise intakten und teilweise dissoziierten Benzols bis zu Temperaturen von 600 K auf der Oberfläche zu halten. Dabei entspricht der bei einer Bindungsenergie von 284,5 eV beobachtete Peak (B) den intakten, von Cr eingeschlossenen Molekülen und der bei 283,3 eV beobachtete Peak (Γ) dem dissoziierten Benzol, das mit dem Cr eine carbidische Deckschicht bildet.



**Abbildung 4.8:** TPD Spektren bei 200 K adsorbierter Multilagen von Bis(Benzol)Chrom für zunehmende Exposition. Die Heizrate betrug 2 K/s.  $m/e = 2$  und  $m/e = 78$

## 4.2 Bis(Benzol)Chrom auf Ni(111)

Die Adsorption des Metall Sandwichmoleküls Bis(Benzol)Chrom (BBCr) auf Ni(111) wurde mittels TPD, XPS, UPS und ARUPS untersucht. Unter Normalbedingungen liegt das Molekül kristallin vor und schmilzt bei  $285^{\circ}C$ . Der Dampfdruck im Vakuum ist uns nicht bekannt. Das gekaufte BBCr (Strem Chemicals Inc.) von einer Reinheit  $> 97\%$  wurde zunächst unter Argon Atmosphäre in ein Glasröhrchen abgefüllt, da das Molekül wie zahlreiche andere metallorganische Verbindungen mit Luftsauerstoff reagiert. Dieses Glasröhrchen wurde anschließend mit Hilfe eines geregelten Heizbandes auf  $65^{\circ}C$  erwärmt und kontinuierlich von einer Turbomolekularpumpe abgepumpt. Zum Dosieren war dieser Aufbau über ein Ventil mit der Präparationskammer der Apparatur verbunden. Die Präparation für die TPD-Messungen der BBCr Monolage im Labor sowie für die mit Synchrotronstrahlung aufgenommenen UPS Spektren bei BESSY wurde mit einem identischen Aufbau durchgeführt.

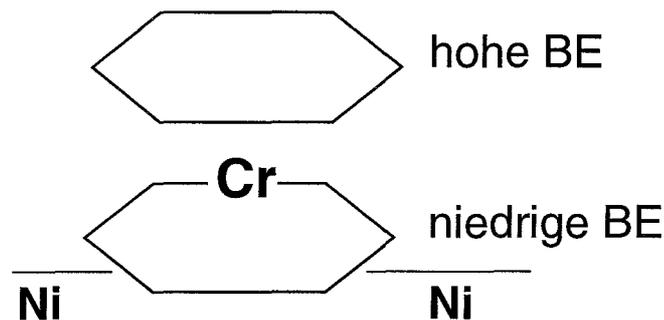


**Abbildung 4.9:** TPD Spektren für  $m/e = 2$  und  $m/e = 52$  der bei 280 K präparierten Monolage von Bis(Benzol)Chrom und einer bei 200 K präparierten Multilagenschicht. Die Heizrate betrug 2 K/s.

Bei einer Substrattemperatur unter 280 K adsorbiert Bis(Benzol)Chrom in Multilagen auf der Ni(111) Oberfläche; bei 280 K läßt sich eine Monolage des Moleküls präparieren. Abb. 4.8 b) zeigt Thermodesorptionsspektren von BBCr auf Ni(111) aufgedampft jeweils bei 200 K für zunehmende BBCr-Expositionen. Das  $m/e = 78$  Signal entspricht dem im Quadrupol-Massenspektrometer entstehenden Benzol Bruchstück des Moleküls. In den TPD Spektren großer BBCr-Exposition ist ein kleines Signal bei 152 K zu sehen, das physisorbiertem Benzol entspricht, welches vermutlich beim Abkühlen vor dem Quadrupol nachadsorbiert ist. Deutlich zu erkennen ist auch, daß bereits bei der kleinsten dosierten Menge ein kleiner Desorptionspeak bei der Temperatur der Multilagen von 250 K zu erkennen ist, noch bevor der Monolagenpeak sättigt. Das heißt, die zweite Lage beginnt bei diesen Bedingungen bereits zu wachsen bevor die erste Lage vollständig ist.

In Abbildung 4.9 ist dagegen das Thermodesorptionsspektrum der bei 280 K Substrattempe-

ratur präparierten BBCr Monolage auf Ni(111) im Vergleich mit einem Thermodesorptionsspektrum von BBCr Multilagen, die bei 200 K Substrattemperatur präpariert wurden, zu sehen. Das Thermodesorptionsspektrum der BBCr Monolage auf Ni(111) weist nur einen einzigen Desorptionspeak bei 335 K auf. Da das in Berlin zur Verfügung gestandene Quadrupol Massenspektrometer nicht bis zur Masse 78 messen konnte ist in Abb. 4.9 im Gegensatz zu Abb. 4.8 b) das Signal der Masse 52 aufgetragen. Im Wasserstoff Desorptionsspektrum der Monolage in Abb. 4.9 kommt der kleine Peak bei 450 K aufgrund der Dissoziation von Benzol auf der Ni(111) Oberfläche zustande, wie er auch für reines Benzol auf Ni(111) beobachtet wird [91]. Der dominierende Peak bei 360 K ist wahrscheinlich durch das Chrom stimulierte Dissoziation der Benzol Liganden, wie sie auch bei der BBCr Adsorption auf der Ni(100) Oberfläche beobachtet wird [102]. Im Wasserstoff Desorptionsspektrum der Multilage in Abb. 4.9 ist zusätzlich der Überschwinger des Signals der Masse 52 bei 250 K zu beobachten.



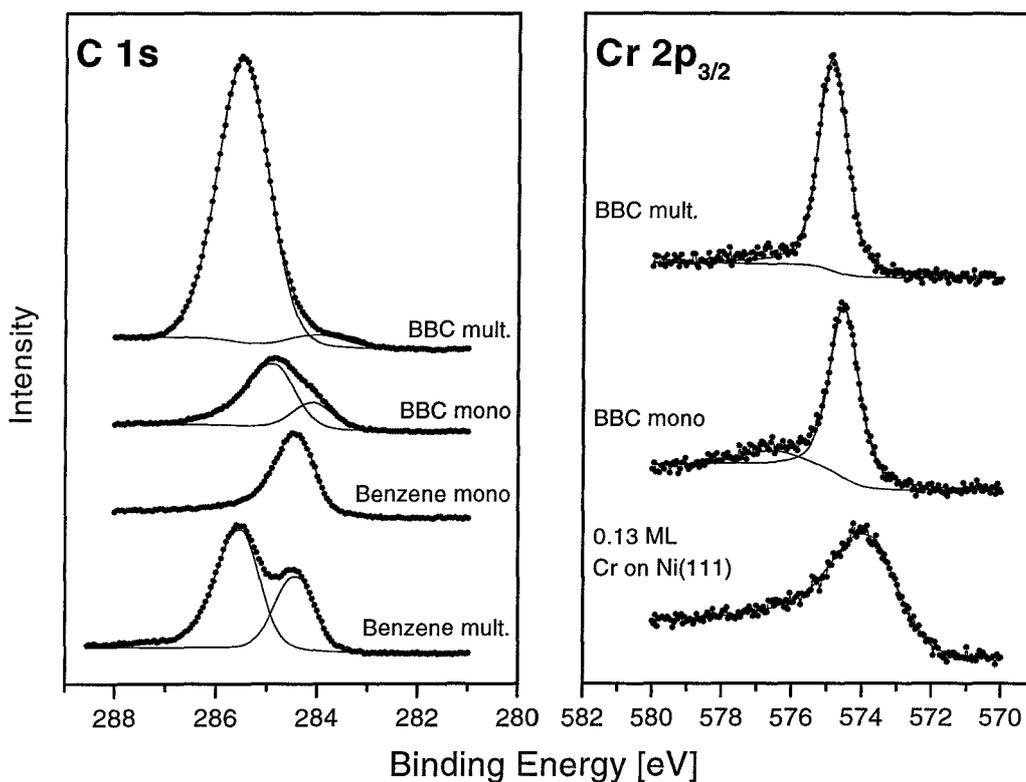
**Abbildung 4.10:** Mögliches Modell zur Erklärung der zwei Peaks im C 1s Spektrum der Bis(Benzol)Chrom-Monolage.

XPS Spektren von Bis(Benzol)Chrom im Vergleich mit Benzol und 0,13 ML Cr auf Ni(111) sind in Abb. 4.11 dargestellt. Die Bindungsenergie des Cr 2p<sub>3/2</sub> Zustands ist in der Monolage mit 574,5 eV um 0,4 eV niedriger als in der Multilage. Dies ist die Relaxationsverschiebung aufgrund einer besseren Kopplung der Monolage an das Substrat und daher einer verbesserten Rumpflochabschirmung durch die Ni Elektronen im Fall der Monolage. Diese Verschiebung von ca. 1 eV ist auch in ähnlicher Größenordnung in den C 1s Spektren der BBCr Mono- bzw. Multilagen für den Zustand höherer Bindungsenergie zu beobachten. Allerdings ist sowohl im C 1s Spektrum der Monolage wie auch in dem der Multilagen deutlich das Vorhandensein zweier Zustände zu erkennen. Aufgrund der vorliegenden Meßdaten für die BBCr Monolage kann an dieser Stelle nicht eindeutig gesagt werden, ob es sich dabei tatsächlich um zwei

Zustände der Monolage auf Ni(111) handelt, oder ob der höherenergetische Peak bereits in weiteren Lagen adsorbierten Molekülen entspricht. Das gezeigte XPS Spektrum einer Monolage wurde nämlich durch Adsorption bei 200 K und anschließendem Heizen mit 2 K/s nach 280 K im Labor präpariert. Die später in Berlin durchgeführten Messungen haben jedoch gezeigt, daß die Monolage durch Adsorption direkt bei 280 K besser zu präparieren ist. Andererseits ist die Gesamtfläche des C 1s Spektrums der BBCr Monolage mit der um 28 % größeren Gesamtfläche der bei 200 K präparierten gesättigten Monolage Benzols auf Ni(111) vergleichbar. Das heißt, daß die im Labor präparierte BBCr-Monolage nicht vollständig sein kann, da die C 1s Gesamtfläche der BBCr-Monolage größer als die der bei 200 K präparierten gesättigten Monolage Benzols sein sollte. Eine mögliche Erklärung der zwei Peaks im C 1s Spektrum der Monolage ist die, daß der niederenergetische Peak, der um -0,3 eV gegenüber der Benzol Monolage verschoben ist, Benzolliganden entspricht, welche sich zusätzlich in Kontakt zum Ni Substrat befinden und entsprechend der höherenergetische Peak solchen Liganden zugeordnet werden kann, die keinen Kontakt zum Substrat besitzen (s. Abb. 4.10).

In den Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektren in Abb. 4.11 ist noch einmal der bereits oben diskutierte Unterschied der symmetrischen Linienform der nichtmetallischen Chrom-Spezies im Bis(Benzol)Chrom-Molekül und der metallischen, asymmetrischen Linienform des direkt auf das Nickelsubstrat aufgebrauchten Chroms deutlich zu sehen [37, 38] .

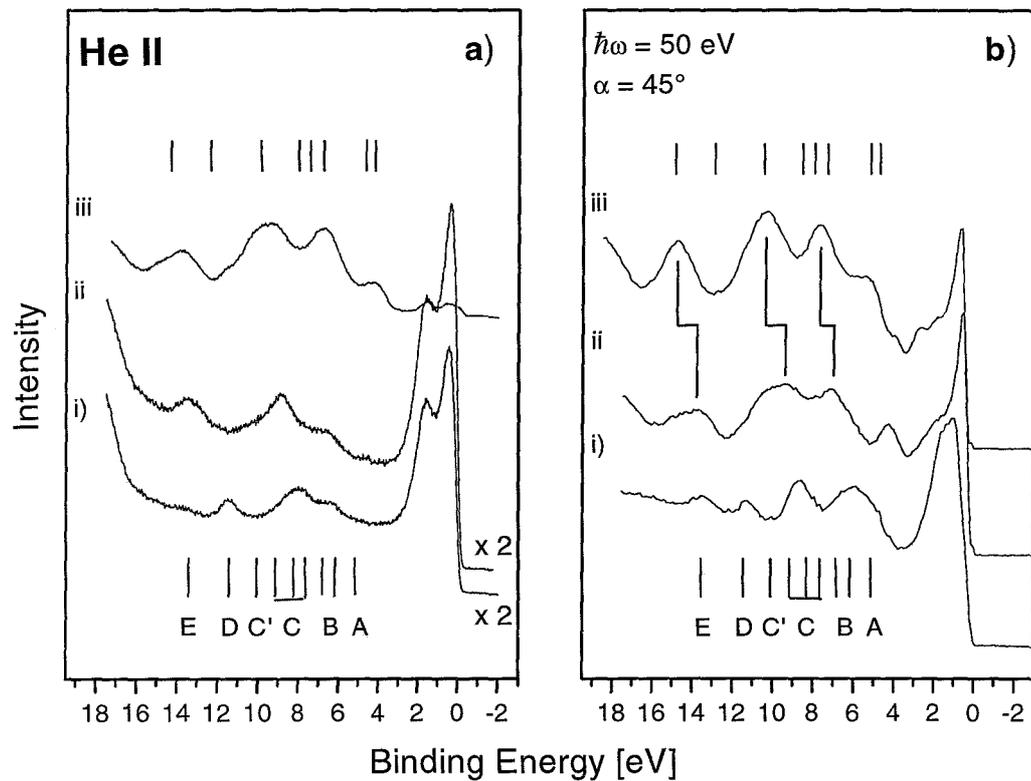
In Abb. 4.12 a) sind die He-II UPS Spektren einer Benzol ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage (i), einer BBCr Monolage (ii) und von BBCr Multilagen (iii) dargestellt sowie in Abb. 4.12 b) drei winkelintegrierte UPS Spektren ebenfalls für die Benzol ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage (i), die BBCr Monolage (ii) und die BBCr Multilagen (iii), die mit Synchrotronstrahlung der Energie  $\hbar\omega = 50$  eV für einen Einfallswinkel von  $\alpha = 45^\circ$  aufgenommen wurden. In Anlehnung an frühere Arbeiten sind die Benzol Peaks mit zunehmender Bindungsenergie mit A, B, C, C', D und E bezeichnet [107–109]. Für die sichere Zuordnung aller Orbitale sind winkelaufgelöste UPS Messungen unerlässlich, da aufgrund der Ordnung der Benzolmoleküle auf der Ni(111) Oberfläche nicht alle Orbitale in jeder Geometrie sichtbar sind. Deshalb kann mit winkelaufgelösten UPS Messungen bei definiertem Lichteinfall und bekannter Symmetrie der Orbitale der Moleküls aufgrund des Verschwindens einzelner Peaks sowohl auf die vertikale als auch auf die azimutale Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche geschlossen werden. Wie bereits von W. Huber et al. gezeigt



**Abbildung 4.11:** Bei 90 K gemessene, hochaufgelöste C 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren von Bis(Benzol)Chrom im Vergleich mit  $C_6D_6$  und 0,13 ML Cr auf Ni(111).

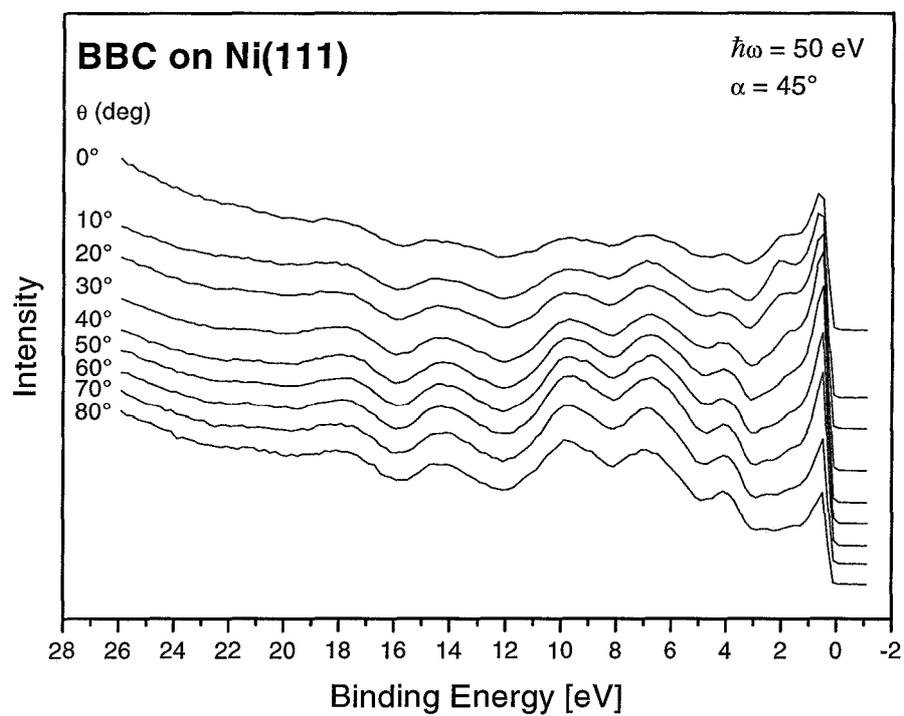
wurde, liegen die Benzolmoleküle in der bei 200 K präparierten ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage flach auf der Oberfläche und sind mit den H-Atomen entlang der dichtgepackten Reihen des Substrats orientiert [82]. Die Multilagen Spektren von BBCr (iii) stimmen gut mit Literaturdaten für Gasphasen Messungen an BBCr von M. F. Guest et al. überein, die als Balken oberhalb der Spektren der BBCr Multilagen eingezeichnet sind [110]. Die Spektren der Monolage BBCr sind im Vergleich zu denen der Multilage BBCr zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Dies kann als Relaxationsverschiebung verstanden werden aufgrund der effektiveren Abschirmung nahe der Metalloberfläche. Die Spektren der BBCr Monolage weisen zwar Ähnlichkeiten mit denen der Benzolliganden auf; daneben sind aber Orbitale sichtbar, welche in den Spektren der ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Benzol Monolage aufgrund deren definierter Adsorptionsgeometrie fehlen.

Zur Bestimmung einer möglichen azimutalen Orientierung Bis(Benzol)Chroms auf Ni(111)



**Abbildung 4.12:** a) He II UPS Spektren einer Benzol ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage (i), einer BBCr Monolage (ii) und BBCr Multilagen (iii). b) Winkelintegrierte UPS Spektren für die Benzol ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1° Monolage (i), die BBCr Monolage (ii) und die BBCr Multilagen (iii),  $\hbar\omega = 50$  eV und  $\alpha = 45^\circ$ .

wird die Winkelabhängigkeit der Emission betrachtet. Abb. 4.13 zeigt eine Serie winkelaufgelöster UPS Spektren der BBCr Monolage, aufgenommen mit 50 eV Photonenenergie und einem Einfallswinkel von  $45^\circ$ . Da die Intensitäten der verschiedenen von den Benzol Liganden des BBCr induzierten Peaks keinerlei Abhängigkeit von dem Polarwinkel der Emission zeigen, liegt wohl keine definierte Adsorptionsgeometrie der Moleküle auf der Oberfläche vor.



**Abbildung 4.13:** Winkelaufgelöste UPS Spektren der BBCr Monolage. Der Einfallswinkel  $\alpha$  betrug  $45^\circ$ , die Photonenenergie 50 eV.

# 5

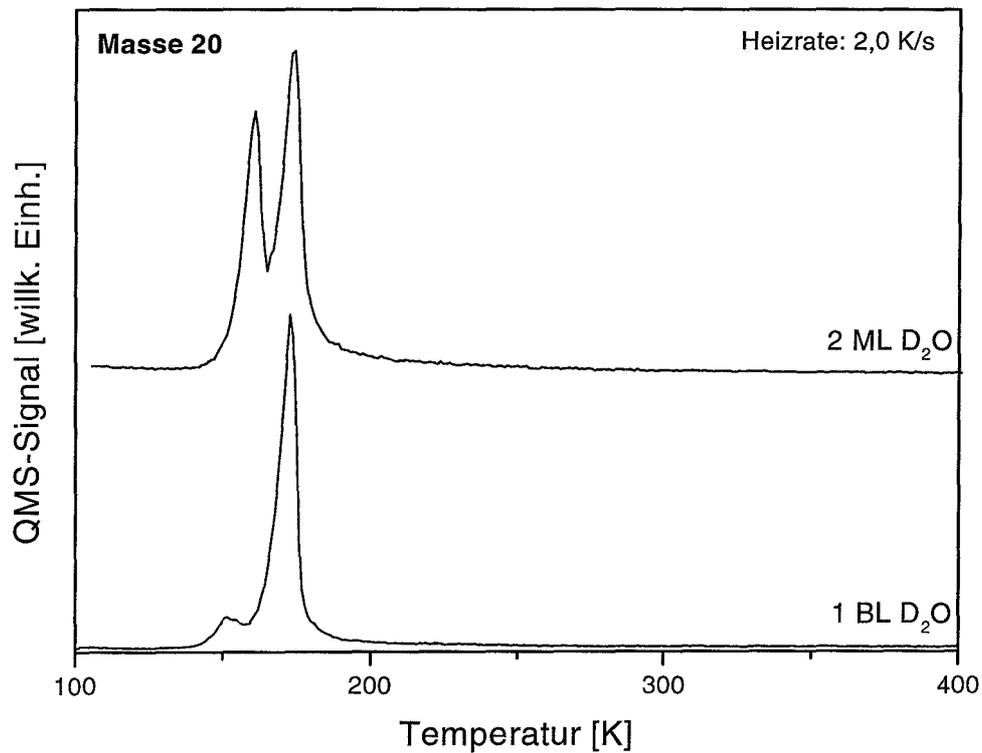
## Kupfer auf D<sub>2</sub>O

---

Nachdem in Kapitel 3 das Wachstum von Kupfer bei Vorbelegung des Substrats mit Benzol untersucht wurde, sind im folgenden die Ergebnisse für eine Vorbelegung des Ni(111) Substrates mit einer Bilage D<sub>2</sub>O bzw. unterschiedlich dicken Multilagen D<sub>2</sub>O zusammengetragen. Zunächst soll aber kurz auf die Adsorption von Wasser alleine auf der Ni(111) Oberfläche eingegangen werden.

