

2. Experimenteller Teil

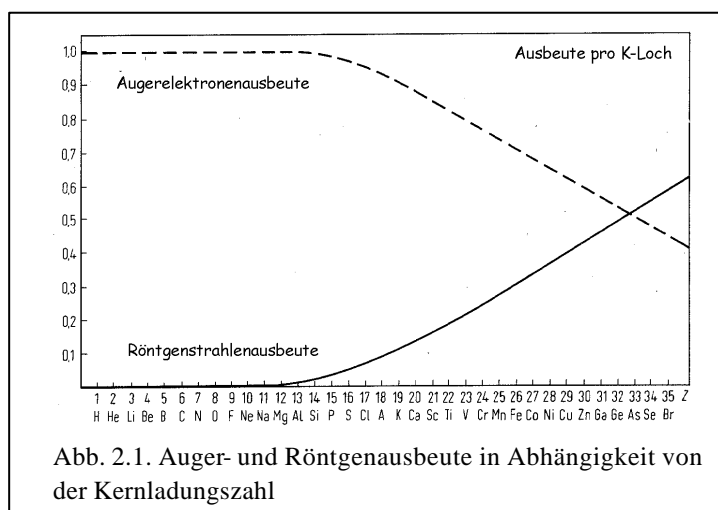
Zur Ermittlung der Probenreinheit verwendete Spektroskopiearten

Soll die Wechselwirkung eines Adsorbats mit einer Einkristalloberfläche untersucht werden, muß die Probenreinheit gewährleistet sein. Zum einen ist dazu die Detektion möglicher Fremdelemente auf der Oberfläche nötig, da Verunreinigungen durch Adsorption von Teilchen aus dem Restgas oder auch durch Diffusion aus dem Volumen an die Oberfläche gelangen können, zum anderen wünscht sich der Experimentator eine annähernd ideale defektfreie Struktur der Einkristalloberfläche.

2.1. Auger–Elektronenspektroskopie (AES)

Pierre Auger beobachtete auf einer Röntgenstrahlen ausgesetzten Photoplatte Spuren von Elektronen und interpretierte daraus die strahlungslose Relaxation eines photoionisierten Atoms unter Emission eines Elektrons [Aug25].

Wird ein Elektron aus der inneren Schale eines Atoms entfernt, relaxiert das System, indem das Elektronenloch mit einem Elektron einer höheren Schale besetzt wird. Die dabei frei werdende Energie wird in Form eines Photons abgegeben. Wie von Auger gefunden, kann diese Energie aber auch strahlungslos auf ein weiteres Elektron übertragen werden. Dieses wird emittiert und läßt ein zweifach ionisiertes Atom zurück.

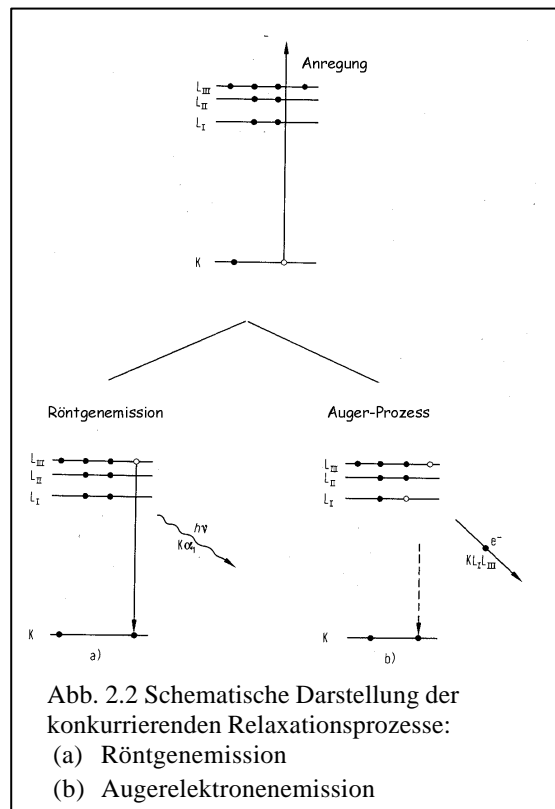


Die kinetische Energie dieses sogenannten Augerelektrons ist abhängig von den an diesem Prozeß beteiligten Energieniveaus. Die Energie des Primärstrahls nimmt keinen Einfluß, da die Dauer des Ionisationsprozesses mit 10^{-6} Sekunden sehr viel kleiner ist

als die Lebensdauer des dabei resultierenden Ions. Damit ist die Energie der Augersignale elementspezifisch und berechnet sich wie folgt