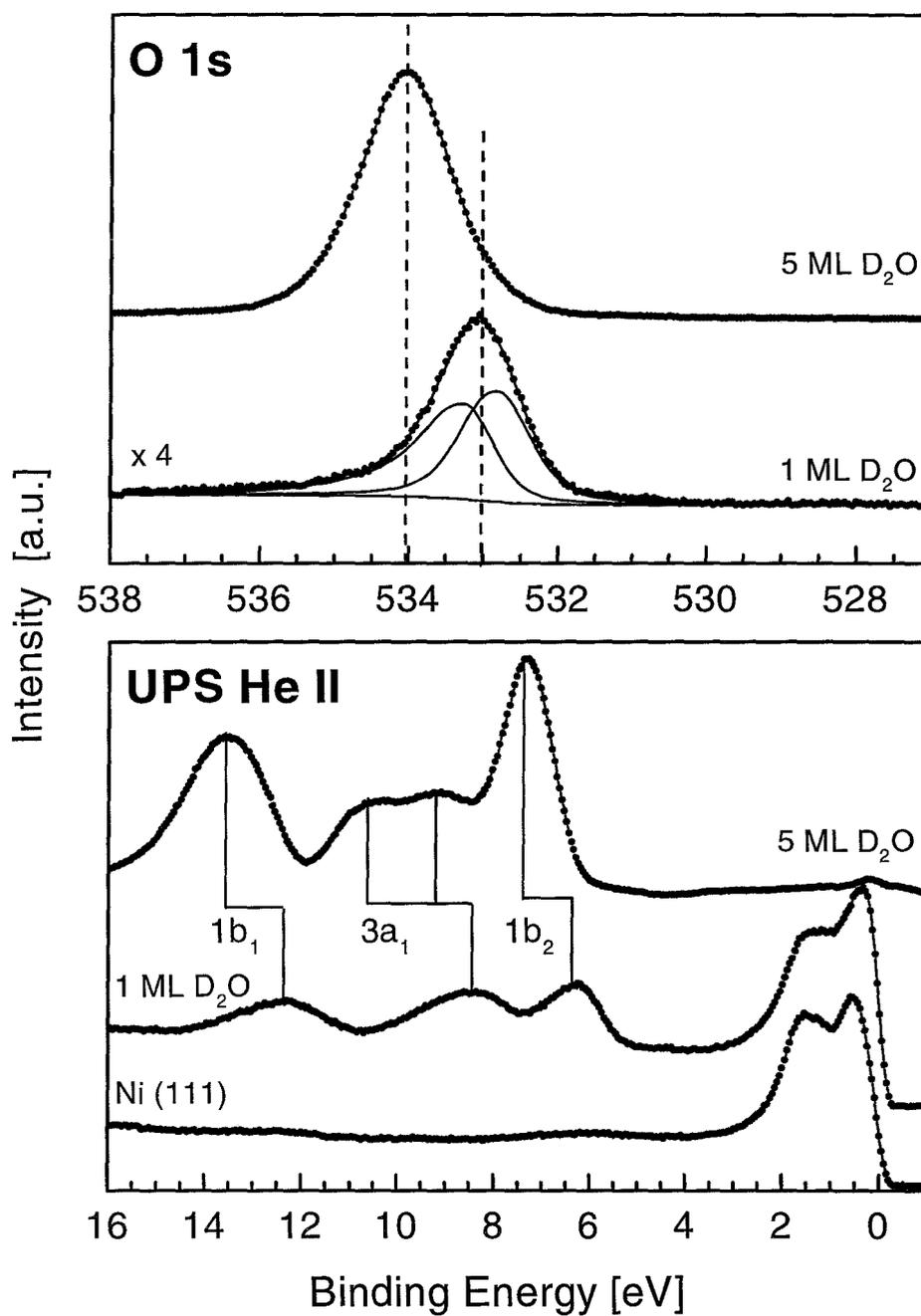
### 5.1 Reine Wasserschichten

Auf die saubere Kristalloberfläche wurde Wasser (D<sub>2</sub>O, Aldrich 99,9% isotopenrein) mit Hilfe des Mikrokapillardosers im Abstand von ca. 50 mm von der Probe dosiert, um so eine homogene Schichtdicke zu garantieren. Abb. 5.1 zeigt zwei TPD-Spektren mit unterschiedlicher Wasserbedeckung adsorbiert bei 150 K bzw. 120 K. Die Heizrate betrug 2 K/s. Bei kleinen Wasserbedeckungen beobachtet man einen Desorptionspeak bei 170 K, der ab einer Bilage sättigt. Bei höheren Bedeckungen tritt neben dem Bilagendesorptionspeak noch ein weiterer Peak bei 161 K auf. Dieser Peak sättigt nicht und kann dem Sublimieren von Wasser-Multilagen (Eis) zugeordnet werden. Die TPD-Spektren entsprechen den bekannten Ergebnissen früherer Untersuchungen [72, 111–113], wobei der von Pache et al. [111] beobachtete Peak bei 152 K im Spektrum der Wasser-Bilage einer Übergangsschicht zugeordnet werden kann. Zur Präparation der Wasser-Bilage wurde die Oberfläche bei einer Temperatur von 150 K abgesättigt, da diese



**Abbildung 5.1:** TPD Spektren einer Wasser-Bilage und 2 Multilagen Wasser ( $m/e = 20$ ); Heizrate: 2 K/s

Temperatur oberhalb des Einsatzpunktes der Multilagensorption liegt und sich das System nach Komplettierung der Bilage im Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht befindet, d.h. im wesentlichen keine weiteren Multilagen adsorbieren. Höhere Bedeckungen wurden bei einer Substrattemperatur von 120 K präpariert. Die Menge an adsorbiertem Wasser wurde mittels des Zeitintegrals über das Signal eines Kapazitätsmanometers im Gasdosiersystem hinter dem eigentlichen Dosier bestimmt und mittels integrierter TPD Messungen in regelmäßigen Abständen kalibriert.

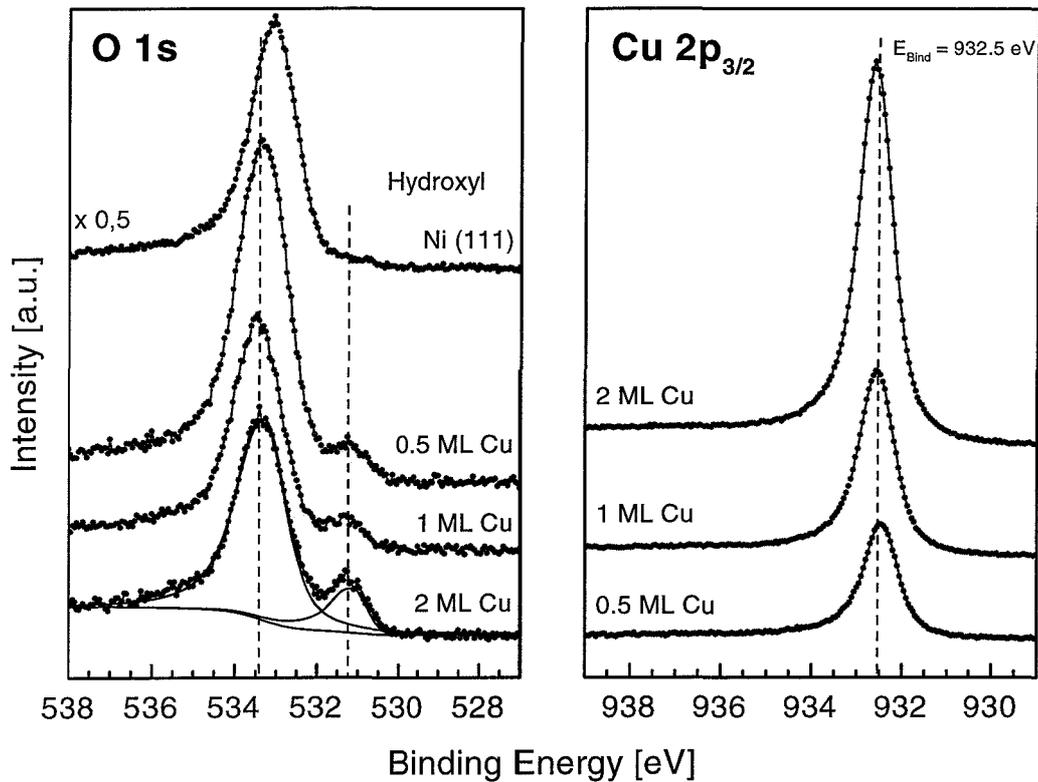


**Abbildung 5.2:** XPS und UPS Spektren gemessen bei 90 K von 1 ML und 5 ML Wasser auf Ni(111). Die XPS wurden bei einem Emissionswinkel von 65° gemessen und die UPS Spektren bei normaler Emission.

Zum Vergleich mit späteren Ergebnissen sind in Abb. 5.2 typische XPS und UPS Spektren für auf der sauberen Ni(111) Oberfläche adsorbiertes D<sub>2</sub>O dargestellt. Der Übergang von der Bilage zur Multilage drückt sich durch eine Verschiebung der O 1s Linie von 533,0 eV zu 534,0 eV aus. Eine Verschiebung ähnlicher Größe ist im He II UPS Spektrum des Valenzbereiches für die zwei Wasser Orbitale 1b<sub>1</sub> (6,3 eV → 7,4 eV) und 1b<sub>2</sub> (12,3 eV → 13,5 eV) zu beobachten. Sie wird deshalb einer Relaxationsverschiebung zwischen Wasser-Bilage und Multilagen zugeschrieben. Zusätzlich zu dieser Verschiebung beobachtet man eine Aufspaltung des Wasser 3a<sub>1</sub> Orbitals, das in der Bilage eine Bindungsenergie von 8,5 eV besitzt, in die zwei Zustände 3a'<sub>1</sub> bei 10,4 eV und 3a''<sub>1</sub> bei 9,5 eV in der Multilage. Dieser Effekt wurde bereits früher von Pache et al. [111] beobachtet und durch eine unterschiedliche chemische Umgebung der Wassermoleküle innerhalb und oben auf der Eisschicht erklärt. Dies ist vermutlich auch der Grund für die große Breite von 1,5 eV der Multilagen O 1s Linie im Vergleich zu den sonst mit unserem Instrument üblichen O 1s Linienbreiten von etwa 1,0 eV. Die etwas geringere aber dennoch sehr große Halbwertsbreite des Bilagen O 1s Peaks kommt vermutlich aufgrund der verschiedenen Adsorptionsplätze der Wassermoleküle in der Bilage zustande. Gemäß des Bilagenmodells [114] bildet nur die Hälfte der Moleküle Bindungen zum Ni Substrat hin aus während die übrigen Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen zu diesen formen. In Abb. 5.2 ist zusätzlich ein Fit an das Bilagenspektrum mit 2 Linien bei 532,8 eV und 533,3 eV unter der Annahme gleicher Breite (0,9 eV) und annähernd gleicher Intensität gezeigt. Aufgrund der besseren Abschirmung im Endzustand durch die Metalloberfläche, kann man den Zustand mit der niedrigen Bindungsenergie den direkt gebundenen Molekülen zuordnen.

## 5.2 Kupfer auf Wasser-Bilagen

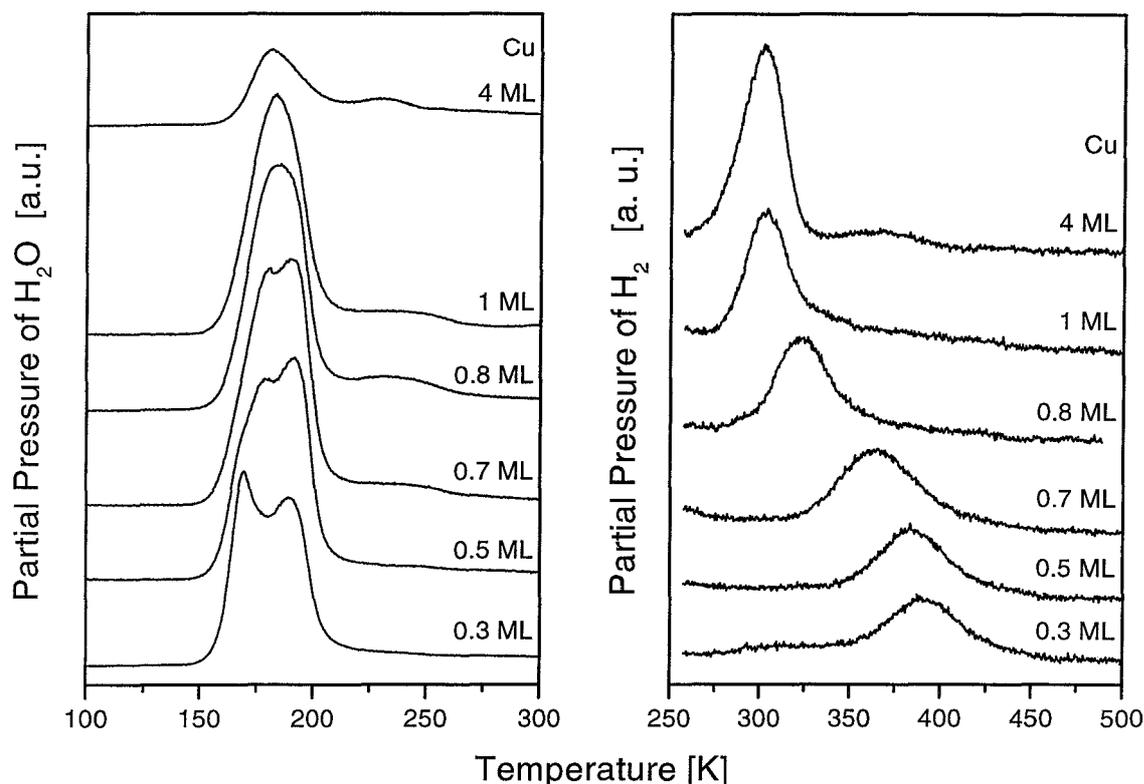
Das Aufdampfen von Kupfer auf die bei 150 K mit einer Wasser-Bilage vorbelegte Ni(111) Oberfläche führt zum Auftreten eines neuen Peaks im O 1s Spektrum bei 531,0 eV, der mit zunehmender Cu Menge anwächst (s. Abb. 5.3). Beim Vergleich mit Literaturdaten [115] kann dieser Peak einer Hydroxyl-Spezies (OH) zugeordnet werden, die sich während des Adsorptionsprozesses bildet. Die Hauptlinie (Wasser) verschiebt um 0,3 eV im Vergleich zur reinen Wasser-Bilage zu 533,3 eV und verliert mit zunehmender Kupfer Bedeckung an Intensität. Da die Abnahme der Wasser-Linien Intensität sehr viel größer ausfällt als die Zunahme im



**Abbildung 5.3:** *O 1s* und *Cu 2p<sub>3/2</sub>* XPS Spektren für verschiedene Mengen Cu auf 1 BL Wasser. Die *Cu 2p<sub>3/2</sub>* XPS Spektren sind um  $-0,3 \text{ eV}$  verschoben, da sie vor dem Umbau des Analysators gemessen wurden.

Hydroxyl-Peak deutet dies auf die Desorption eines Teils des Wassers parallel zum Aufdampfen des Kupfers hin. Zusätzlich zur erwarteten Zunahme der *Cu 2p<sub>3/2</sub>* Intensität für zunehmende Kupferbedeckungen gibt es eine kleine Verschiebung in den Bindungsenergien von  $932,4 \text{ eV}$  nach  $932,6 \text{ eV}$  zwischen den Spektren für  $0,5 \text{ ML}$  und  $2 \text{ ML Cu}$  in Abb. 5.3.

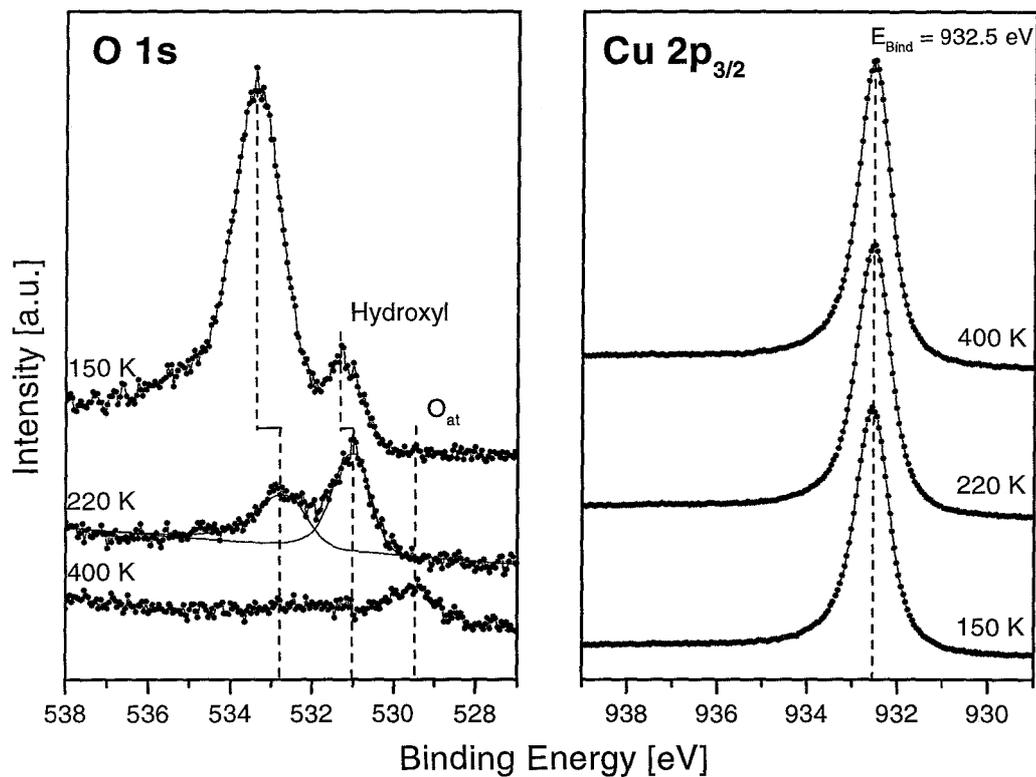
Abbildung 5.4 zeigt mit der Münchner Apparatur gemessene  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2$  TPD Spektren für verschiedene Mengen an Kupfer aufgedampft auf eine Wasser-Bilage. Sehr kleine Wasserbedeckungen rufen eine große Aufspaltung des Wasser Desorptionspeaks in einen Peak bei  $168 \text{ K}$  in der Nähe des Bilagenpeaks auf der Ni(111) Oberfläche und einen um ca.  $20 \text{ K}$  zu höheren Temperaturen verschobenen Desorptionspeak hervor. Mit zunehmender Bedeckung bewegen sich die zwei Peaks aufeinander zu und treffen sich für  $\theta_{\text{Cu}} = 1 \text{ ML}$  bei ungefähr  $185 \text{ K}$ . Die Wasserstoff Desorption, die eine irreversible Dissoziation des Wassers anzeigt im Gegensatz zu einer möglichen Rekombination, nimmt mit zunehmender Kupfer Bedeckung zu. Für al-



**Abbildung 5.4:** TPD Spektren von  $H_2$  ( $m/e = 2$ ) und  $H_2O$  ( $m/e = 18$ ) für verschiedene Mengen Cu auf 1 BL Wasser.

le Bedeckungen ist im wesentlichen ein einziger Desorptionspeak zu beobachten der von 390 K für  $\theta_{Cu} = 0,33$  ML zu 300 K für 1,0 ML schiebt. Für höhere Kupferbedeckungen ( $> 1$  ML) bleiben die Peak Temperaturen konstant. Die obere und untere Grenze dieses Temperaturbereichs sind identisch mit den Wasserstoff Desorptionstemperaturen auf sauberem Ni(111) bzw. Cu(111) [116].

Die Cu  $2p_{3/2}$  Bindungsenergie ändert sich für eine gegebene Kupferbedeckung nicht, wenn die Probe auf Temperaturen bis zu 400 K getempert wird. Die Intensität des Signals nimmt aber um ca. 20 % zu. Dagegen ändert sich die O 1s Linienform drastisch beim Tempern, wie Abb. 5.5 für  $\theta_{Cu} = 2$  ML zeigt. Bei 220 K hat der Wasser-Peak bereits stark abgenommen und schiebt zu 532,7 eV, wohingegen der Hydroxyl-Peak im wesentlichen unverändert bleibt. Nach Heizen auf 400 K sind beide Peaks verschwunden und es ist nur eine geringe Intensität um 529,4 eV zu verzeichnen, was eine typische Bindungsenergie für atomaren Sauerstoff auf Ni(111) ist [103]. Die



**Abbildung 5.5:** O 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren für 2 ML Cu auf 1 BL Wasser nach Temperrn. Die Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren sind um -0,3 eV verschoben, da sie vor dem Umbau des Analysators gemessen wurden.

Bindungsenergie von 532,8 eV des Wasserpeaks nach Temperrn auf 220 K ist die gleiche wie die Energie des angefitteten Peaks mit der niedrigen Bindungsenergie im Bilagen XPS Spektrum (vgl. Abb. 5.3). Es kann deshalb daraus geschlossen werden, daß nur noch metallgebundene Monomere auf der Oberfläche verbleiben, die im Hochtemperaturausläufer des TPD Spektrums in Abb. 5.4 a) desorbieren. Offensichtlich findet parallel zur Desorption unter 200 K keine weitere Dissoziation von Wasser in Hydroxyl und Wasserstoff statt, was aus dem unveränderten Peak bei 531,0 eV geschlossen werden kann. Bei weiterem Heizen rekombiniert ein großer Teil (ca. 60 %) des Hydroxyls mit Wasserstoff und desorbiert im Hochtemperaturausläufer des TPD Spektrums. Der verbleibende Teil zerlegt sich weiter und trägt so zur Wasserstoff-Desorption zwischen 300 K und 400 K bzw. zum beobachteten O 1s Peak bei 529,6 eV (s. Abb. 5.4 b)).

Aus den gemessenen Daten geht aber nicht eindeutig hervor, ob die anfängliche Dissoziation von Wasser in Hydroxyl aufgrund der höheren Reaktivität der gebildeten Cu/Ni Oberfläche

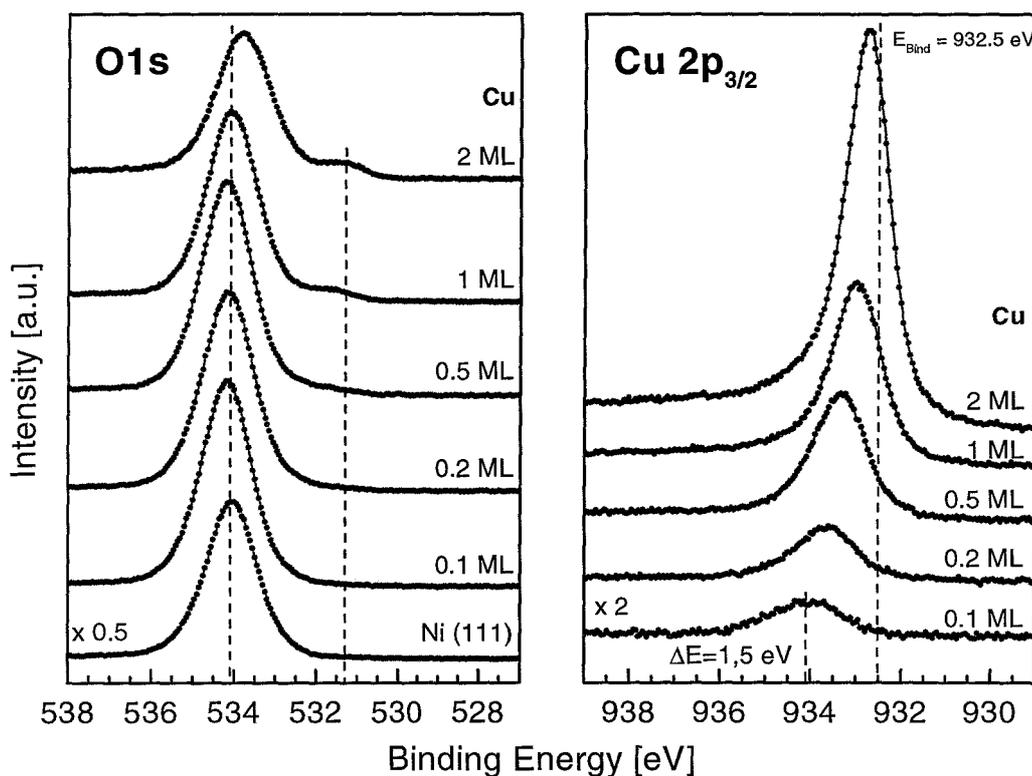
oder aufgrund der kinetischen Energie bzw. Reaktivität der ankommenden Kupferatome, die auf die Wasser-Bilage auftreffen, geschieht. Weder auf der reinen Ni(111) Oberfläche noch auf der Cu(111) Oberfläche ist eine Wasser Dissoziation bei niedrigen Temperaturen zu beobachten [111, 115, 117, 118]. Hingegen ist dies von den offeneren (110) und (100) Oberflächen dieser Metalle bekannt [119–122]. Aufgrund der Tatsache, daß die Cu 2p<sub>3/2</sub> Bindungsenergie die gleiche ist, wie beim Aufdampfen auf die reine Ni(111) Oberfläche kann man folgern, daß die Cu Atome direkt in Kontakt zum Nickel adsorbieren statt auf der Wasserschicht. Dieser Prozeß ist begleitet von der Desorption eines Teils der Wasser-Bilage, wie aus der Abnahme der O 1s Intensität im Vergleich zur reinen Wasser-Bilage deutlich wird.

## 5.3 Kupfer auf Wasser-Multilagen

### 5.3.1 Verhalten bei 120 K

Wenn kleine Mengen an Kupfer auf eine 5 ML dicke Schicht Wasser bei 120 K aufgedampft werden, so ist nur eine kleine Verschiebung von +0,2 eV im O 1s Peak im Bezug auf die reinen Wasser-Multilagen zu beobachten (s. Abb. 5.6). Diese Verschiebung bleibt bis zu einer Bedeckung von  $\theta_{Cu} = 1$  ML im wesentlichen unverändert. Lediglich für die höchste Bedeckung in Abb. 5.6 von 2 ML ist die Verschiebung -0,2 eV. Darüber hinaus ist der O 1s Peak dieses Spektrums für  $\theta_{Cu} = 2$  ML signifikant breiter als die übrigen, was vermutlich an einer kleineren Dämpfung des Signals der zuunterst adsorbierten Wasser-Bilage (BE = 533,0 eV, vgl. Abb. 5.2) liegt. Die Dämpfung ist deshalb kleiner, weil ein Teil des Wassers der Multilagen während des Aufdampfens des Kupfers desorbiert, was auch anhand der integrierten O 1s Peak Intensität für zunehmende Mengen an Kupfer zu verfolgen ist (50 % bei  $\theta_{Cu} = 2$  ML im Vergleich zum präparierten Multilagen Signal). Für die obersten zwei Spektren ist zusätzlich ein kleines Signal bei 531,0 eV zu sehen, was auf die Bildung von Hydroxyl hindeutet. Die Verhältnisse zur Hauptlinie sind jedoch viel kleiner als für die gleichen Mengen an Kupfer auf der Wasser-Bilage.

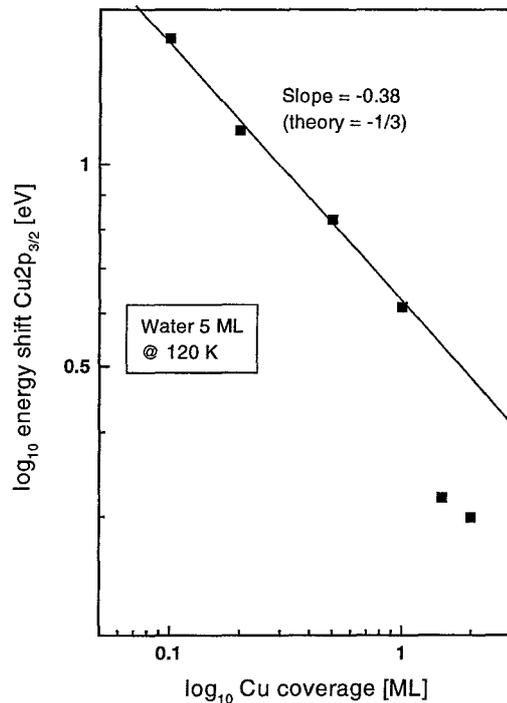
Sehr viel größere Änderungen sind in den dazugehörigen Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektren in Abb. 5.6 zu beobachten. Für die kleinste Bedeckung von 0,1 ML Cu beträgt die Verschiebung in der Bindungs-



**Abbildung 5.6:** Hocho aufgelöste O 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für verschiedene Mengen Cu auf 5 ML Wasser. Die Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren sind um -0,3 eV verschoben, da sie vor dem Umbau des Analysators gemessen wurden.

energie +1,5 eV bezogen auf die Referenz von 932,5 eV BE für eine dicke Kupferschicht auf Ni(111). Diese Verschiebung und die Linienbreite nehmen für zunehmende Kupferbedeckungen kontinuierlich ab bis die Bindungsenergie annähernd den gleichen Wert wie in Abb. 5.3 für 2 ML Cu erreicht und kann deshalb nicht als eine Verschiebung aufgrund einer bedeckungsabhängigen Veränderung des chemischen Zustands der Kupferatome erklärt werden. Es ist daher eher wahrscheinlich, daß die Verschiebungen aufgrund der Bildung von Cu Clustern in den isolierenden Wasser-Multilagen zustande kommen und deren Durchschnittsgröße von der Kupfermenge abhängt.

Nach einem Modell von Wertheim und DiCenzo [123, 124] ist die Verschiebung in der Bindungsenergie,  $\Delta E_B$ , für isolierte Cluster im Vergleich zu ausgedehnten Kristallen oder Clustern in Kontakt mit einer Metalloberfläche ein reiner Endzustandseffekt aufgrund der zurückbleibenden Ladung. Nimmt man eine isotrope Ladungsverteilung an, so ist  $\Delta E_B$  gleich der Coulomb



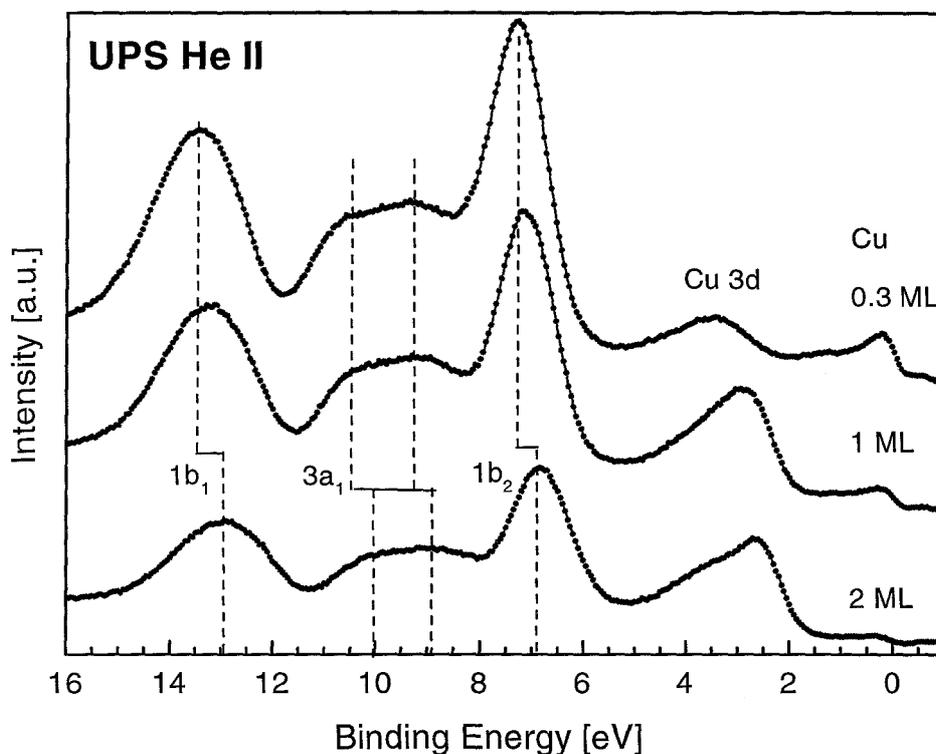
**Abbildung 5.7:** Doppeltlogarithmische Auftragung der Bindungsenergieverschiebung des Cu 2p<sub>3/2</sub> Peaks bei 5 ML Wasservorbedeckung gegen die Kupferbedeckung.

Energie einer geladenen Kugel mit Radius  $R_{cluster}$ :

$$\Delta E_B = E_{coul} \propto \frac{e^2}{2R_{cluster}} \propto \theta^{-\frac{1}{3}} \quad (5.1)$$

Die angenommene Proportionalität zwischen  $R_{cluster}$  und  $\theta^{\frac{1}{3}}$  ist gegeben, falls die Clusterdichte konstant ist, d.h. die Cluster mit zunehmender Bedeckung nur in der Größe zunehmen aber ihre Anzahl konstant bleibt. Die Steigung bei einer doppelt logarithmischen Auftragung von  $\Delta E_B$  gegen die Bedeckung (Abb. 5.7) liefert einen Exponenten von -0,38 für  $\theta_{Cu} \leq 1$  ML, was eine sehr gute Übereinstimmung mit dem für das einfache Modell erwarteten Wert von -0,33 darstellt. Für höhere Bedeckungen sind die Cluster offensichtlich bereits in Kontakt mit der Metalloberfläche oder koaleszieren, was zu einer besseren Abschirmung des Rumpfloches innerhalb der Zeitskala des Photoemissionsprozesses und deshalb nur zu einer kleineren Verschiebung als die vom Modell vorhergesagte führt. Eine Variation der Dicke der Wasser-Multilagen zwischen 3 und 46 ML führt zu keiner signifikanten Verschiebung der Bindungsenergien, sondern nur zu einer Abnahme der Cu 2p<sub>3/2</sub> Intensität mit zunehmender Dicke. Dies zeigt an, daß die Anzahl

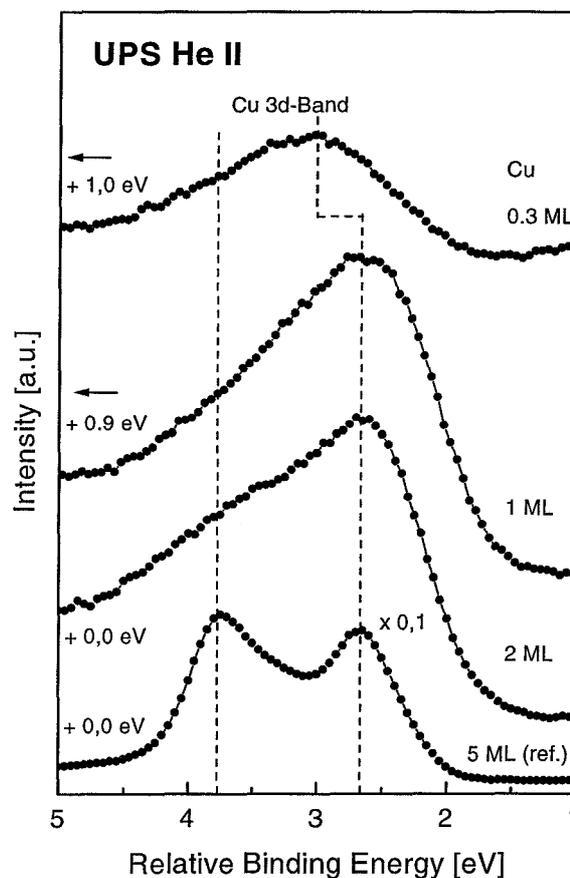
an Nukleationszentren unabhängig von der Dicke der Multilagen ist, aber ihre Lage vertikal in der Schicht verteilt ist und nicht in der Nähe der Oberfläche konzentriert ist.



**Abbildung 5.8:** He II UPS Spektren gemessen bei 90 K und normaler Emission für verschiedene Mengen Cu auf 5 ML Wasser.

Das Verhalten der O 1s und Cu  $2p_{3/2}$  XPS Spektren wird auch von den entsprechenden UPS Spektren in Abb. 5.8 wiedergegeben, in denen kleine Verschiebungen bei den Wasser Orbitalen ( $1b_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$ ) einhergehen mit großen Verschiebungen in Richtung  $E_F$  für zunehmende Kupfer Bedeckungen im Cu 3d Valenzband-Bereich (2 - 5 eV). Zusätzlich dazu sind im Cu 3d Valenzband Bereich charakteristische Änderungen zu verzeichnen, wenn die Kupfer Bedeckung im Bereich von 0,3 ML bis 2 ML bei einer festen Wasservorbedeckung variiert wird. Zur Verdeutlichung sind die Bindungsenergien der abgebildeten Spektren in Abb. 5.9 um die jeweiligen Austrittsarbeitsänderungen der Multilagen aufgrund der Kupfer Deposition korrigiert. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Bindungsenergieskala jedes Spektrums in Bezug auf das Referenzspektrum ( $\theta_{Cu} = 5$  ML) so verschoben wurde, daß alle  $1b_2$  Peaks bei der gleichen Energie liegen (BE = 7,4 eV). Die dazu notwendigen Verschiebungen sind auf der linken Seite

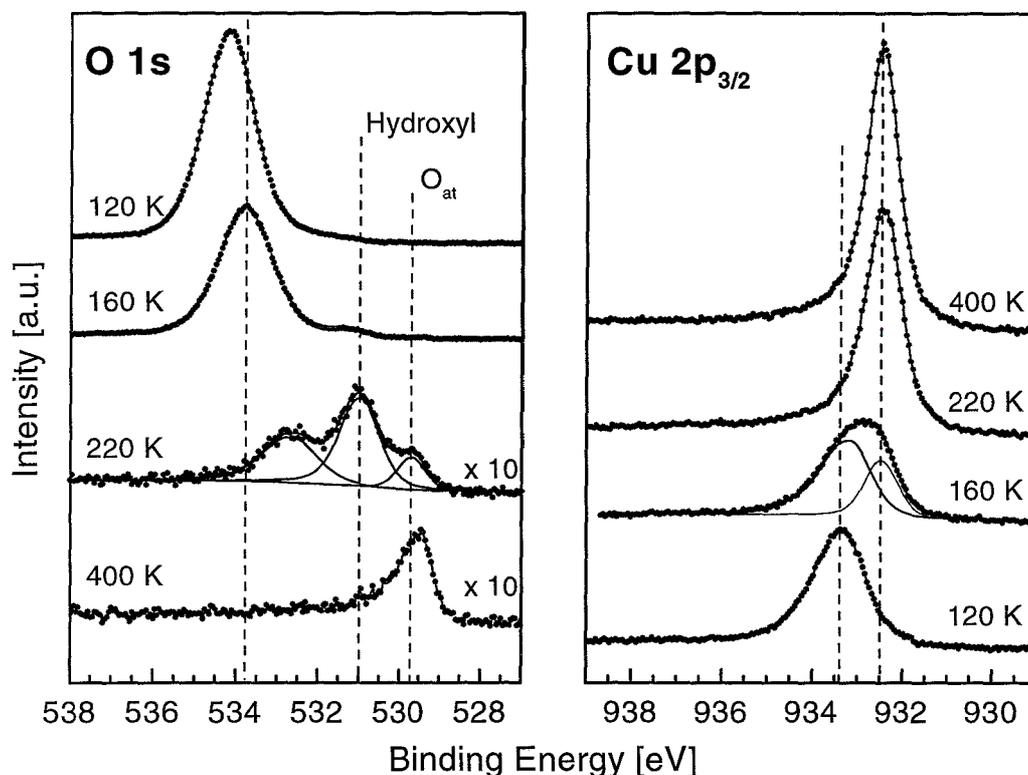
in dieser Darstellung vermerkt. Die Hauptlinie verschiebt sich um 0,5 eV zwischen 0,3 ML Cu und 2 ML und wird dabei zunehmend asymmetrisch. Bis zu einer Monolage besteht das Cu 3d Spektrum aus einem einzelnen Peak. Ein zweiter Peak bei 3,7 eV tritt als Schulter im Spektrum für 2 ML Kupfer auf und wird zur Hauptlinie für 5 ML. Das 5 ML Spektrum ändert sich nicht mehr beim Tempern und kann deshalb als mehr oder weniger kristallines Kupfer angesehen werden.



**Abbildung 5.9:** Korrigierte He II UPS Spektren gemessen bei 90 K und normaler Emission für verschiedene Mengen Cu auf 5 ML Wasser.

Die Entwicklung der Cu Valenzband Spektren mit zunehmender Bedeckung ähnelt insgesamt der von Silber Clustern auf Graphit, wo ebenfalls ein Übergang von einem breiten Peak zu einem Band mit aufgespaltenen Peaks zu beobachten ist [124].

## 5.3.2 Verhalten nach Tempern

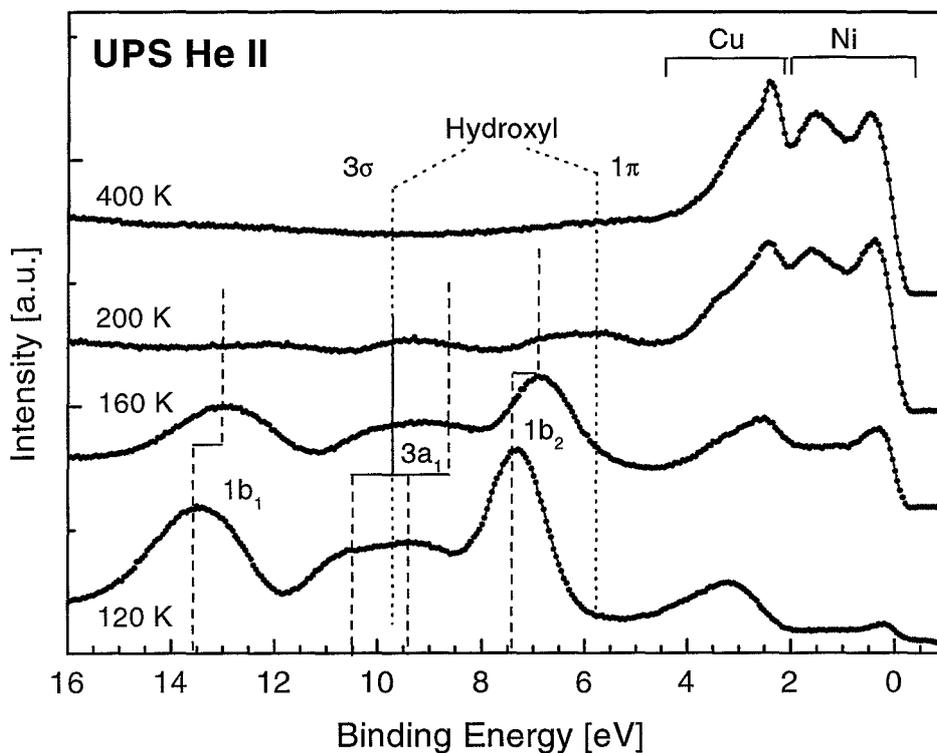


**Abbildung 5.10:** Hocho aufgelöste O 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für 0,5 ML Cu auf 5 ML Wasser nach Tempern. Die Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren sind um -0,3 eV verschoben, da sie vor dem Umbau des Analysators gemessen wurden.

Für alle Schichten wurden XPS Spektren nach Tempern auf 160 K (d.h. in den Multilagen Desorptionspeak), 220 K (d.h. nachdem die Desorption von molekularem Wasser weitgehend abgeschlossen ist) und 400 K gemessen. Die O 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektren von 0,5 ML Cu bei 120 K und nach den jeweiligen Temperschritten sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Die Verschiebung der O 1s Hauptlinie von 534,2 eV nach 533,7 eV zwischen 120 K und 160 K zeigt, daß weiterhin ein wesentlicher Teil der Multilagen adsorbiert ist, da sonst eine Verschiebung in der Größenordnung von 1,0 eV wie zwischen der reinen Wasser-Bilage und Multilagen zu erwarten wäre. Weiteres Tempern auf 220 K führt zu einer fast vollständigen Desorption des intakten Wassers; nur ein kleiner Rest von Wassermonomeren trägt zur Intensität bei 532,7 eV bei. Die Hauptlinie in diesem Spektrum ist der Hydroxyl-Peak bei 531,0 eV und zusätzlich taucht bereits das Signal von atomarem Sauerstoff bei 529,6 eV auf. Nach Tempern auf 400

K verschwindet der Wasser-Peak vollständig und das Hydroxyl geht fast komplett in atomaren Sauerstoff über, was darin zum Ausdruck kommt, daß der Peak bei 529,5 eV ungefähr die gleiche Fläche wie der Hydroxyl-Peak im 220 K-Spektrum besitzt. Die Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektren für 220 K und 400 K auf der rechten Seite von Abb. 5.10 zeigen eine große Bindungsenergie Verschiebung von +0,9 eV in bezug auf das Spektrum bei 120 K (BE = 933,4 eV, *FWHM* = 1,4 eV) und eine signifikant schmalere Linienbreite von 0,9 eV. Der Grund dafür ist, daß die Cu Cluster nach der Desorption der Wasser-Multilagenn nun direkten Kontakt zum Nickel Substrat besitzen und deshalb Ladungstransfer und eine effektive Abschirmung des Rumpfloches möglich sind. Die Zunahme der integrierten Peak Fläche um ca. 15 % zwischen 220 K und 400 K liegt höchstwahrscheinlich an der besseren Benetzung der Nickel Oberfläche, mit anderen Worten an einem Übergang von dreidimensionalen Clustern zu einer eher zweidimensionalen Cu Schicht. Das Cu 2p<sub>3/2</sub> Spektrum nach Tempern auf 160 K markiert den Übergang von elektronisch isolierten Cu Clustern zu Clustern in Kontakt mit dem Substrat. Dieses Spektrum ist bedeutend breiter (*FWHM* = 1,7 eV) als die übrigen Spektren, weil es Anteile beider Typen an Clustern beinhaltet, was im Spektrum durch einen Fit mit zwei Linien an den Positionen der Spektren unterhalb und oberhalb angezeigt wird. Ein ähnliches Verhalten ist für alle Cu Bedeckungen bis zu 1 ML zu beobachten (nicht gezeigt).