$$E_{Kin} = E(W_0 X_p Y_q) = E(W_0) - E(X_p) - E(Y_q, X_p)$$

Hierbei bezeichnet $E(W_0)$ die Bindungsenergie des im primären Ionisationsschritt emittierten Elektrons der inneren Schale für das neutrale Atom. $E(X_p)$ ist die Bindungsenergie des Elektrons der äußeren Schale, welches auf das Loch der inneren Schale springt. Das Energieniveau, aus dem das Augerelektron stammt, wird hier $E(Y_q, X_p)$ genannt. Dabei wird das Fehlen eines Elektrons der äußeren Schale X_p berücksichtigt (*Koopmans Theorem*).



Nehmen Valenzelektronen am Auger-Prozeß teil, muß die Austrittsarbeit miteinbezogen werden:

$$E_{Kin} = E(SVV) = E_S - E_I - (E_2 + eF)$$

Die Intensität der Signale hängt von der Ionisationswahrscheinlichkeit des Atoms und der Wahrscheinlichkeit für die Relaxation des Ions unter Emission eines Augerelektrons ab. Der konkurrierende Röntgenprozeß wird für schwerere Atome

immer wahrscheinlicher (siehe dazu in Abb. 2.1.: die Wahrscheinlichkeiten für die Relaxation unter Emission eines Augerelektrons oder von Röntgenstrahlung in Abhängigkeit der Ordnungszahl [Sie69]).

Damit ist die Augerspektroskopie sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Methode der Oberflächenanalytik. Verunreinigungen wie z.B. Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel lassen sich bis zu Konzentrationen von <1% nachweisen.

Als Detektor wurde eine 4-Gitter-LEED-Optik als Bremsfeldanalysator (RFA, retarding field analyzer) verwendet (siehe Kapitel 2.2., Abb. 2.3) [Web67, Pal68]. Das Spektrum wurde mit Hilfe der lock-in-Technik als Derivativspektrum aufgenommen.

2.2. Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Davisson und Germer untersuchten im Jahre 1925 eine Probe von polykristallinem Nickel in einer Glasvakuumapparatur. Es konnte Luftsauerstoff in das System eindringen, und das Substrat wurde oxidiert. Um den ursprünglichen Zustand der Probe wiederherzustellen, reduzierten die Experimentatoren das Nickeloxid mit Wasserstoff. Es kam zu einer Rekristallisation, und Davisson und Germer konnten winkelabhängig Beugungsmaxima langsamer Elektronen beobachten [Dav27].

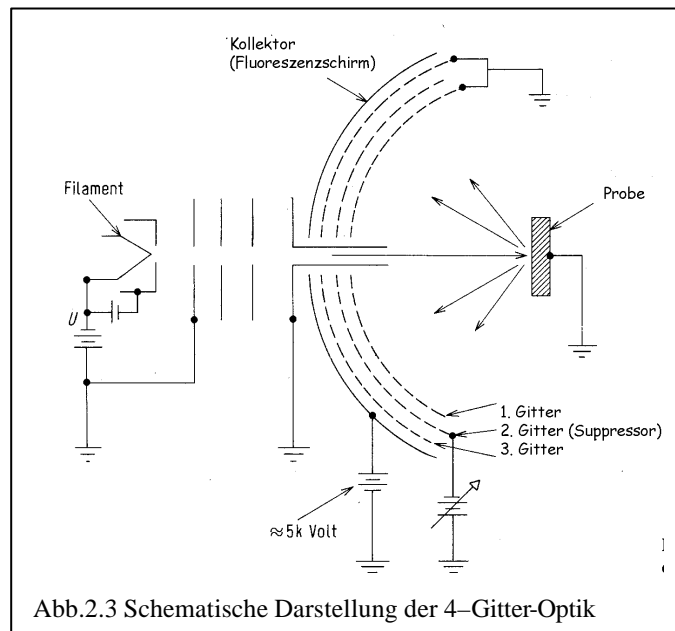
Tatsächlich wird die damals zufällig beobachtete Beugung langsamer Elektronen heute für die Strukturbestimmung von Einkristalloberflächen verwendet.

Ein Elektron mit der Masse m_e und einer kinetischen Energie E_{kin} besitzt nach de Broglie auch Wellencharakter. Das heißt, für eine Elektronenenergie zwischen 50 und 500 eV ergibt sich eine Wellenlänge zwischen 0,8 und 1,3 Å. Die Wellenlänge entspricht damit den Gitterkonstanten von Metalleinkristallen, und eine konstruktive Interferenz ist möglich.