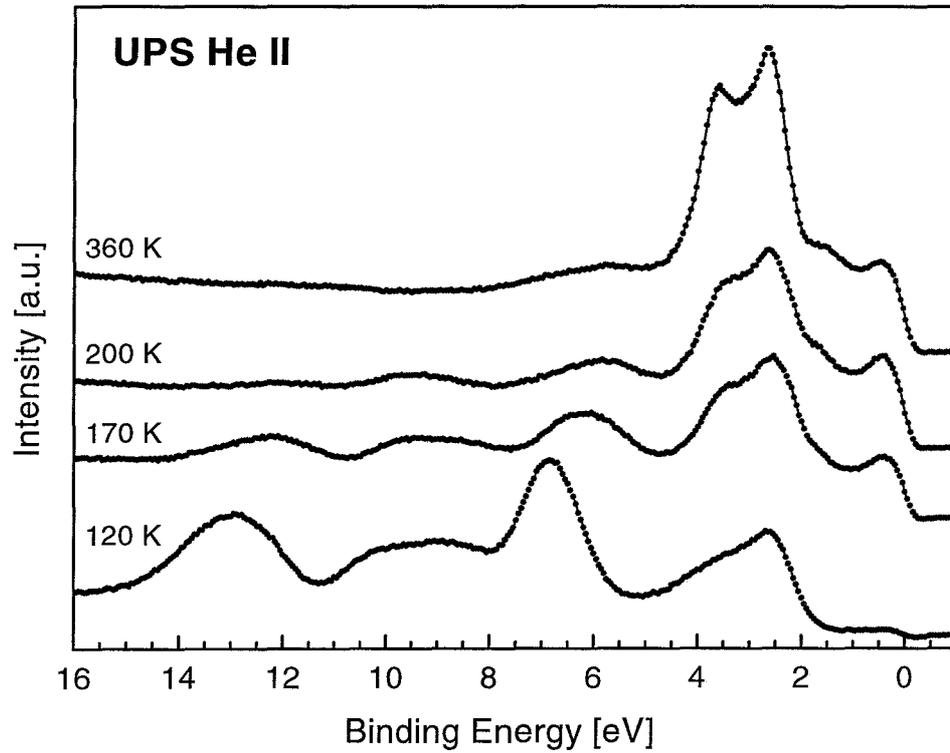
Die Wasser-Peaks 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> und 1b<sub>2</sub> im entsprechenden He II UPS Spektrum in Abb. 5.11 zeigen die gleiche Bindungsenergie Verschiebung von -0,5 eV zwischen 120 K und 160 K wie die O 1s XPS Spektren in Abb. 5.10. Nach Tempern auf 220 K sind die 3σ und 1π Peaks des Hydroxyls bei 9,4 eV und 5,6 eV gut sichtbar während die Wasser-Peaks 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> und 1b<sub>2</sub> fast vollständig verschwunden sind. Nach Heizen auf 400 K zeigen die UPS Spektren oberhalb von 5 eV BE überhaupt keine Struktur mehr. Das Cu 3d Band zeigt Verschiebungen in der gleichen Größenordnung, wie sie in den Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren in Abb. 5.10 nach Tempern auf 160 K bzw. 220 K zu beobachten sind. Darüber hinaus gibt es wieder charakteristische Änderungen in der Form und Breite des Cu 3d Bandes beim Tempern. Für 0,5 ML Cu, aufgedampft bei 120 K auf 5 ML Wasser, ist nur ein breiter Peak bei 3,2 eV BE zu beobachten (s. Abb. 5.11). Bei Tempern nach 400 K verschiebt dieser Peak zu 2,3 eV BE (2,5 eV BE für 160 K) und wird wesentlich schärfer und intensiver. Bei 160 K und 220 K tritt eine zusätzliche Schulter bei 3,4 eV BE auf, die nach Tempern auf 400 K nach 3,0 eV BE schiebt. Diese scharfen Strukturen nach Tempern zeigen die Ausbildung einer Bandstruktur an und daher die Entwicklung von



**Abbildung 5.11:** He II UPS Spektren gemessen bei 90 K und normaler Emission für 0,5 ML Cu auf 5 ML Wasser nach Tempern.

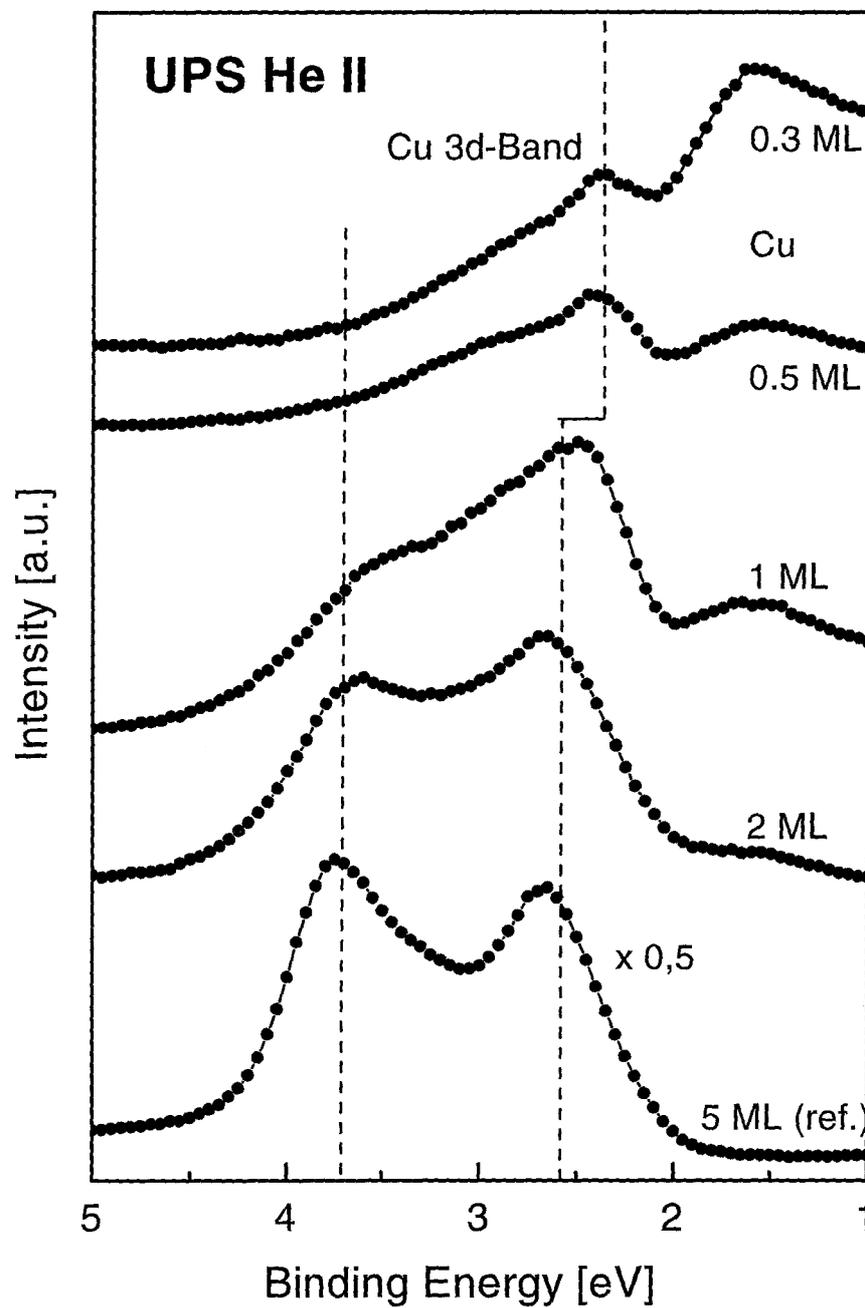
höher geordneten Bereichen an Cu Atomen. Dies kann entweder durch Ostwald Reifung der Cluster bei höheren Temperaturen oder durch Benetzen der Nickel Oberfläche und Ausbilden zweidimensionaler, pseudomorpher geordneter Schichten geschehen. Dabei legt die Zunahme der Cu  $2p_{3/2}$  XPS Intensität in Abb. 5.10 zwischen 220 K und 400 K die zuletzt genannte Alternative nahe.

In Abb. 5.13 sind UPS Spektren für verschiedene Mengen an Cu (zwischen 0,3 ML und 5 ML) auf 5 ML Wasser nach Tempern auf 400 K dargestellt. Als allgemeine Tendenz ist für die beiden Hauptstrukturen eine Verschiebung weg vom Fermi Niveau zu beobachten. Eine solche Verschiebung weg vom Fermi Niveau kann aufgrund eines geringeren Überlapps mit den Elektronen des Ni Substrats zustande kommen, einer weniger dichten Packung der Cu Atome oder einem nicht mehr beobachteten Interface-Zustand. Der Peak bei niedrigerer BE schiebt um +0,4 eV von 2,3 eV für 0,3 ML zu 2,7 eV für 5 ML. Die Struktur bei höherer Bindungsenergie



**Abbildung 5.12:** He II UPS Spektren gemessen bei 90 K und normaler Emission für 2 ML Cu auf 5 ML Wasser nach Tempern.

taucht zunächst als Schulter bei 3,0 eV für 0,5 ML auf und entwickelt sich zur Hauptlinie für 5 ML. Der Übergang von einer Schulter zu einem Peak geschieht um 1 ML.



**Abbildung 5.13:** Detail - He II UPS Spektren gemessen bei 90 K und normaler Emission für verschiedene Mengen Cu auf 5 ML Wasser nach Tempern 400 K.



# 6

## Chrom auf D<sub>2</sub>O

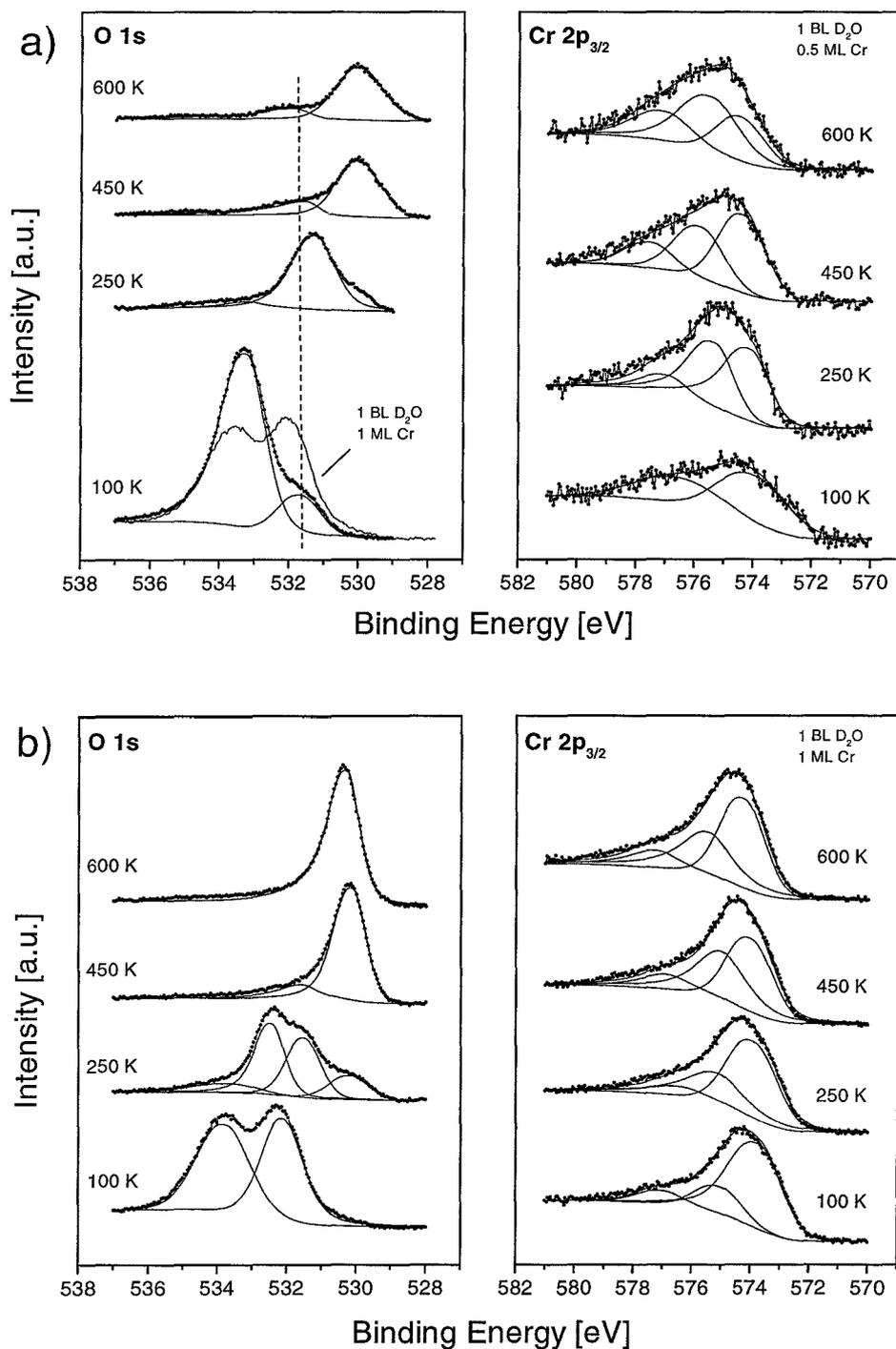
---

Im vorigen Kapitel wurde das Wachstum von Kupfer bei Vorbelegung des Substrats mit Wasser untersucht. In diesem Kapitel wird nun das Aufdampfen von Chrom auf das mit Wasser vorbelegte Ni(111) Substrat behandelt. Zum einen wurde wieder das Aufdampfen auf eine Bilage D<sub>2</sub>O untersucht und zum anderen auf eine mit verschiedenen dicken Multilagen an D<sub>2</sub>O vorbelegten Oberfläche.

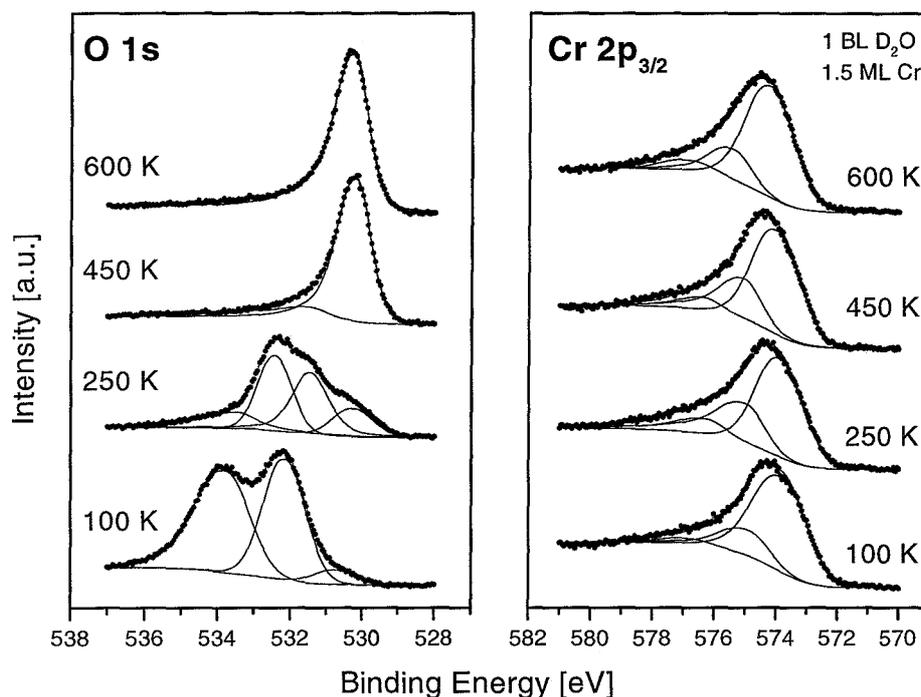
### 6.1 Chrom auf Wasser-Bilagen

Wird Chrom auf eine bei 150 K mit einer Wasser-Bilage vorbelegte Ni(111) Oberfläche aufgedampft, so liegt die Wasser-Linie bei 533,2 eV im Vergleich zur reinen Wasser-Bilage bei 533,0 eV. Darüberhinaus bildet sich bereits bei 0,5 ML Chrom ein zusätzlicher Peak bei 531,7 eV aus (s. Abb. 6.1).

Der zusätzliche Peak kann einer Hydroxyl-Spezies zugeordnet werden, die während des Adsorptionsprozesses entsteht [125] (vgl. auch Cu auf D<sub>2</sub>O in Kapitel 5, wo Hydroxyl bei 531,0 eV auftritt). Bei einer höheren Bedeckung von 1 ML Chrom beträgt das Verhältnis der Fläche des Peaks der Wasser-Bilage zu dem zusätzlichen Peak nur noch 1,03 (s. Abb. 6.1). Zusätzlich verschieben sich beide Linien um +0,4 eV gegenüber dem Spektrum für 0,5 ML Chrom (s. Spektrum für 1 ML Chrom in Abb. 6.1).



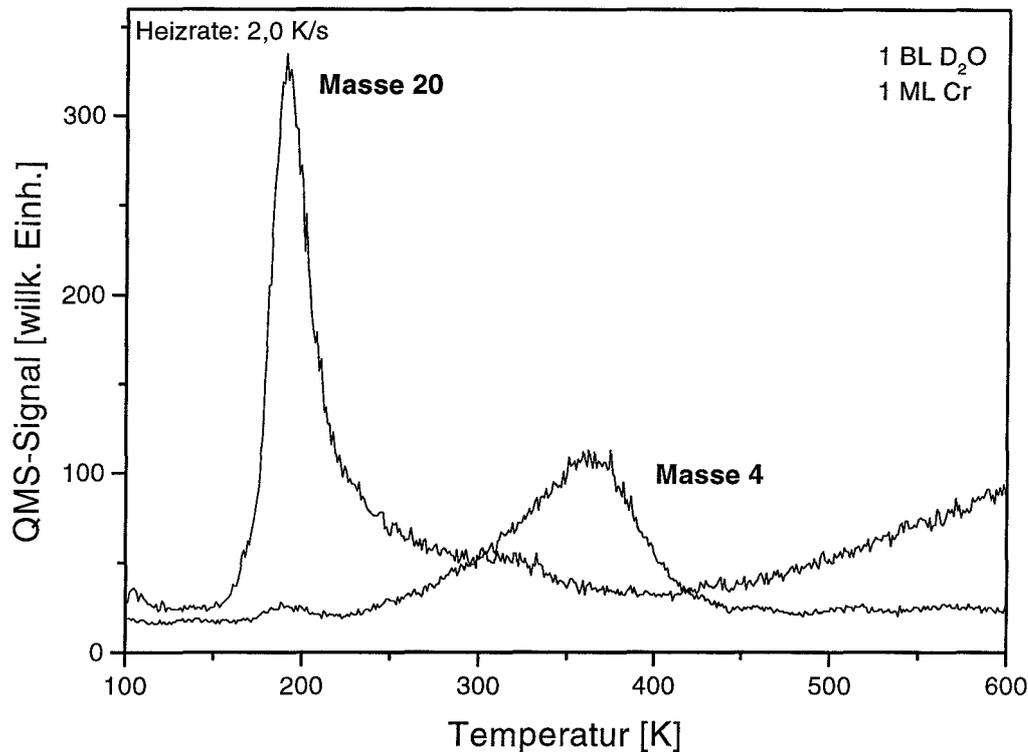
**Abbildung 6.1:** Hochaufgelöste O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für 0,5 ML Cr (a) und 1 ML Cr (b) auf 1 BL Wasser. In (a) ist zusätzlich ist das C 1s Spektrum für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser eingezeichnet.



**Abbildung 6.2:** Hochaufgelöste O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für 1,5 ML Cr auf 1 BL Wasser

Bei Aufdampfen von 1,5 ML Chrom auf die Wasser-Bilage tritt der Hydroxylpeak bei 532,2 eV auf. Seine Fläche nimmt jedoch im Vergleich zu 1 ML Chrom im Verhältnis zum Wasser-Peak um 10 % ab und es tritt ein dritter Peak bei 530,6 eV auf, der atomarem oder oxidischem Sauerstoff zugeordnet werden kann (s. Abb. 6.2). Das Verhältnis der Fläche des Wasser-Peaks zu den addierten Flächen beider zusätzlich zum Wasser-Peak auftretenden Peaks beträgt nunmehr 1,10. Das bedeutet, daß ein Teil der Hydroxyl-Spezies bereits während des Aufdampfens weiter dissoziiert.

In Abbildung 6.3 ist das D<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub> TPD Spektrum für 1 ML Cr aufgedampft auf eine Wasser-Bilage dargestellt. Ein Vergleich dieser Spektren mit dem TPD Spektrum für 1 ML Cu auf eine Wasser-Bilage in Abb. 5.4 zeigt, daß der Wasser Desorptionspeak mit 190 K ungefähr dort liegt, wo er auch im Fall von Kupfer auf D<sub>2</sub>O zu finden ist. Für beide aufgedampften Metalle ist jeweils ein einziger Wasserstoff Desorptionspeak zu beobachten, der für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser sein Maximum bei 360 K hat und für 1 ML Cu auf 1 BL Wasser sein Maximum bereits bei 300 K erreicht. Der beim Aufdampfen vom Chrom bei 100 K durch Dissoziation von Was-



**Abbildung 6.3:** TPD-Spektrum von 1 ML Cr auf 1 BL Wasser ( $m/e = 4$  und  $20$ ); Heizrate: 2 K/s

sermolekülen entstandene Wasserstoff bleibt also zunächst auf der Oberfläche und desorbiert erst ab 220 K. Darüberhinaus ist der Wasserstoff stärker gebunden als im Fall von Kupfer, was für das reaktivere Cr auch zu erwarten ist.

In der Literatur werden für das System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) auf Cr (110) wurden die Cr 2p<sub>3/2</sub> Bindungsenergien als 574,2 eV für metallisches Cr, 576,0 eV für Cr<sup>2+</sup> und als 577,0 eV für Cr<sup>3+</sup> angegeben [126] (s. Tab. 6.1). Für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurden für das metallische Cr 574,0 eV und 577,2 eV für Cr<sup>3+</sup> angegeben [127] und die Bindungsenergien für Cr<sup>3+</sup> bzw. Cr<sup>2+</sup> für Chromoxid auf Cu(110) wurden ebenfalls zu 577,0 eV bzw. 576,0 eV bestimmt [128]. Deshalb wurden für Cr auf Wasser die angefitzten Peaks im Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektrum bei 577,6 eV, 575,8 eV bzw. 574,4 eV entsprechend den Cr<sup>3+</sup> bzw. Cr<sup>2+</sup> Zuständen und metallischem Chrom zugeordnet (s. Tab. 6.1). Dabei wurden die Cr<sup>3+</sup> bzw. Cr<sup>2+</sup> Zustände mit Peaks identischer Halbwertsbreite, Asymmetrie und identischem Gauß- zu Lorentz Verhältnis angefitzt. Die Parameter für den metallischen Cr Peak wurden nicht zu den der beiden Oxidationszustände in Beziehung

gesetzt, insbesondere um wiederzugeben, daß dieser Zustand schmaler und asymmetrischer ist.

System	Cr <sup>3+</sup> [eV]	Cr <sup>2+</sup> [eV]	Cr <sup>0</sup> [eV]	Zitat
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (111)/Cr(110)	577,0	576,0	574,2	[126]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	577,2		574,0	[127]
Cr-Oxid/Cu(110)	577,0	576,0		[128]
Cr/D <sub>2</sub> O	577,6	575,8	574,4	diese Arbeit

**Tabelle 6.1:** XPS Bindungsenergien der Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>2+</sup> und Cr<sup>0</sup> Zustände verschiedener Systeme.

XPS Spektren für Chrom auf der Wasser-Bilage wurden jeweils unmittelbar nach der Präparation sowie nach Tempern auf 250 K zwischen die Desorptionsmaxima und nach 450 K (jeweils mit der Heizrate 2 K/s) sowie nach 600 K (Heizrate 5 K/s) aufgenommen. Die Spektren für diese charakteristischen Temperaturen sind für die drei Bedeckungen  $\theta_{Cr} = 0,5$  ML, 1 ML und 1,5 ML Chrom in den Abbildungen 6.1, 6.1 und 6.2 dargestellt.

Für  $\theta_{Cr} = 0,5$  ML verschwindet der Wasser-Peak (533,2 eV) im O 1s Spektrum bei Tempern nach 250 K bereits fast vollständig, und der Hydroxylpeak dominiert das Spektrum. Dabei schiebt der Hydroxylpeak um -0,5 eV zu 531,2 eV. Zusätzlich taucht bei 530 eV eine Schulter im O 1s Spektrum auf, die atomarem Sauerstoff entspricht, d. h. dem Teil der Hydroxyl-Spezies der bei Tempern nach 250 K bereits seinen Wasserstoff verloren hat. Bei 0,5 ML Cr auf der Oberfläche bedeutet dies, daß sich in der Nähe von Cr immer *sowohl* Hydroxyl *als auch* Sauerstoff befindet oder umgekehrt Hydroxyl immer Cr *und* Sauerstoff in seiner Nähe hat und daher die Bindungsenergie von 531,2 eV auch eher Hydroxyl auf oxidiertem Chrom entspricht. Mit dieser Vermutung stimmt auch der überwiegende Anteil von Cr<sup>2+</sup> bei 575,8 eV im Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektrum in Abb. 6.1 überein. Aber erst der Vergleich mit 1 ML Cr auf 1 BL Wasser läßt das Bild plausibel erscheinen. Für 1 ML Cr auf 1 BL liegt der Einsatzpunkt des Wasserstoffdesorptionspeaks deutlich unterhalb von 250 K (s. Abb. 6.3). Nach Tempern auf 450 K, wo die Wasserstoffdesorption abgeschlossen ist (s. Abb. 6.3), wird der Sauerstoffpeak zur dominierenden Struktur im XPS-Spektrum auf Kosten des Hydroxylpeaks, der seinerseits fast vollständig verschwunden und gerade noch nachweisbar ist. Weiteres Tempern auf 600 K ändert daran nichts mehr außer einer energetischen Verschiebung.

System		Abs. Intensität [counts]	Rel. Intensität [%]		
			Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>0</sup>
0,5 ML	100 K	7662	40		60
	250 K	10663	12	41	47
	450 K	10052	17	34	49
	600 K	10434	25	47	28
1,0 ML	100 K	32360	10	19	71
	250 K	33089	10	33	56
	450 K	35532	13	41	46
	600 K	40015	14	36	50
1,5 ML	100 K	35827	5	20	75
	250 K	40034	12	29	59
	450 K	38597	9	27	64
	600 K	40043	8	20	72

**Tabelle 6.2:** Relative Besetzung des Cr  $2p_{3/2}$  Zustands für 0,5 ML, 1,0 ML und 1,5 ML Chrom auf 1 BL D<sub>2</sub>O jeweils unmittelbar nach der Präparation und nach Tempern auf 250 K, 450 K bzw. 600 K.

Für  $\theta_{Cr} = 1$  ML verschwindet der Wasser-Peak im O 1s Spektrum bei Tempern nach 250 K ebenfalls fast vollständig. Das gesamte O 1s Spektrum besteht jedoch im Gegensatz zu  $\theta_{Cr} = 0,5$  ML aus drei weiteren Peaks. So scheint der bereits nach der Präparation beobachtete Hydroxylpeak bei 532 eV in zwei Peaks bei 532,4 eV und 531,5 eV aufzuspalten. Zusätzlich tritt bereits wieder der Peak des atomaren Sauerstoffs bei 530 eV auf. Da die Sauerstoffvorbedeckung die gleiche wie für 0,5 ML Cr ist, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei der für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser bei 532,4 eV neu auftretenden Spezies um Wassermoleküle handelt, die mit einem Wasserstoff an Cr binden (s. Abb. 6.4 a)) und bei der bei 531,5 eV auftretenden Spezies um

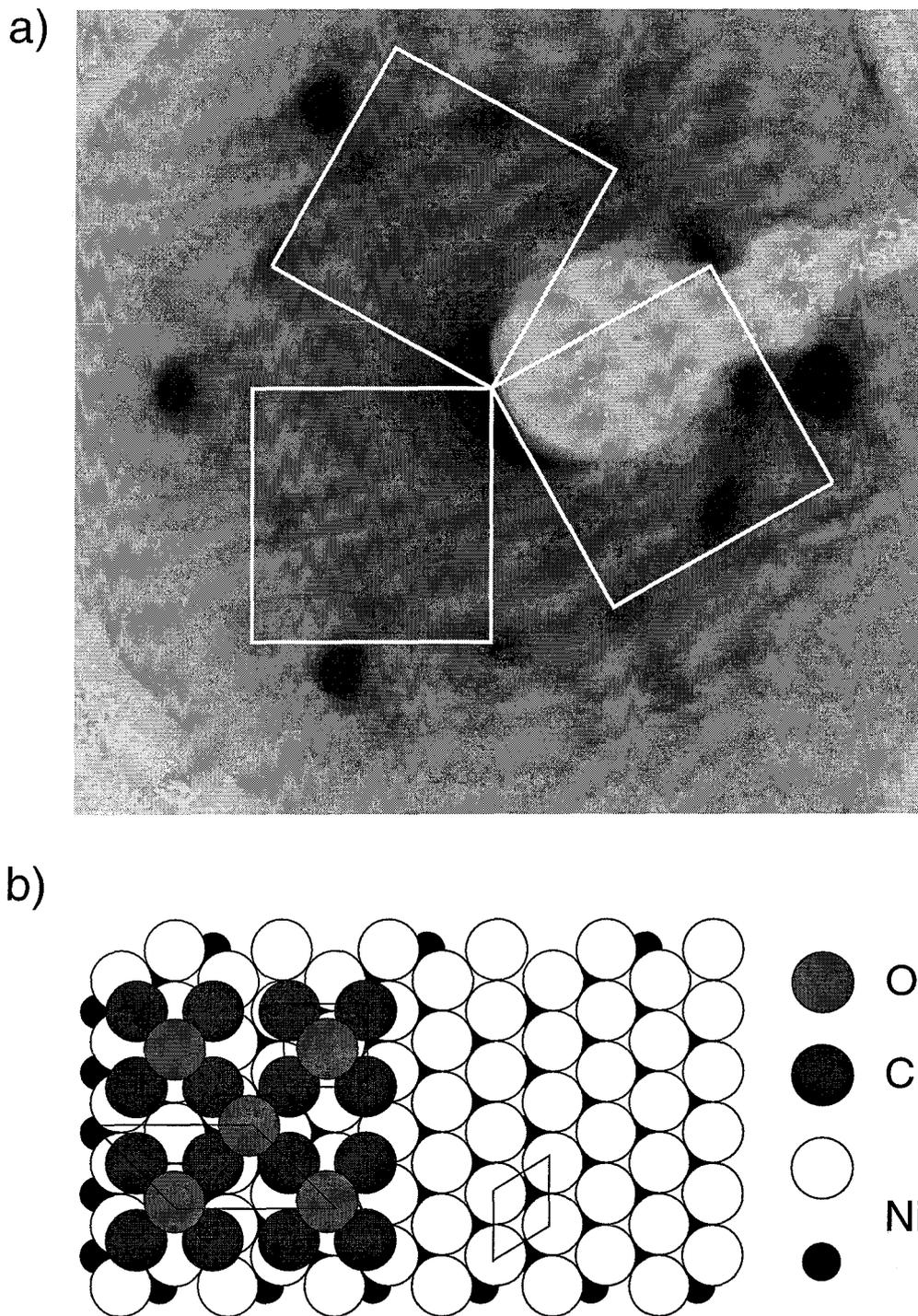
Wassermoleküle, die mit einem Wasserstoff an Sauerstoff binden (s. Abb. 6.4 b)). Dafür spricht auch das Cr  $2p_{3/2}$  Signal der nach 250 K getemperten Schicht in dem der Anteil des metallischen Chroms bei 573,9 eV dominiert (s. Abb. 6.1). Nach weiterem Temporn auf 450 K bleibt neben einem sehr kleinen Hydroxylrest nur der Peak des atomaren Sauerstoffs übrig, dessen Fläche 85 % der Gesamtfläche des O 1s Spektrums bei 250 K entspricht. Es geschieht also eine vollständige Dehydrierung entsprechend dem TPD. Weiterhin ist die Fläche des O 1s Peaks für  $\theta_{Cr} = 0,5$  ML nur halb so groß wie für  $\theta_{Cr} = 1$  ML, d. h. die nach Temporn auf 600 K auf der Oberfläche zurückbleibende Menge Sauerstoff hängt für  $\theta_{Cr} \leq 1$  ML offensichtlich allein von der aufgedampften Chrom Menge ab. Dagegen nimmt die nach Temporn auf 600 K auf der Oberfläche zurückbleibende Menge Sauerstoff für 1,5 ML Cr auf einer Bilage Wasser im Vergleich zu 1 ML Cr auf der gleichen Menge Wasser nicht mehr zu (+2 %), da die insgesamt in der Bilage Wasser zur Verfügung stehende Menge Sauerstoff limitiert ist.



**Abbildung 6.4:** Zwei mögliche Bindungsmodelle zur Erklärung der O 1s XPS Spektren für 1 und 1,5 ML Cr auf 1 BL Wasser nach Temporn auf 250 K

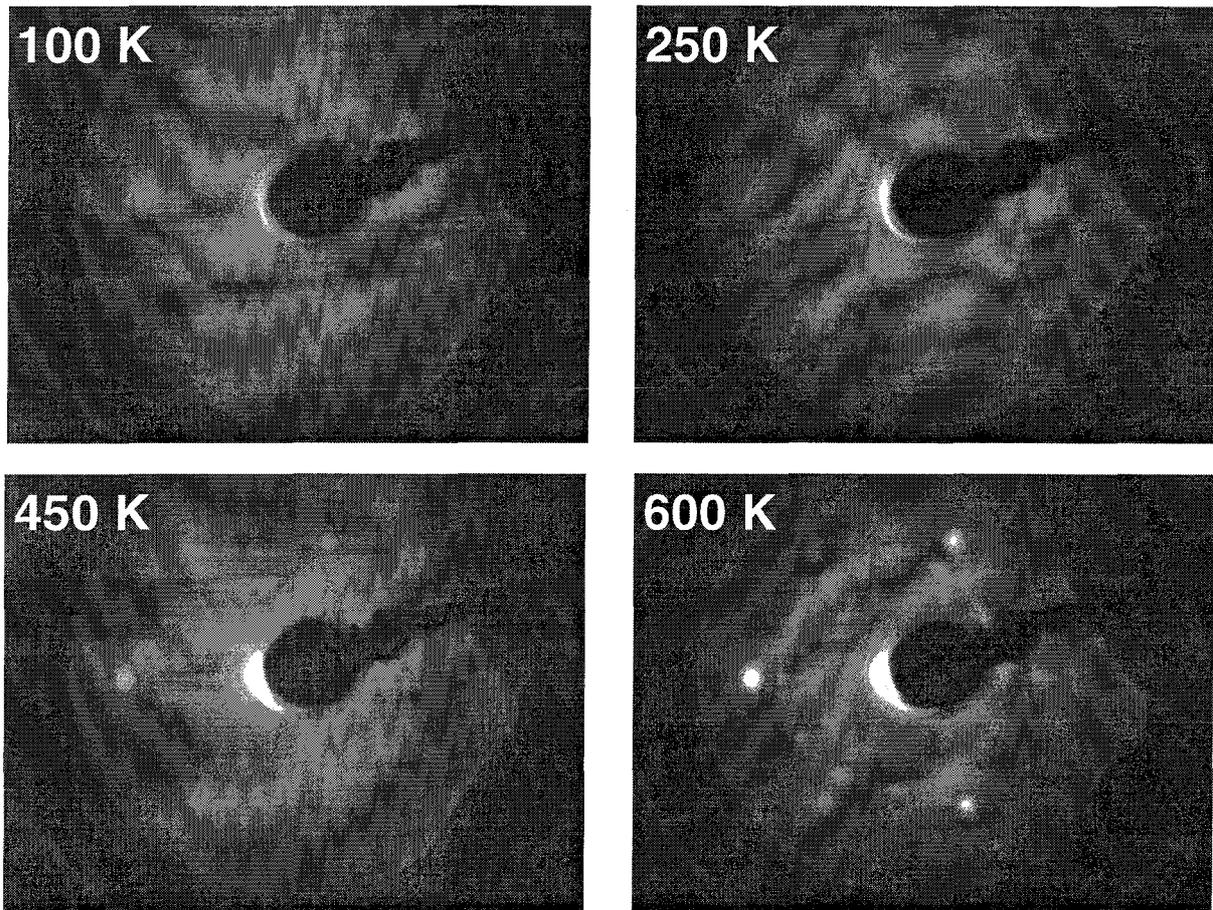
Die im O 1s Spektrum für  $\theta_{Cr} = 0,5$  ML auf 1 BL Wasser nach Temporn auf 600 K im Gegensatz zu den gleichen Spektren für 1 ML Cr bzw. 1,5 ML Cr vorhandene Intensität bei 531,7 eV kommt vermutlich aufgrund von Kontamination aus dem Restgas zustande. Von Untersuchungen an NiO mit überwiegender (111) Oberfläche ist bekannt, daß diese Oberfläche eine große Reaktivität bezüglich  $\text{H}_2\text{O}$  aufweist und mit  $\text{OH}^-$  gesättigt einen zusätzlichen Peak bei ca. 532 eV aufweist [129–131]. Möglicherweise ist die Oberfläche für 0,5 ML Cr auf 1 BL Wasser nach Temporn auf 450 K bzw. 600 K während der Zeit des Abkühlens von ca. 15 min auf die Meßtemperatur von 90 K und der anschließenden Meßzeit von ca. 30 min so reaktiv gegenüber Wasser aus dem Restgas, daß der zusätzliche Peak im O 1s Spektrum bei 531,7 eV auftritt. Für  $\theta_{Cr} \geq 1$  ML gibt es keine freien Ni Flächen, so daß dieser Zustand nicht mehr beobachtet wird.

Bei Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) auf Ni(111) bei 220 K entspricht die Sättigungsbedeckung 0,57 ML CO [103, 117]. Diese Kenntnis wurde dazu verwendet, die nach Temporn von 1 ML Chrom auf 1 BL Wasser nach 600 K zurückbleibende absolute Sauerstoff Menge



**Abbildung 6.5:** a) LEED-Bild für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser bei einer Energie von 146 eV nach Tempern auf 600 K (links) und b) das entsprechende Modell (rechts). Das Beugungsbild ist in der Negativdarstellung gezeigt, da so die Kontraste besser sichtbar werden.

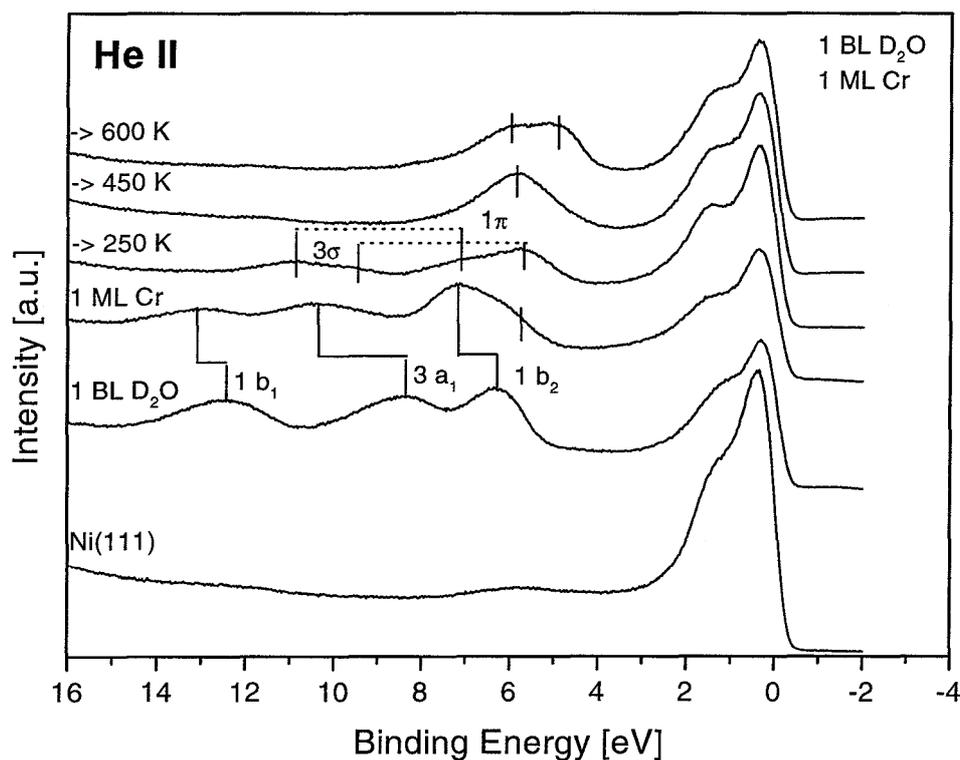
zu eichen. Dabei erhält man einen Wert von 0,5 ML Sauerstoff, der also einem Verhältnis von Chrom zu Sauerstoff von 2:1 entspricht.



**Abbildung 6.6:** LEED-Bilder für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser bei einer Energie von 146 eV unmittelbar nach der Präparation bei 100 K und nach Tempern auf 250 K, 450 K sowie 600 K.

Für  $\theta_{Cr} = 1$  ML beobachtet man nach Tempern auf 600 K das in Abb. 6.5 a) dargestellte LEED-Bild. Unmittelbar nach der Präparation sowie nach Tempern auf 250 K ist dagegen noch keinerlei Überstruktur zu erkennen. Bei weiterem Heizen nach 450 K ist das in Abb. 6.5 a) dargestellte LEED-Bild bereits zu beobachten, allerdings noch unscharf und von einem großen Untergrundsignal begleitet (s. Abb. 6.6). Den sechszähligen Grundstrukturefflexen des Ni(111) Substrates sind drei Rotationsdomänen einer quadratischen inkommensurablen Überstruktur überlagert. Aus der Kantenlänge der Quadrate ermittelt man eine Gitterkonstante im Realraum von 2,78 Å. Chrom besitzt im Volumen im Gegensatz zu Nickel eine BCC Kristallstruktur. In der (100) Fläche haben die Chrom Atome einen nächsten Nachbarabstand von 2,89 Å. Die für 1 ML Chrom auf 1 BL Wasser nach Tempern auf 450 K beobachtete quadratische Überstruktur ist demnach der um 4 % komprimierten (100) Oberfläche von Chrom sehr ähnlich. Die beobachteten schwachen Reflexe in der Mitte der vom Chrom hervorgerufenen quadratischen Überstruktur könnte von einer  $c(2 \times 2)$ -ähnlichen Überstruktur auf den Cr(100)

Domänen herrühren. Dies stimmt sehr gut mit der aus XPS bestimmten absoluten Sauerstoff Bedeckung auf der Oberfläche von 0.5 ML überein. Dabei sitzt der Sauerstoff auf vierzähligen Lochplätzen des im wesentlichen metallischen Charakter zeigenden Cr Films. Diese Struktur ist für die Adsorption von Sauerstoff auf der Cr(100) Fläche seit langem bekannt [132–134].



**Abbildung 6.7:** He II UPS Spektren für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser nach Tempern

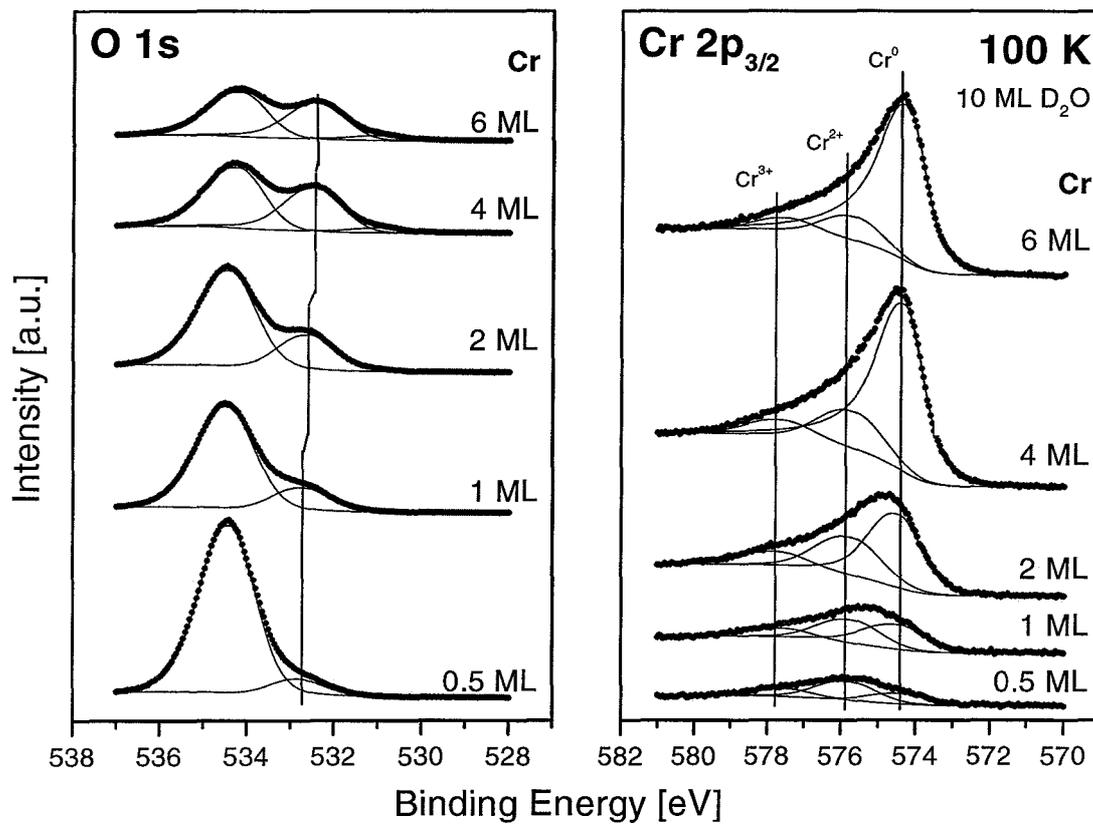
Die Wasser Peaks 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> und 1b<sub>2</sub> im He II UPS Spektrum [111, 114, 135, 136] zeigen bei Aufdampfen von 1 ML Chrom auf die Wasser-Bilage die gleiche Bindungsenergie Verschiebung von +0,7 eV wie der O 1s Peak im XPS (s. Abb. 6.7). Im UPS Spektrum sind bereits unmittelbar nach der Präparation der Monolage Chrom die beiden charakteristischen Peaks 3σ und 1π des Hydroxyls bei 9,4 eV und 5,7 eV gut sichtbar. Das 3a<sub>1</sub> Orbital des Wassers scheint zum einen wegen des Auftretens des 3σ Orbitals des Hydroxyls mehr als die 1b<sub>1</sub> und 1b<sub>2</sub> Orbitale verschoben zum anderen ist bekannt, daß speziell das 3a<sub>1</sub> Wasser Orbital sehr empfindlich auf die Adsorptionsumgebung und Adsorptionsgeometrie reagiert [72]. Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, spaltet dieses Orbital als Konsequenz aus zwei nicht äquivalenten Adsorptionsplätzen in der gesättigten Bilage in zwei Komponenten auf. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß durch

das Aufdampfen von Chrom auf die Bilage Wasser die lediglich über Wasserstoffbrücken adsorbierte Spezies stärker beeinflusst wird als die direkt in Kontakt mit dem Substrat stehende Spezies. Nach Tempern auf 250 K lassen sich möglicherweise analog zum XPS-Spektrum zwei Wasserspezies beobachten. Neben den  $3\sigma$  und  $1\pi$  Hydroxylpeaks bei den für Ni typischen Bindungsenergien von 9,4 eV und 5,7 eV sind zwei weitere Peaks bei 10,9 eV und 7,1 eV zu beobachten. Möglicherweise können diese Peaks dem  $3\sigma$  bzw.  $1\pi$  Zustand von Hydroxyl auf Cr zugeordnet werden [114]. Dafür spricht, daß die Verschiebung der beiden Hydroxylspezies im UPS mit 1,4 eV die gleiche Größenordnung aufweist wie im XPS mit 0,9 eV 6.1. Das UPS Spektrum nach Tempern auf 450 K zeigt im wesentlichen nur eine Sauerstoffspezies bei 5,9 eV Bindungsenergie und einen kleinen Rest vom Hydroxyl bei 10,9 eV. Nach Tempern auf 600 K spaltet der im UPS Spektrum nach Tempern auf 450 K bei 5,9 eV beobachtete Peak auf in einen Peak bei 6,0 eV Bindungsenergie und einen bei 5,1 eV Bindungsenergie. Dies entspricht sowohl der im LEED zu beobachtenden höheren Ordnung der Überstruktur, als auch möglicherweise dem vollständigen Verschwinden des Hydroxylsignals und der damit verbundenen O 1s Peakverschiebung im XPS Spektrum um +0,2 eV zu 530,3 eV (s. Abb. 6.1).