In Abbildung 2.3 ist das LEED-Beugungsexperiment schematisch dargestellt. Die Elektronen werden aus einer Glühkathode emittiert, mit Hilfe eines elektrooptischen Linsensystems fokussiert und auf die Probe beschleunigt. Zur Detektion der Elektronen wird eine sogenannte 4-Gitter-LEED-Optik verwendet. Zwischen Gitter 2 und 3 wird eine Bremsspannung angelegt, so daß nur elastisch gestreute Elektronen diese durchlaufen und auf den Leuchtschirm beschleunigt werden können. Um den Raum zwischen Probe und Optik feldfrei zu halten und um eine Ablenkung der langsamen

Elektronen durch elektrische Felder zu verhindern, werden die Probe und das Gitter 1 auf dasselbe Potential gelegt [Cal65].

Das Beugungsbild, also die Lage der Lichtpunkte auf dem Schirm, wird aus den an benachbarten Atomen der Oberfläche zurückgebeugten Elektronenwellen gebildet. Eine konstruktive Interferenz erfolgt dabei nur, wenn die Laue-Bedingungen erfüllt sind [Ger86, Ert85, Kit73].



Adsorbieren Teilchen geordnet auf der Oberfläche, sind zusätzliche Reflexe zu beobachten. Man spricht dabei von einer Überstruktur.

Mit Hilfe des bei der LEED-Methode zu beobachtenden Beugungsbildes können somit die Reinheit und Ordnung der Oberfläche überprüft und mögliche Relaxationen und Rekonstruktionen der Oberfläche und Adsorbatüberstrukturen detektiert werden.

Das Wasserstoffatom hat aufgrund seiner kleinen Elektronendichte eine geringe Streukraft. Für das H/Rh(110)-System ergab sich aus der genauen Betrachtung der Streuintensitäten für die Wirkungsquerschnitte der Rhodium- bzw. Wasserstoffatome ein Verhältnis von 100 zu 1 [Oed88]. Werden intensive Überstrukturreflexe beobachtet, sind diese meist nicht auf die Ausbildung einer geordneten H-Adsorptionsphase, sondern vielmehr auf eine H-induzierte Verschiebung der Substratome zurückzuführen. So wurden die LEED-Untersuchungen zum H/Ni(110)-System

kontrovers diskutiert [Ger62, May69, Ger66, Bau66] und von den beobachteten sieben LEED-Phasen schließlich ein Teil der beobachteten Phasen mit Rekonstruktionen korreliert [Rie85, Jon84, Kuk87].

Obwohl die mit der H-Adsorption verbundene Erhöhung der Austrittsarbeit auf eine Verschiebung der Substrat-Elektronendichte zum Adsorbat und damit auf eine Erhöhung der Elektronendichte am H-Atom schließen läßt, ist dieser Effekt zu klein, als daß der Streuquerschnitt des H-Atoms signifikant erhöht werden könnte. So geht man im allgemeinen von der Verschiebung von etwa $1/10$ der Elementarladung e_0 aus. Dies ergibt sich auch aus dem resultierenden sehr kleinen Dipolmoment von etwa $0,05D$ [Chr88].

Daneben wird für das H-Atom vorwiegend Vorwärtsstreuung beobachtet [Yin75]. Das heißt, die langsamen Elektronen werden am H-Atom in der Mehrheit zum Substrat hin gebeugt und dort an den Substratomen weiter gestreut (Mehrfachstreuung). Dies führt ebenfalls zu einer Reduzierung der Intensität eines H-Überstruktureflexes.

Weiter ist zu beachten, daß die Beobachtung von Adsorptionsphasen aufgrund der hohen Mobilität der H-Atome auf Metalloberflächen meist erst für Temperaturen unterhalb von $200K$ möglich ist.

Aus diesen Gründen erfolgt die Strukturbestimmung von H-Adsorptionsphasen auch mittels sogenannter $I(V)$ -Kurven. Dazu wird die Intensität I der verschiedenen Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung V der Elektronen vermessen. Anschließend werden die Messdaten mit Hilfe theoretischer Berechnungen interpretiert [Hov79, Hov86]. Dazu wird nach einem vorgegebenen Adsorptionsmodell eine $I(V)$ -Kurve berechnet und mit der experimentell ermittelten verglichen. Harmonisieren beide Kurven miteinander, kann davon ausgegangen werden, daß die Modellstruktur und die tatsächliche Struktur übereinstimmen. Die Übereinstimmung wird mittels eines Korrelationsfaktors (Pendry-R-Faktor [Pen80]) quantifiziert.