## 6.2 Chrom auf Wasser-Multilagen

### 6.2.1 Verhalten bei 100 K

Wenn Chrom auf eine 10 ML dicke Schicht Wasser bei 100 K aufgedampft wird, so ist bereits für kleine Mengen an Chrom im O 1s Spektrum bei einer Bindungsenergie von 532,5 eV ein Signal zu sehen, was auf die Bildung von Hydroxyl hindeutet (s. Abb. 6.8). Das Verhältnis zur Hauptlinie ist sehr viel kleiner als für die gleiche Menge Chrom auf der Wasser-Bilage und nimmt für eine zunehmende Dicke der Multilagen ab (s. Abb. 6.9). Außerdem ist eine kleine Verschiebung von +0,5 eV im Multilagenpeak im Vergleich zu den reinen Wasser Multilagen zu einer Bindungsenergie von 534,5 eV zu beobachten, die bis zu einer Bedeckung von  $\theta_{Cr} = 2$  ML gleich bleibt. Für 4 ML und 6 ML liegt der Wasser Multilagenpeak dagegen bei 534,2 eV Bindungsenergie und damit nahe beim Wert für reine Wasser Multilagen. Die integrierte O 1s Peak Intensität nimmt mit zunehmenden Mengen an aufgedampftem Chrom ab ( 52 % bei  $\theta_{Cr}$

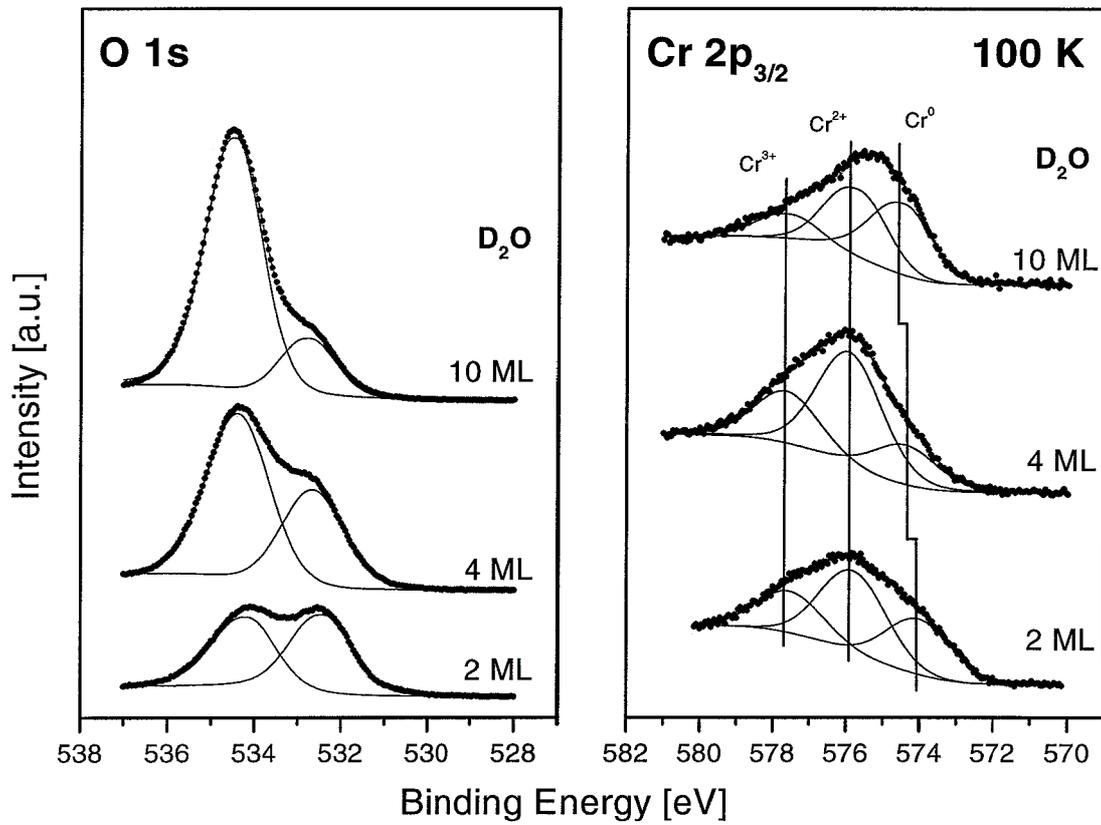


**Abbildung 6.8:** Hochaufgelöste O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für verschiedene Mengen Cr auf 10 ML Wasser

= 6 ML im Vergleich zum gleich präparierten Multilagen Signal).

Die rechte Seite von Abbildung 6.8 zeigt die Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektren für  $\theta_{Cr} = 0,5$  ML - 6 ML auf 10 ML Wasser gemessen unmittelbar nach der Präparation bei 100 K und Abbildung 6.9 die Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektren für  $\theta_{Cr} = 1$  ML bei verschiedener Dicke der Wasser Multilagen, gemessen ebenfalls unmittelbar nach der Präparation bei 100 K. Die Chrom 2p<sub>3/2</sub> Spektren enthalten 3 Peaks bei 577,6 eV, 575,8 eV und 574,4 eV.

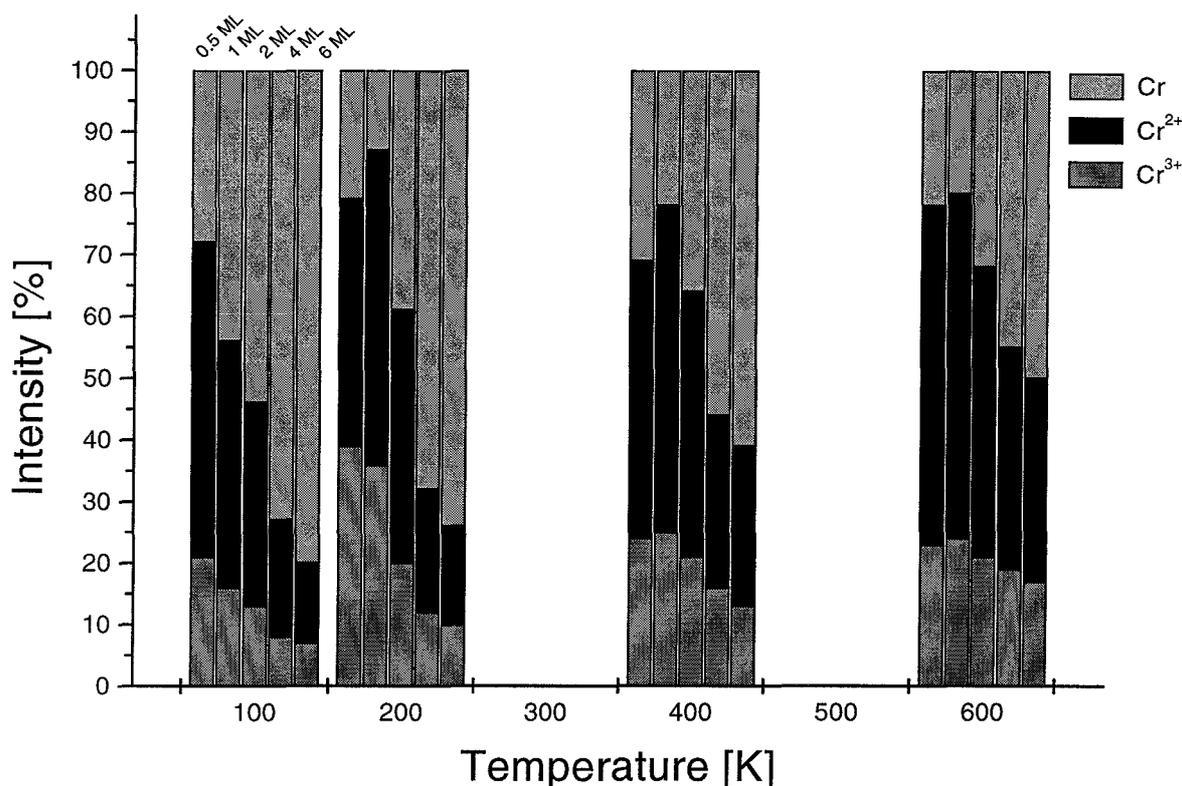
Dies bedeutet, daß die bei 100 K aufgedampften Cr Atome so reaktiv sind, daß sie bereits bei dieser Temperatur mit dem auf der Oberfläche befindlichem Wasser reagieren und sowohl als Cr<sup>3+</sup> als auch als Cr<sup>2+</sup> vorliegen. Insbesondere bildet sich nicht ausschließlich Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, weil Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur den Cr<sup>3+</sup> Oxidationszustand enthält, aber in allen Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektren eindeutig beide Oxidationszustände Cr<sup>3+</sup> und Cr<sup>2+</sup> vorkommen und Cr<sup>2+</sup> sogar intensiver ist.



**Abbildung 6.9:** Hochaufgelöste O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für 1 ML Cr auf verschiedenen Mengen Wasser

Die Balkengrafik in Abb. 6.10 stellt den prozentualen Anteil der drei Spezies am jeweiligen Cr 2p<sub>3/2</sub> Gesamtsignal für  $\theta_{Cr} = 0,5 \text{ ML} - 6 \text{ ML}$  auf 10 ML Wasser dar. Dabei liegen unmittelbar nach der Präparation bei 100 K für 0,5 ML auf 10 ML Wasser 72 % des Chroms in den beiden Oxidationszuständen und 28 % als metallisches Chrom vor. Das Verhältnis von Cr<sup>2+</sup> zu Cr<sup>3+</sup> beträgt dabei 2,5. Dieses Verhältnis beträgt auch für die übrigen aufgedampften Mengen nahezu 2,5 und lediglich für die größte aufgedampfte Menge von  $\theta_{Cr} = 6 \text{ ML}$  1,9. Für  $\theta_{Cr} = 6 \text{ ML}$  liegen jedoch nur noch 20 % des Chroms in den beiden Oxidationszuständen und 80 % als metallisches Chrom vor.

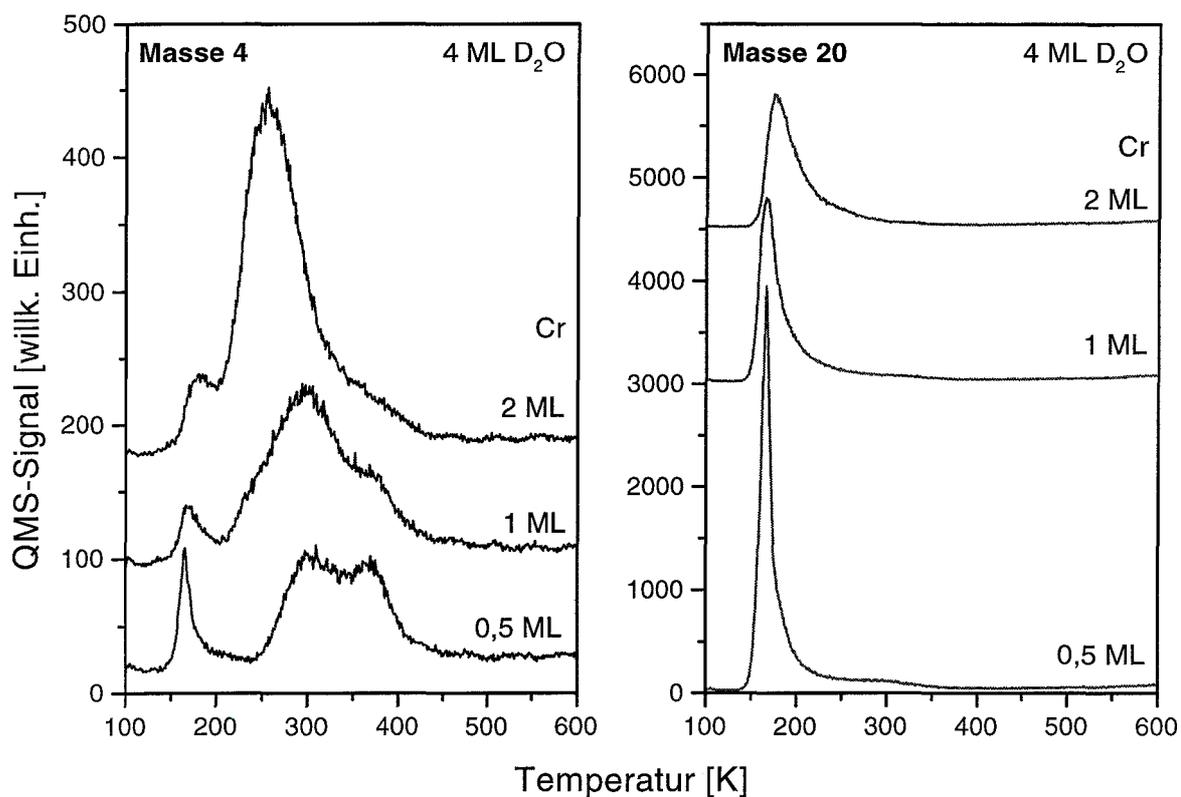
Dieses Verhalten ist damit völlig verschieden zu dem von Kupfer auf Wasser Multilagen (vgl. Kapitel 5.3.1). Dort konnte gezeigt werden, daß Kupfer metallische Cluster in der Wassermatrix bildet. Im Fall von Chrom auf Wasser Multilagen ist jedoch eine Reaktion mit dem Wasser zu beobachten und nicht die Bildung von Cr Clustern in den isolierenden Wasser Multilagen.



**Abbildung 6.10:** Prozentualer Anteil von  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$  und metallischem Cr am jeweiligen Cr  $2p_{3/2}$  Gesamtsignal für  $\theta_{Cr} = 0,5 \text{ ML} - 6 \text{ ML}$  auf  $10 \text{ ML D}_2\text{O}$

## 6.2.2 Verhalten nach Tempern

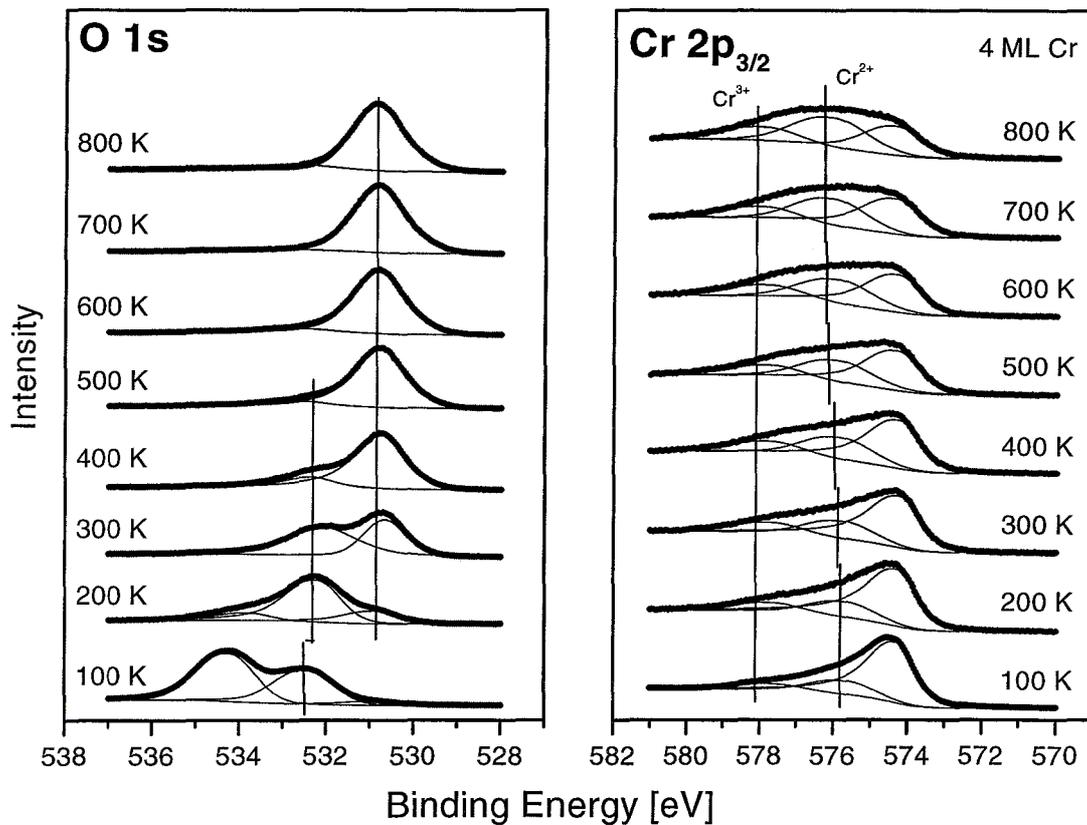
Abb. 6.11 zeigt TPD Spektren für verschiedene Mengen an Cr aufgedampft auf jeweils 4 ML Wasser. Es ist deutlich zu sehen, daß mit zunehmender Cr Bedeckung die Desorption molekularen Wassers im Temperaturbereich bis 250 K abnimmt und dafür die Dissoziation der auf der Oberfläche verbliebenen Wassermoleküle stark anwächst, wie die Wasserstoff TPD Spektren auf der linken Seite der Abb. 6.11 zeigen. Neben einem Desorptionspeak bei ungefähr 360 K, der von der Dissoziation der unmittelbar zum Ni(111) Substrat hin gebundenen Wasser-Bilage herrührt (vgl. Abb. 6.3), tritt ein zusätzlicher Desorptionspeak bei niedrigerer Temperatur auf, der für  $\theta_{Cr} \geq 1 \text{ ML}$  die Wasserstoff TPD Spektren dominiert und für  $\theta_{Cr} = 2 \text{ ML}$  sein Maximum bereits bei 250 K hat. Das Vorhandensein von genügend metallischen Cr Atomen in den Wasser Multilagen fördert also die Dissoziation von Wasser schon bei geringen Temperaturen. Für  $\theta_{Cr} = 0,5 \text{ ML}$  setzt die D<sub>2</sub>-Desorption dagegen erst bei 250 K ein, d. h. erst nachdem der



**Abbildung 6.11:** TPD Spektren für verschiedene Mengen Cr auf 4 ML Wasser. Der Peak bei 160 K in den Wasserstoff TPD Spektren auf der linken Seite ist lediglich das Cracking Pattern von D<sub>2</sub>O im Quadrupol-Massenspektrometer.

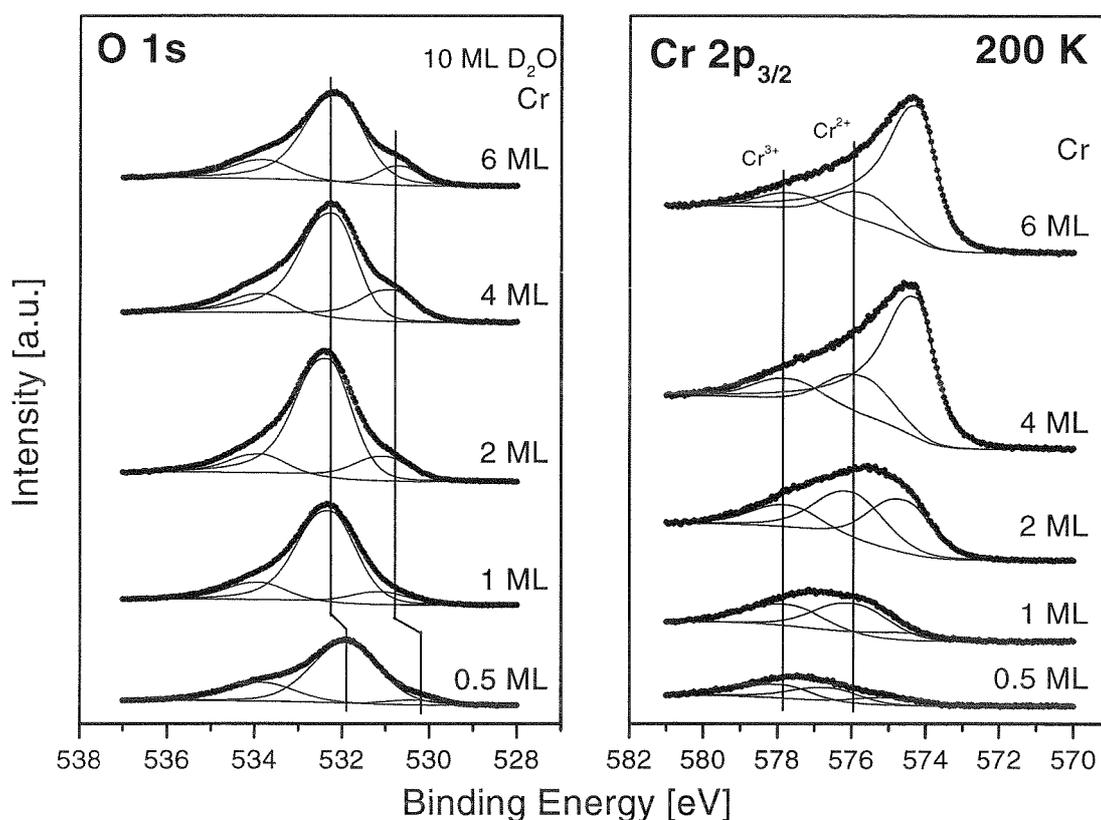
größte Teil des Wassers molekular desorbiert ist, also nur noch Wassermoleküle in der Nähe von Cr Atomen vorhanden sind.

In Abb. 6.12 sind O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren für 4 ML Cr auf 10 ML Wasser, gemessen unmittelbar nach der Präparation und nach Heizschritten von jeweils 100 K bis zu 800 K, dargestellt. Betrachtet man die O 1s XPS Spektren im linken Teil der Abbildung, so fällt auf, wie bereits ähnlich im vorigen Abschnitt beschrieben, daß bereits bei 100 K 40 % der gesamten O 1s Intensität als Hydroxyl bei einer Bindungsenergie von 532,4 eV vorkommt. Da in den TPD Spektren in Abb. 6.11 bei 100 K noch kein D<sub>2</sub> Signal vorhanden ist, ist ein Teil der Wassermoleküle bei dieser Temperatur bereits dissoziiert, aber die Bruchstücke sind noch auf der Oberfläche vorhanden. Bei Tempern nach 200 K verschwindet der Peak des molekularen Wassers im O 1s Spektrum bei 534,2 eV fast vollständig, die Intensität des Hydroxylpeaks nimmt um 24 % zu und 20 % der gesamten O 1s Intensität liegen als Sauerstoff bei 530,9 eV vor. In



**Abbildung 6.12:** Hochaufgelöste O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K nach Deposition von 10 ML D<sub>2</sub>O und 4 ML Cr auf Ni(111) bei 100 K für zunehmende Temperschritte von 100 K bis 800 K.

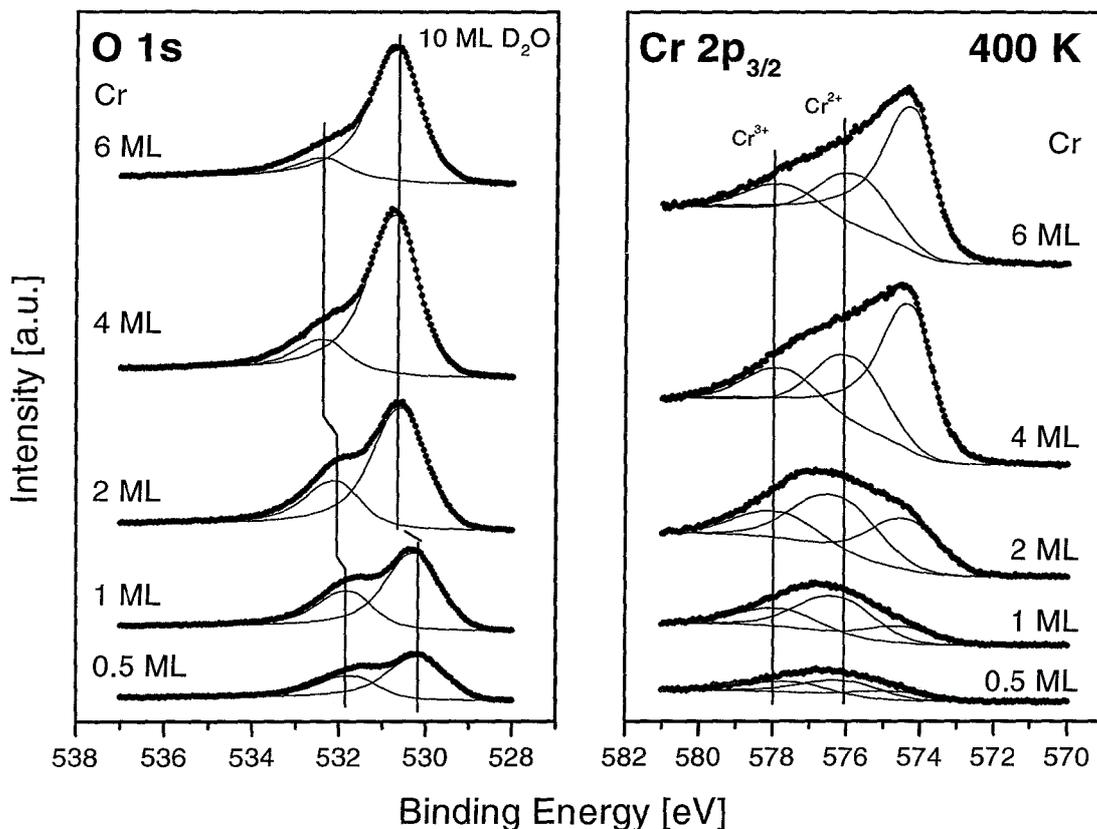
den D<sub>2</sub>O TPD-Spektren ist die Desorption von D<sub>2</sub>O bei Tempere nach 200 K zum größten Teil abgeschlossen, aber es findet erst bei Bedeckungen  $\theta_{Cr} > 1$  ML auf 4 ML Wasser auch eine geringe D<sub>2</sub> Desorption statt. Das bedeutet, D<sub>2</sub>O desorbiert bei Heizen nach 200 K vorwiegend molekular und das am Cr lokalisierte Hydroxyl ist noch weitgehend auf der Oberfläche vorhanden. Das gleichzeitige Auftreten des Sauerstoffpeaks bei 530,9 eV und die zu erkennende leichte Änderung im Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektrum in Abb. 6.12 zeigen die beginnende Oxidation des aufgedampften Chroms an. Bei Tempere nach 300 K verschwindet der Peak des molekularen Wassers im O 1s Spektrum bei 534,2 eV analog zu den TPD Daten vollständig, der Hydroxylpeak verliert an Intensität und der Sauerstoffpeak nimmt entsprechend der im TPD beobachteten D<sub>2</sub> Desorption an Intensität zu. Bei weiterem Heizen ist bei 450 K die Wasserstoffdesorption abgeschlossen, entsprechend im O 1s Spektrum für 500 K kein Hydroxylpeak mehr vorhanden



**Abbildung 6.13:** Hochaufgelöste O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für verschiedene Mengen Cr auf 10 ML Wasser nach Tempern auf 200 K

und nur noch Sauerstoff auf der Oberfläche. Bis 800 K gibt es nur noch leichte Änderungen in den Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektren. Dabei nimmt vor allem Cr<sup>2+</sup> auf Kosten von Cr<sup>0</sup> zu.

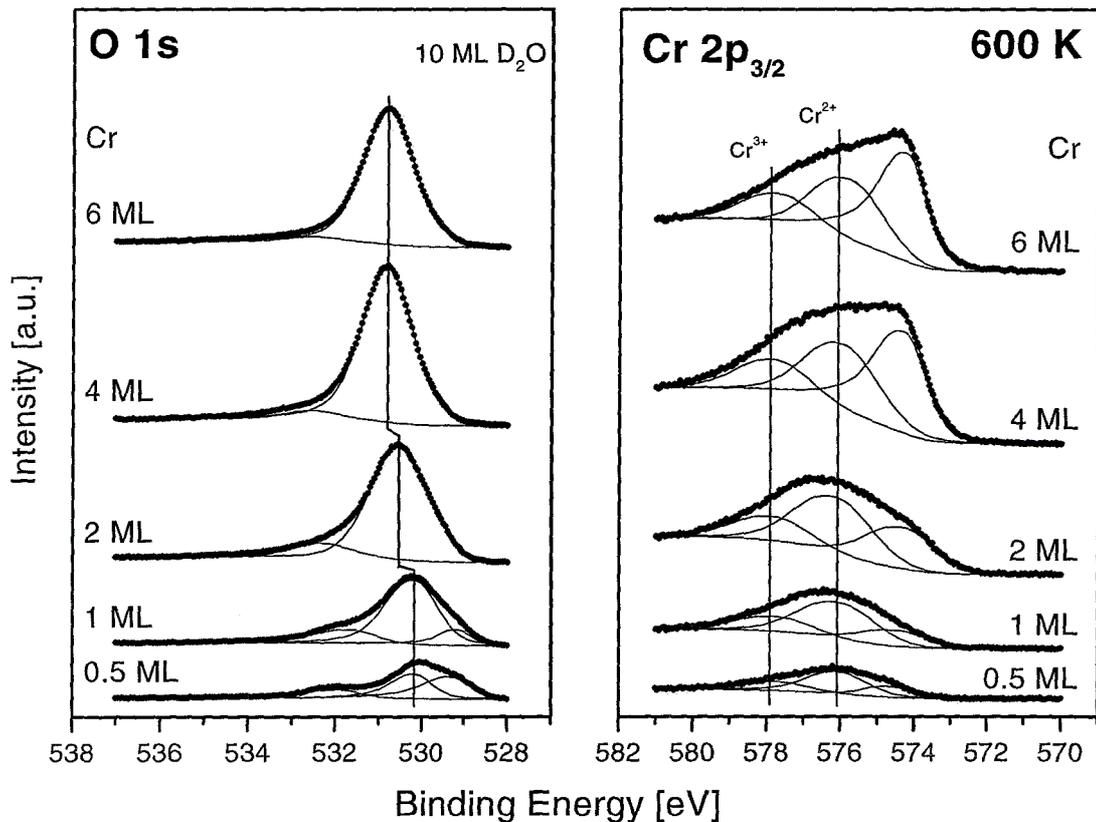
Für alle Schichten wurden XPS Spektren nach Tempern auf 200 K (in den Multilagen Desorptionspeak) sowie fortlaufend in 100 K Schritten bis 600 K gemessen, um die Entwicklung im Detail zu dokumentieren. Die O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektren von verschiedenen Mengen Cr auf 10 ML D<sub>2</sub>O nach Tempern auf 200 K sind in Abb. 6.13 dargestellt. Bei der kleinsten gemessenen Bedeckung von  $\theta_{Cr} = 0,5$  ML liegt das Maximum im Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektrum beim Cr<sup>3+</sup> Zustand von 577,6 eV BE. Im O 1s Spektrum verschwindet der Wasser-Multilagen Peak im Vergleich zu den 100 K Spektren in Abb. 6.8 fast vollständig, und wie bei der Wasser-Bilage tritt neben dem dominierenden Hydroxylpeak bei 532 eV eine Schulter bei ungefähr 530 eV auf, die von atomarem Sauerstoff herrührt. Das heißt, die zuvor bei der Diskussion der unmittelbar nach der Präparation aufgenommenen XPS Spektren geäußerte Vermutung, daß die Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektren



**Abbildung 6.14:** Hochaufgelöste O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für verschiedene Mengen Cr auf 10 ML Wasser nach Tempern auf 400K

durch eine Cr<sup>3+</sup>(OH<sup>-</sup>)<sub>3</sub> Spezies und eine Cr<sup>2+</sup>(OH<sup>-</sup>)<sub>2</sub> hervorgerufen sein könnten, wird hiermit bestätigt. Ein Vergleich der Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektren in Abb. 6.8 unmittelbar nach der Präparation mit denen in Abb. 6.13 nach Tempern auf 200 K zeigt dies für  $\theta_{Cr} \leq 2$  ML deutlich. Bei allen diesen Spektren ist eine deutliche Intensitätszunahme des Cr<sup>3+</sup> Zustandes bei 577,6 eV zu sehen (vgl. auch Abb. 6.10). Insbesondere bei den obersten beiden Spektren in Abb. 6.13 überwiegt dagegen die Hauptlinie des metallischen Chroms bei einer Bindungsenergie von 574,2 eV. Mit zunehmender Chrom Bedeckung nimmt der dem atomaren Sauerstoff entsprechende Peak im Verhältnis zum Hydroxylpeak zu, da die Anwesenheit von Chrom die Dissoziation der D<sub>2</sub>O Moleküle fördert, wie auch aus den TPD Daten hervorgeht.

Nach Tempern auf 400 K fällt auf, daß in den O 1s Spektren nun die Spezies des atomaren Sauerstoffs den Hydroxyl Peak für alle Cr Bedeckungen überwiegt und kein molekulares Wasser mehr auf der Oberfläche vorhanden ist (s. Abb. 6.14). Für den Cr 2p<sub>3/2</sub> Bereich sind die

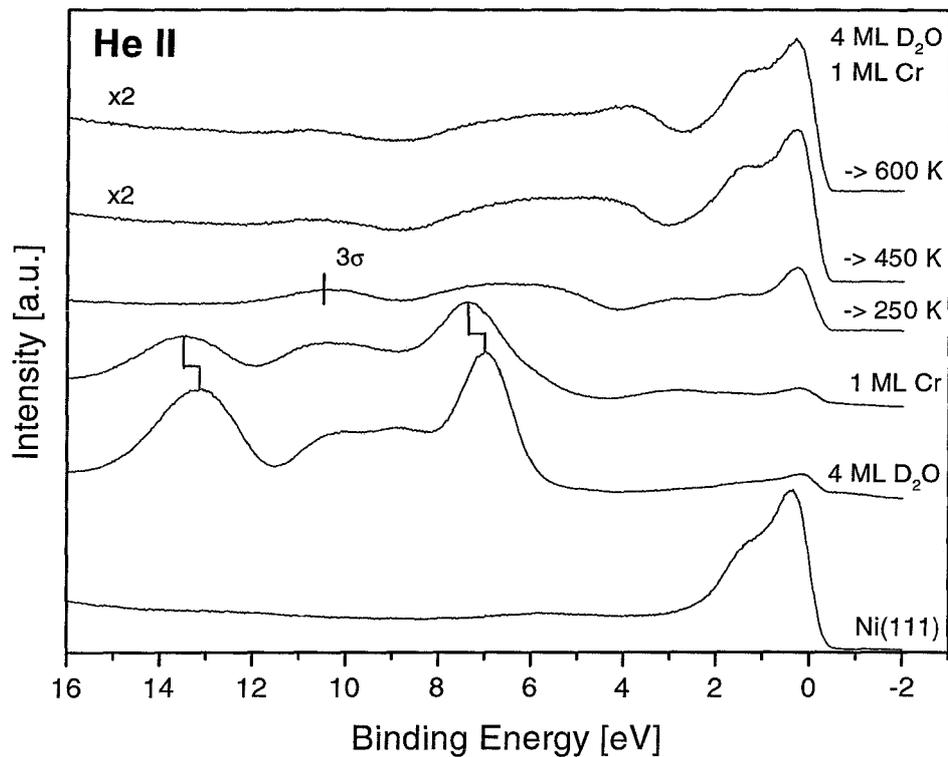


**Abbildung 6.15:** Hochaufgelöste O 1s und Cr 2p<sub>3/2</sub> XPS Spektren gemessen bei 90 K für verschiedene Mengen Cr auf 10 ML Wasser nach Tempern auf 600K

Veränderungen im Vergleich zu den nach 200 K getemperten Schichten für  $\theta_{Cr} = 2$  ML und  $\theta_{Cr} = 4$  ML am größten. Das noch stärker anwachsende Signal im Bindungsenergie Bereich von 578 eV ist mit der Zunahme des dem atomaren Sauerstoff entsprechenden Peaks im O 1s Signal verknüpft und deutet mit großer Sicherheit auf die Bildung von Chromoxid hin [128, 137].

Bei weiterem Heizen nach 600 K schreitet die Oxidation fort, wie besonders in den Cr 2p<sub>3/2</sub> Spektren für  $\theta_{Cr} = 4$  ML und  $\theta_{Cr} = 6$  ML zu sehen ist (s. Abb. 6.15). Gleichzeitig bleibt in den O 1s Spektren für  $\theta_{Cr} \geq 1$  ML nur der Peak des atomaren Sauerstoffs übrig.

Die Wasser Peaks 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub> und 1b<sub>2</sub> im He II UPS Spektrum für 1 ML Cr aufgedampft auf 4 ML D<sub>2</sub>O in Abb. 6.16 zeigen die gleiche Bindungsenergie Verschiebung beim Aufdampfen des Metalls wie das entsprechende XPS Spektrum in Abb. 6.9 in Bezug auf die reinen Wasser-Multilagen. Zusätzlich ist bis zum Tempern nach 250 K bei einer Bindungsenergie von 3 eV das



**Abbildung 6.16:** He II UPS Spektren gemessen bei 90 K und normaler Emission für 1 ML Cr auf 4 ML Wasser nach Tempern

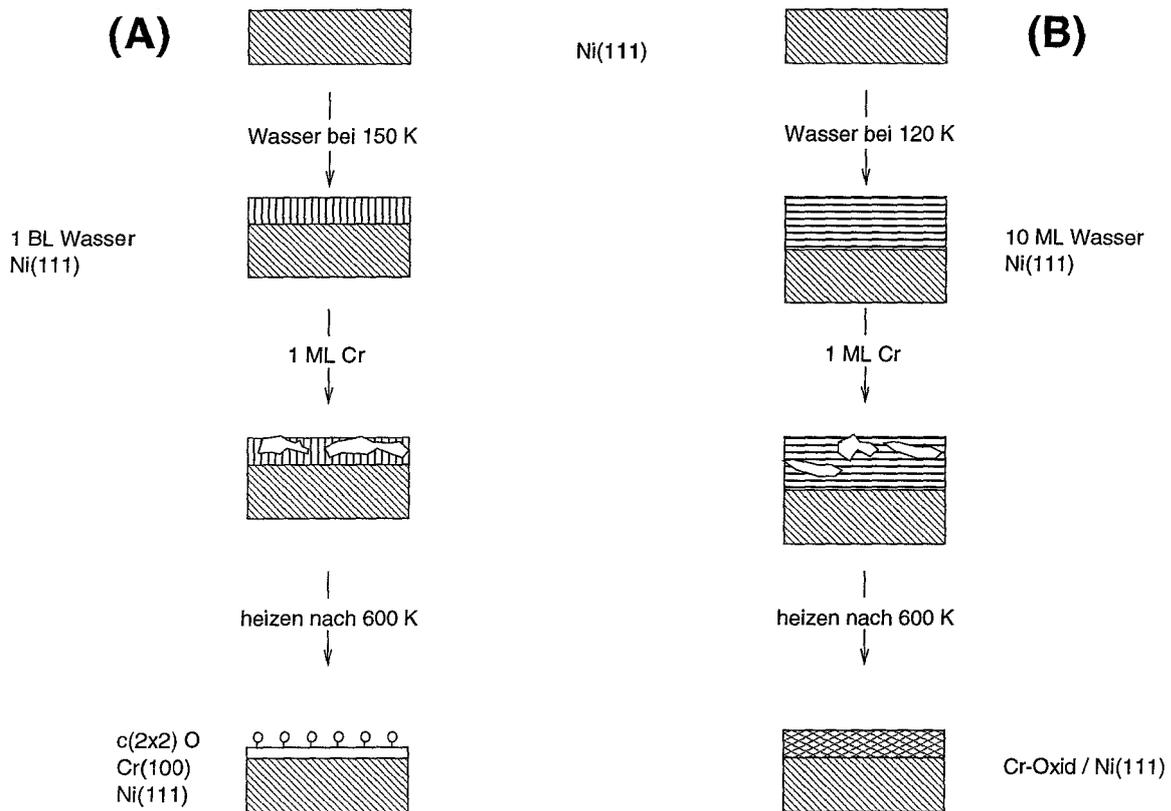
besetzte d-Band des Cr<sup>3+</sup> zu erkennen. [138, 139]. Da Cr<sup>3+</sup> ein 3d<sup>3</sup> System darstellt erwartet man eine einzelne schmale 3d Komponente im Valenzbandspektrum von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. G. K. Wertheim et al. konnte dies bereits 1973 anhand vergleichender XPS Messungen für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zeigen, da in K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> das Chrom keine d Elektronen besitzt und sich so das 3d-Band von Cr<sup>3+</sup> in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> identifizieren lässt [138]. Nach Tempern auf 250 K ist weiterhin der 3σ Zustand des beim Tempern entstandenen Hydroxyls bei einer Bindungsenergie von 10,4 eV deutlich zu erkennen. Zwischen 4 eV und 8 eV Bindungsenergie entsteht eine breite Struktur, die von Sauerstoff 2p Zuständen gebildet wird, wie detaillierte Untersuchungen zur Bandstruktur dünner Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Filme auf Cr(110) von C. Xu et al. zeigen [126, 137]. Nach Tempern auf 450 K ändert sich das Valenzbandspektrum noch einmal. Der bei niedrigeren Temperaturen besetzte 3d Zustand des Cr<sup>3+</sup> bei 3 eV Bindungsenergie verliert an Intensität gegenüber einem Zustand bei 4 eV und dem wieder intensiveren Ni 3d Band bei 1,5 eV. Möglicherweise hängt die Zunahme der Intensität bei 4 eV mit der für 1 ML Cr auf 4 ML D<sub>2</sub>O erst bei 450 K abgeschlos-

senen Wasserstoffdesorption zusammen, so daß ein vom Sauerstoff  $2p$  induzierter Zustand bei 3,9 eV BE verstärkt auftritt. Die deswegen verminderte Dämpfung könnte auch eine mögliche Erklärung für die verstärkte Emission aus dem Ni  $3d$ -Band sein. Möglicherweise schiebt der  $3d$  Zustand des  $\text{Cr}^{3+}$  nach Tempern auf 450 K soweit zu höheren Bindungsenergien, daß er nicht mehr von anderen Zuständen getrennt werden kann, da im Cr  $2p_{3/2}$  XPS Signal für 1 ML Cr auf 4 ML  $\text{D}_2\text{O}$  nach Tempern auf 450 K der  $\text{Cr}^{3+}$  Anteil noch deutlich vorhanden ist.

Bei weiterem Heizen nach 600 K treten analog zum Cr  $2p_{3/2}$  XPS Spektrum keine gravierenden Änderungen mehr im Valenzbandspektrum auf. Lediglich der Zustand bei 4,0 eV tritt im Vergleich zum 450 K Spektrum deutlicher hervor.

### 6.2.3 Zusammenfassung

Das Wachstum von Chrom auf der mit einer Wasser-Bilage bzw. Multilagen vorbelegten Ni(111) Oberfläche wurde mittels XPS, UPS und TPD untersucht. Unabhängig von der Wasser-Vorbelegung dissoziiert Chrom dabei bereits beim Aufdampfen bei 100 K Wassermoleküle. Bei einer Vorbelegung des Substrats mit einer Bilage Wasser bildet sich für eine Bedeckung  $\theta_{\text{Cr}} = 1$  ML nach Tempern auf 450 K eine hochgeordnete Struktur aus. Die beobachtete Überstruktur ist der um 4 % komprimierten (100) Oberfläche von Chrom sehr ähnlich auf der sich 0,5 ML Sauerstoff in einer  $c(2 \times 2)$  Struktur befinden. Für eine Vorbelegung des Substrats mit 10 Multilagen Wasser, d.h. einem großen Überschuß an Sauerstoff auf der Oberfläche, bildet sich nach Tempern auf 600 K ein Chromoxidfilm. Allerdings entspricht die Stöchiometrie nicht  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , da neben  $\text{Cr}^{3+}$  vor allem  $\text{Cr}^{2+}$  auftritt. Diese beiden Fälle sind in Abb. 6.17 skizziert.



**Abbildung 6.17:** Übersicht der durchgeführten Experimente: (A) Aufdampfen von 1 ML Cr auf eine Bilage Wasser, (B) Aufdampfen von 1 ML Cr auf eine große Anzahl an Wasser Multilagen

## Wie geht es weiter? – Fazit und Ausblick

---

In den vorangegangenen Kapiteln wurde für vier Systeme das Wachstum dünner Metallfilme auf Schichten kleiner Moleküle untersucht. Dazu wurde vor allem die hochaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung verwendet. Jedes Kapitel behandelt ein System aus einem der beiden verwendeten Metalle Chrom bzw. Kupfer und einem Adsorbatmolekül: Benzol oder Wasser.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse für die beiden unterschiedlichen Metalle auf dem gleichen Adsorbatmolekül lassen sich Erkenntnisse über die Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Adsorbatmolekül ableiten. So reagiert Kupfer nicht mit Benzol und verhindert bei genügend großer Bedeckung  $\theta_{Cu} \geq 2$  ML lediglich durch Bildung eines zusammenhängenden Films die Desorption von intakten Benzolmolekülen selbst bei Tempern nach 600 K. Chrom dagegen bildet für kleine Bedeckungen  $\theta_{Cr} \leq 0,5$  ML bei tiefen Temperaturen einen metallorganischen Komplex mit Benzol, höchstwahrscheinlich Bis(Benzol)Chrom und für größere Bedeckungen zusammenhängende Cr Filme, die im Gegensatz zu Kupfer an ihrer Grenzfläche Benzol dissoziieren, aber ebenso wie im Fall von Kupfer Benzolmoleküle auf der Oberfläche einschließen, so daß sie selbst bei Tempern nach 600 K noch intakt bleiben. Beide Metalle verdrängen zudem aufgrund Ihrer thermischen Energie beim Aufdampfen Benzol von der Oberfläche.

Beim Aufdampfen von Kupfer auf die mit 1 BL Wasser vorbelegte Ni(111) Oberfläche bildet sich vergleichsweise wenig Hydroxyl (9 % für 1 ML Cu bezogen auf die Wasser Linie). Im Fall

von 1 ML Chrom auf 1 BL Wasser beträgt das Verhältnis dagegen 0,97. Das heißt, die aufgedampften Cr Atome sind selbst bei 100 K viel reaktiver gegenüber Wasser als Kupfer bei hohen Temperaturen. Zudem desorbiert das meiste Wasser für 1 ML Cu auf 1 BL Wasser beim Tempern molekular und nur ein kleiner Teil verbleibt als atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche. Anders dagegen für 1 ML Cr auf 1 BL Wasser. Hier verbleibt der Sauerstoff überwiegend auf der Oberfläche und bildet zusammen mit der 1 ML Cr beim Tempern eine hochgeordnete Struktur aus. Wird Kupfer auf eine mit einer dicken Wasserschicht vorbelegte Oberfläche aufgedampft, so bildet es für  $\theta_{Cu} < 1$  ML bei 100 K Cluster in den Wasser Multilagen, die bei zunehmender Bedeckung nur in der Größe zunehmen aber deren Anzahl konstant bleibt. Die aufgedampften Cr Atome oxidieren dagegen mit Wassermolekülen bei 100 K und zeigen erst für  $\theta_{Cr} \geq 1$  ML auch metallischen Charakter. Beim Tempern desorbiert Wasser in Anwesenheit von Kupfer weitgehend von der Oberfläche und nur ein geringer Teil bleibt als atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche zurück. Chrom dagegen bindet bei Tempern große Teile des Sauerstoffs als Oxid auf der Oberfläche.

Insgesamt bildet die hohe thermische Energie mit der die Metallatome auf der Oberfläche ankommen ein Problem für dünne Adsorbatschichten, da dies zur Desorption eines nicht unwesentlichen Teils der Adsorbatschicht führt.

Die Fülle der vielen und interessanten beobachteten Phänomene gibt natürlich Anreiz zum Weitermachen und noch detaillierteren Untersuchungen. So mag es zum Beispiel aufschlußreich sein, die submonolagen Bedeckungen von Kupfer auf Benzol oder Wasser mittels STM auf ihre lokale Ordnung hin zu untersuchen oder einen weiteren Hinweis auf eine beginnende Legierungsbildung zu erhalten. Ebenso mit dem STM ließe sich möglicherweise auch die hochgeordnete Struktur aus 1 ML Cr auf 1 BL Wasser untersuchen. Aber auch die Untersuchung mittels ARUPS ist sicherlich für die Struktur aus 1 ML Cr auf 1 BL Wasser erkenntnisreich.

# Literaturverzeichnis

---

- [1] T. STRUNSKUS, M. KIENE, R. WILLECKE, A. THRAN, C. V. BECHTOLSHEIM UND F. FAUPEL, *Materials and Corrosion* **49**, 180 (1998).
- [2] F. FAUPEL, R. WILLECKE UND A. THRAN, *Materials Science & Engineering R: Reports* **22**, 1 (1998).
- [3] F. FAUPEL, R. WILLECKE, A. THRAN, M. KIENE, C. V. BECHTOLSHEIM UND T. STRUNSKUS, *Defect and Diffusion Forum* **143-147**, 887 (1997).
- [4] C. A. KOVAC, J. L. JORDAN-SWEET, M. J. GOLDBERG, J. G. CLABES, A. VIEHBECK UND R. A. POLLAK, *IBM J. Res. Develop.* **32**, 603 (1988)
- [5] M. J. GOLDBERG, J. G. CLABES UND C. A. KOVAC, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 603 (1988).
- [6] A. J. PERTSIN UND Y. M. PASHUNIN, *App. Surf. Sci.* **47**, 115 (1991).
- [7] C. MASSARO, Q. T. LE UND J. J. PIREAUX, *Surf. Int. Anal.* **21**, 425 (1994).
- [8] S. G. ANDERSON, J. LEU, B. D. SILVERMAN UND P. S. HO, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 368 (1993).
- [9] J. M. BURKSTRAND, *J. Appl. Phys.* **52**, 4795 (1982).
- [10] J. L. JORDAN, C. A. KOVAC, J. F. MORAR UND R. A. POLLAK, *Phys. Rev. B* **36**, 1369 (1987).
- [11] G. C. HERDT, D. R. JUNG UND A. W. CZANDERNA, *Prog. Surf. Sci.* **50**, 103 (1995).

- [12] D. R. JUNG UND A. W. CZANDERNA, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1337 (1995).
- [13] D. R. JUNG, A. W. CZANDERNA UND G. C. HERDT, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1779 (1996).
- [14] G. C. HERDT, D. E. KING UND A. W. CZANDERNA, *Z. Phys. Chem.* **202**, 163 (1997).
- [15] J. W. F. EGELHOFF UND D. A. STEIGERWALD, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2167 (1988).
- [16] H. WOLTER, M. SCHMIDT, M. NOHLEN UND K. WANDELT, In R. J. MacDonald, E. C. Taglauer und K. Wandelt, Herausgeber, *Surface science. Principles and current applications*, Springer, Berlin (1996).
- [17] M. BREEMAN, G. T. BARKEMA, M. H. LANGELAAR UND D. O. BOERMA, *Thin Solid Films* **272**, 195 (1996).
- [18] J. EMSLEY, *The Elements*. Oxford (1991).
- [19] N. W. ASHCROFT UND N. D. MERMIN, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston (1982).
- [20] K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S. E. KARLSSON, I. LINDGREN UND B. LINDBERG, *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almqvist und Wixell, Uppsala (1967).
- [21] K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P. F. HEDEN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L. O. WERME, R. MANNE UND Y. BAER, *ESCA, Applied to Free Molecules*. North-Holland, Amsterdam (1971).
- [22] M. P. SEAH UND W. A. DENCH, *Surf. Int. Anal.* **1**, 2 (1979).
- [23] C. J. POWELL, *Surf. Sci.* **299/300**, 34 (1994).
- [24] W. H. GRIES, *Surf. Int. Anal.* **24**, 38 (1996).
- [25] N. D. LANG, *Solid State Phys.* **28**, 225 (1973).
- [26] J. W. F. EGELHOFF, *Surf. Sci. Rep.* **6**, 253 (1987).

- [27] T. A. CARLSON, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. Plenum Press, New York (1975).
- [28] E. UMBACH, *Mechanismen und Anwendungen der Photoemission an Adsorbaten*. Dissertation, Technische Universität München (1980).
- [29] E. UMBACH, *Surf. Sci.* **117**, 482 (1982).
- [30] O. GUNNARSON UND K. SCHÖNHAMMER, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1608 (1978).
- [31] O. GUNNARSON UND K. SCHÖNHAMMER, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 195 (1979).
- [32] S. HÜFNER UND G. K. WERTHEIM, *Phys. Lett.* **51 A**, 299 (1975).
- [33] S. HÜFNER UND G. K. WERTHEIM, *Phys. Lett.* **51 A**, 301 (1975).
- [34] C.-O. ALMBLADH UND L. HEDIN, In E. E. Koch, Herausgeber, " *Handbook on Synchrotron Radiation* ", Band 1, North-Holland, Amsterdam (1983).
- [35] G. D. MAHAN, *Phys. Rev.* **163**, 612 (1967).
- [36] G. D. MAHAN, *Phys. Rev.* **B 11**, 4814 (1975).
- [37] P. NOZIÈRES UND C. T. D. DOMINICIS, *Phys. Rev.* **178**, 1097 (1969).
- [38] S. DONIACH UND M. ŠUNJIĆ, *J. Phys.* **C 3**, 285 (1970).
- [39] P. H. CITRIN, *Phys. Rev.* **B 8**, 5545 (1973).
- [40] S. HÜFNER, G. K. WERTHEIM, D. N. E. BUCHANAN UND K. W. WEST, *Phys. Rev. Lett* **46**, 420 (1974).
- [41] G. K. WERTHEIM UND L. R. WALKER, *J. Phys.* **F 6**, 2297 (1976).
- [42] P. H. CITRIN, G. K. WERTHEIM UND Y. BAER, *Phys. Rev.* **B 16**, 4256 (1977).
- [43] J. W. GADZUK UND M. ŠUNJIĆ, *Phys. Rev.* **B 12**, 524 (1975).
- [44] N. MÅRTENSSON, *Core Level Photoelectron Spectroscopy*, 23. IFF-Ferienkurs (1992).
- [45] D. W. TURNER, C. BAKER, A. D. BAKER UND C. R. BRUNDLE, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley-Interscience, London (1970).

- [46] D. E. EASTMAN UND J. K. CASHION, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1520 (1971).
- [47] E. W. PLUMMER UND W. EBERHARDT, *Adv. Chem. Phys.* **49**, 533 (1982).
- [48] K. SCHÖNHAMMER, *Theory of UPS. Europhysics School on Chemisorption and Surface Reactions* (1992).
- [49] J. B. TAYLOR UND I. LANGMUIR, *Phys. Rev.* **44**, 423 (1933).
- [50] J. B. TAYLOR UND I. LANGMUIR, *Phys. Rev.* **51**, 753 (1937).
- [51] A. M. DE JONG UND J. W. NIEMANDTSVERDRIET, *Surf. Sci.* **233**, 355 (1990).
- [52] P. A. REDHEAD, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
- [53] H. SCHLICHTING, *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsorptions-, Desorptions-kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edelgasschichten auf Ru(001)*. Dissertation, Technische Universität München (1990).
- [54] M. HENZLER UND W. GÖPEL, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart (1991).
- [55] N. P. BALTZER, P. A. BRÜLWILER, J.-O. FORSELL, A. NILSSON, A. STENBORG UND B. WANNBERG, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **70**, 117 (1994).
- [56] L. H. GMBH, Katalog HV 200 (1987).
- [57] U. GELIUS, B. WANNBERG, P. BALTZER, H. FELLNER-FELDEGG, G. CARLSSON, C.-G. JOHANSSON, J. LARSSON, P. MÜNGER UND G. VEGERFORS, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **52**, 747 (1990).
- [58] Scienta Instruments AB, Firmenpublikation (1994).
- [59] P. ZEBISCH, *Die Adsorption schwach und stark gebundener zyklischer Kohlenwasserstoffe auf Ni(111) und deren Beeinflussung durch Koadsorbate*. Diplomarbeit, Technische Universität München (1990).
- [60] P. FEULNER UND D. MENZEL, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 662 (1980).

- [61] J. SCHULER, *Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie am System CO/Ni(111)*. Diplomarbeit, Universität Würzburg (1996).
- [62] M. MAYAN, *Der Einfluß von Wasser auf das Wachstum von Cu auf Ni(111)*. Diplomarbeit, Universität Würzburg (1997).
- [63] M. WEINELT, *Bandstruktur und elektronische Eigenschaften von ausgewählten Adsorbatsystemen*. Dissertation, Technische Universität München (1994).
- [64] K. EBERLE, Mündliche Mitteilung (1995).
- [65] M. LUKACS, Mündliche Mitteilung (1998).
- [66] M. J. BREITSCHAFTER, E. UMBACH UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **109**, 493 (1981).
- [67] D. GUNDLACH, *SPEKTRUM Version 1.0*. Universität Hannover (1992), Dokumentation TPD-Meßprogramm.
- [68] P. MÜNGER, *WinESCA Version 1.01*. Gammadata-Scienta AB, Uppsala (1997), Dokumentation WinESCA-Meßprogramm.
- [69] P. M. A. SHERWOOD, *Data Analysis in XPS and AES*. 2nd edn., John Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [70] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY UND W. T. VETTERLING, *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- [71] W. HUBER, *Elektronenspektroskopische Untersuchung von zyklischen Kohlenwasserstoffen auf Nickeloberflächen mit Synchrotronstrahlung*. Dissertation, Technische Universität München (1991).
- [72] T. BORNEMANN, *Winkelaufgelöste Photoemissionsuntersuchungen an dreiatomigen Adsorbaten auf reinen oder vorbelegten Ni(111) Oberflächen*. Dissertation, Technische Universität München (1991).
- [73] H. A. ENGELHARDT, W. BÄCK, D. MENZEL UND H. LIEBL, *Rev. Sci. Instr.* **52**, 835 (1981).
- [74] H. A. ENGELHARDT, A. ZARTNER UND D. MENZEL, *Rev. Sci. Instr.* **52**, 1161 (1981).

- [75] J. C. BERTOLINI, G. DALMAI-IMELIK UND J. ROUSSEAU, *Surf. Sci.* **67**, 478 (1977).
- [76] S. LEHWALD, H. IBACH UND J. E. DEMUTH, *Surf. Sci.* **78**, 577 (1978).
- [77] J. E. DEMUTH UND D. E. EASTMAN, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1123 (1974).
- [78] J. E. DEMUTH UND D. E. EASTMAN, *Phys. Rev.* **B 13**, 1523 (1976).
- [79] D. R. LLOYD, C. M. QUINN UND N. V. RICHARDSON, *Solid State Commun.* **23**, 637 (1977).
- [80] A. K. MYERS, G. R. SCHORFS UND J. B. BENZIGER, *J. Phys. Chem.* **91**, 2230 (1987).
- [81] C. M. FRIEND UND E. L. MUETTERTIES, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 773 (1981).
- [82] W. HUBER, H.-P. STEINRÜCK, T. PACHE UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **217**, 103 (1989).
- [83] W. HUBER, P. ZEBISCH, T. BORNEMANN UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **258**, 16 (1991).
- [84] H.-P. STEINRÜCK, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6465 (1996).
- [85] O. SCHAFF, V. FERNANDEZ, P. HOFMANN, K.-M. SCHINDLER, A. THEOBALD, V. FRITZSCHE, A. M. BRADSHAW, R. DAVIS UND D. P. WOODRUFF, *Surf. Sci.* **348**, 89 (1996).
- [86] G. HELD, M. P. BESSENT, S. TITMUSS UND D. A. KING, *J. Chem. Phys.* **105**, 11305 (1996).
- [87] J. L. GLAND UND G. A. SOMORJAI, *Surf. Sci.* **38**, 157 (1973).
- [88] D. R. HUNTLEY, S. L. JORDAN UND F. A. GRIMM, *J. Chem. Phys.* **96**, 1409 (1992).
- [89] P. JAKOB UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **220**, 70 (1989).
- [90] P. JAKOB UND D. MENZEL, *J. Chem. Phys.* **105**, 3838 (1996).
- [91] H.-P. STEINRÜCK, W. HUBER, T. PACHE UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **218**, 293 (1989).
- [92] S. TANUMA, C. J. POWELL UND D. R. PENN, *Surf. Int. Anal.* **17**, 911 (1991).

- [93] G. HELD, W. SKLAREK, M. MAYAN UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **402-404**, 322 (1998).
- [94] R. GOMER UND L. SWANSON, *J. Chem. Phys.* **38**, 1613 (1963).
- [95] M. XI, M. X. YANG, S. K. JO, B. E. BENT UND P. STEVENS, *J. Chem. Phys.* **101**, 9122 (1994).
- [96] T. J. RAEKER UND A. E. DEPRISTO, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2396 (1992).
- [97] P. R. WEBBER, C. E. ROJAS UND P. J. DOBSON, *Surf. Sci.* **105**, 20 (1980).
- [98] H. KOSCHEL, G. HELD, P. TRISCHBERGER, W. WIDDRA UND H.-P. STEINRÜCK (in Vorbereitung).
- [99] P. L. TIMMS, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* Seite 1033 (1969).
- [100] P. L. TIMMS, *J. Chem. Edu.* **49**, 782 (1972).
- [101] W. SKLAREK, G. HELD, C. AMMON UND H.-P. STEINRÜCK (in Vorbereitung).
- [102] P. M. BLASS, S. AKHTER, C. M. SEYMOUR, J. J. LAGOWSKI UND J. M. WHITE, *Surf. Sci.* **217**, 85 (1989).
- [103] G. HELD, J. SCHULER, W. SKLAREK UND H.-P. STEINRÜCK, *Surf. Sci.* **398**, 154 (1998).
- [104] W. SKLAREK, G. HELD UND H.-P. STEINRÜCK (in Vorbereitung).
- [105] S. HÜFNER UND G. K. WERTHEIM, *Phys. Rev.* **B 11**, 5197 (1975).
- [106] S. HÜFNER, *Photoelectron Spectroscopy*, Band 82 von *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer, Berlin (1996).
- [107] M. NEUMANN, J. U. MACK, E. BERTEL UND F. P. NETZER, *Surf. Sci.* **155**, 629 (1985).
- [108] E. BERTEL, G. ROSINA UND F. P. NETZER, *Surf. Sci.* **172**, L515 (1986).
- [109] P. A. HEIMANN, P. JAKOB, T. PACHE, H.-P. STEINRÜCK UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **210**, 282 (1989).

- [110] M. F. GUEST, I. H. HILLIER, B. R. HIGGINSON UND D. R. LLOYD, *Mol. Phys.* **29**, 113 (1975).
- [111] T. PACHE, H.-P. STEINRÜCK, W. HUBER UND D. MENZEL, *Surf. Sci.* **224**, 195 (1989).
- [112] W. KUCH, *Adsorption von Wasser auf reinen und vorbelegten Nickel (111)-Oberflächen*. Dissertation, Universität Stuttgart (1993).
- [113] R. H. STULEN UND P. A. THIEL, *Surf. Sci.* **157**, 99 (1985).
- [114] P. A. THIEL UND T. E. MADEY, *Surf. Sci. Rep.* **7**, 211 (1987).
- [115] M. SCHULZE, R. REISSNER, K. BOLWIN UND W. KUCH, *Fresenius J. Anal. Chem.* **353**, 661 (1995).
- [116] K. CHRISTMANN, R. J. BEHM, G. ERTL, M. A. V. HOVE UND W. H. WEINBERG, *J. Chem. Phys.* **70**, 4168 (1979).
- [117] T. E. MADEY UND F. P. NETZER, *Surf. Sci.* **117**, 549 (1982).
- [118] W. KUCH, M. SCHULZE, W. SCHNURNBERGER UND K. BOLWIN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 356 (1993).
- [119] C. NÖBL, C. BENNDORF UND T. E. MADEY, *Surf. Sci.* **157**, 29 (1985).
- [120] B. W. CALLEN, K. GRIFFITHS, U. MEMMERT, D. A. HARRINGTON, S. J. BUSHBY UND P. R. NORTON, *Surf. Sci.* **230**, 159 (1990).
- [121] G. PIRUG, O. KNAUFF UND H. P. BONZEL, *Surf. Sci.* **321**, 58 (1994).
- [122] A. SPITZER UND H. LÜTH, *Surf. Sci.* **120**, 376 (1982).
- [123] G. K. WERTHEIM UND S. B. DICENZO, *Phys. Rev. B* **37**, 844 (1988).
- [124] G. K. WERTHEIM, *Z. Phys.* **D 12**, 319 (1989).
- [125] J. C. FUGGLE, L. M. WATSON UND D. J. FABIAN, *Surf. Sci.* **49**, 61 (1975).
- [126] C. XU, M. HASSEL, H. KUHLNBECK UND H.-J. FREUND, *Surf. Sci.* **258**, 23 (1991).
- [127] A. M. VENEZIA, C. M. LOXTON UND J. A. HORTON, *Surf. Sci.* **225**, 195 (1990).

- [128] A. MAETAKI UND K. KISHI, *Surf. Sci.* **411**, 35 (1998).
- [129] C. R. BRUNDLE UND J. Q. BROUGHTON, In D. A. King und D. P. Woodruff, Herausgeber, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. 3A*, Elsevier, Amsterdam (1990).
- [130] D. CAPPUS, C. XU, D. EHRLICH, B. DILLMAN, C. A. V. JR., K. A. SHAMERY, H. KUHNENBECK UND H.-J. FREUND, *Chem. Phys.* **177**, 533 (1993).
- [131] D. CAPPUS, M. HASSEL, E. NEUHAUS, M. HEBER, F. ROHR UND H.-J. FREUND, *Surf. Sci.* **337**, 268 (1995).
- [132] A. G. BACA, L. E. KLEBANOFF, M. A. SCHULZ, E. PAPAARAZZO UND D. A. SHIRLEY, *Surf. Sci.* **171**, 255 (1986).
- [133] G. GEWINNER, J. C. PERUCHETTI UND A. JAEGLE, *Surf. Sci.* **122**, 383 (1982).
- [134] P. MICHEL UND C. JARDIN, *Surf. Sci.* **36**, 478 (1973).
- [135] D. SCHMEISSER, F. J. HIMPEL, G. HOLLINGER UND B. REIHL, *Phys. Rev. B* **27**, 3279 (1983).
- [136] W. RANKE, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **61**, 231 (1993).
- [137] C. XU, B. DILLMANN, H. KUHNENBECK UND H.-J. FREUND, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3551 (1991).
- [138] G. K. WERTHEIM, H. J. GUGGENHEIM UND S. HÜFNER, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1050 (1973).
- [139] D. E. EASTMAN UND J. L. FREEOUF, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 395 (1975).



# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name : Sklarek  
Vornamen : Werner Martin  
Geburtsdatum : 11.11.1969  
Geburtsort : Wolfsburg  
Familienstand : ledig

## Schulbildung:

1976-1980 : Grundschule Alt-Wolfsburg, Wolfsburg  
1980-1982 : Orientierungsstufe Kreuzheide, Wolfsburg  
1982-1989 : Gymnasium Kreuzheide, Wolfsburg  
Mai 1989 : Abitur

## Wehrdienst:

Juni 1989- : 4. Marinewaffenschule in Eckernförde  
Juli 1989

## Studium:

1989-1994 : Physikstudium an der Universität Hannover  
1993-1994 : Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover. Thema: *Strukturbestimmung durch LEED-IV-Analyse am System S/Ru(0001) ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1°-4S*

## Promotion:

1995-1998 : Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II der Universität Würzburg



# Ehrenwörtliche Erklärung

gemäß §6 Abs. 1 Satz 2 Ziff. 3 und 7  
der Promotionsordnung der  
Fakultät für Physik und Astronomie  
der Universität Würzburg

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation selbständig und ohne Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt.

Am 28.11.1994 wurde mir von der Universität Hannover der Titel „Diplom-Physiker“ verliehen. Weitere akademische Grade habe ich weder erworben noch versucht zu erwerben.

Würzburg, den 02.12.1998

Werner Sklarek



# Danksagung

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

- Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück für die Möglichkeit, am Aufbau des neuen Instruments und einer neuen Arbeitsgruppe mitzuarbeiten. Besonders für die intensive Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen möchte ich mich hier bedanken.
- Herrn Prof. Dr. E. Umbach für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens meiner Arbeit.
- Herrn Priv. Doz. Dr. G. Reents für die spontane Übernahme der Rolle des Zweitprüfers meiner Promotion.
- Dr. Georg Held für die vielen, kleinen Diskussionen und häufig wichtigen Denkanstöße.
- Herbert Koschel für die unersetzbare Hilfe bei den Messungen in Berlin.
- Christian Ammon für die vielen heiteren Telefonate, die unzähligen kopierten Paper und das Korrekturlesen meiner Arbeit.
- Allen Angehörigen des Lehrstuhls EP II für die gute Arbeitsatmosphäre.
- Joachim Schuler für die gute Zusammenarbeit während seiner Diplomarbeit. Ebenso Michael Mayan, der in seiner Diplomarbeit einen Teil der vorgestellten Messungen durchgeführt hat.
- Christian Buchberger für die vielen langen Nächte und kurzen Fragen.
- Den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten ohne deren Geschick vieles nicht zu realisieren gewesen wäre. Insbesondere Markus Braun für die Unterstützung beim Aufbau des Kryostaten.
- Aber ein besonderer Dank gebührt Steffi. Ohne Sie hätte ich diese Danksagung wohl nie geschrieben.