

führen zu winkelabhängigen Interferenzerscheinungen, die als Beugungsbild auf einem Phosphorschirm sichtbar gemacht werden können.

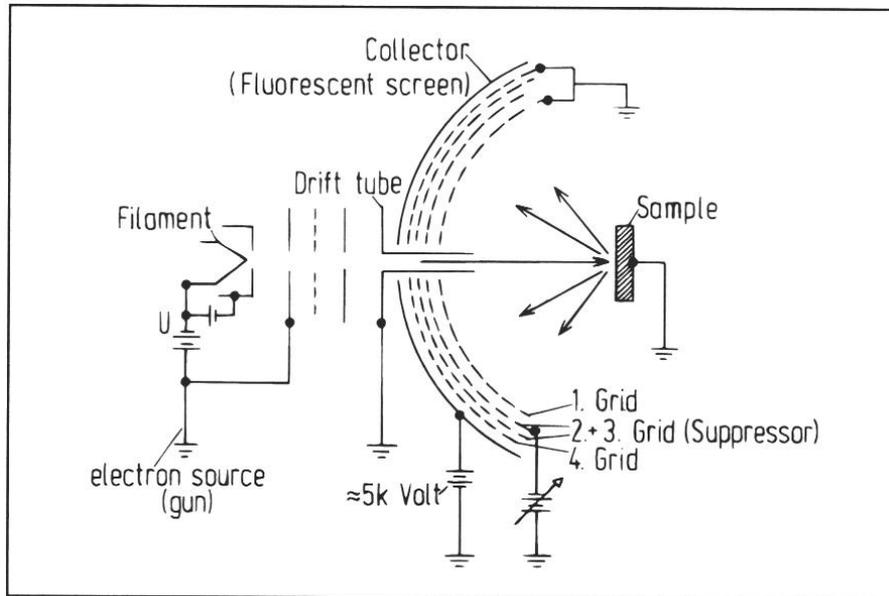


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau einer 4-Gitter-LEED-Optik (aus [Gon89])

Die Beziehung zwischen der periodischen Anordnung der Streuer, der Wellenlänge des einfallenden Elektronenstrahls und dem Winkel, unter dem am Schirm Beugungsmaxima beobachtet werden, wird in der geometrischen Beugungstheorie durch die Laue-Bedingungen beschrieben und nach Berechnung des reziproken Gitters in der Ewald-Konstruktion anschaulich dargestellt [Ert85].

Eine Erweiterung der geometrischen Beugungstheorie wird durch folgenden Ansatz für die beobachtete Intensität eingeführt:

$$I \sim |F|^2 \cdot |G|^2 \cdot \exp\left(-|G|^2 \cdot \overline{u^2}\right) \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$|G|^2$ entspricht einem Gitterfaktor, der bei streng periodischer Anordnung der Streuer die Richtung maximaler Intensität vorgibt, wobei die Zahl der berücksichtigten Streuer die Breite der Intensitätsverteilung bestimmt. Dieser Faktor liefert im Grenzfall unendlich vieler Streuer und periodischer Anordnung eine punktförmige Intensitätsverteilung, die bereits aus der geometrischen Theorie folgt.

Die momentane Auslenkung \vec{u} eines Gitteratoms aus seiner Gleichgewichtslage aufgrund seiner thermischen Bewegung geht in den - weiter unten erörterten - Strukturfaktor F als zeitabhängige,

3 Messmethoden und Experimentelles

geringfügige Modulation des Ortsvektors ein. Der Exponentialausdruck läßt sich als temperaturabhängiger Teil von F abspalten und wird als Debye-Waller-Faktor bezeichnet, in den das mittlere Auslenkungsquadrat der Gitteratome eingeht und der bei hohen Temperaturen für eine Abnahme der Intensität in den Reflexen und eine Zunahme der diffusen Untergrundhelligkeit sorgt.

Die physikalische Interpretation des Strukturfaktors F zur Ermittlung der Intensitäten führt zur Unterscheidung zwischen kinematischer und dynamischer Theorie.

In der kinematischen Theorie wird Einfachstreuung der Partialwellen angenommen. Der Strukturfaktor enthält hier Informationen über das Streuvermögen der Oberflächenatome und die Geometrie der Elementarzelle. Damit können systematische Auslöschungen von Reflexintensitäten beim Vorhandensein nichtprimitiver Elementarzellen (z. B. $c(2 \times 2)$, $p(2 \times 1)p2mg$) oder unkomplizierte Antiphasendomänenstrukturen ausreichend genau beschrieben werden. Für die Abhängigkeit der Intensitäten von der Elektronenenergie liefert diese Theorie im allgemeinen keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Zudem ist die Voraussetzung von Einfachstreuung nur in seltenen Fällen gerechtfertigt. Besonders bei Koinzidenzstrukturen und inkohärenten Adsorbatanordnungen tritt oft Mehrfachstreuung auf. Hier werden im Beugungsbild zusätzliche Reflexe an Positionen sichtbar, die durch Linearkombinationen der reziproken Gittervektoren von Substrat und Adsorbat festgelegt sind.

Die dynamische Theorie berücksichtigt im Strukturfaktor Mehrfachstreuung, die Änderung des komplexwertigen, inneren Potentials beim Übergang von der Oberfläche in das Kristallvolumen, aber auch energieabhängige Phasensprünge beim Durchtritt der Wellen durch die einzelnen Atomlagen. Damit kann in vielen Fällen die Position der Streuer in der Elementarzelle bestimmt werden. Der Einsatz leistungsfähiger Rechner und das Bemühen der Theoretiker sorgt für ständige Erweiterungen dieser Theorie, wobei dieser Vorgehensweise dadurch Grenzen gesetzt werden, daß an der Oberfläche des realen Einkristalls unvermeidlich Defektstrukturen vorhanden sind.

Für die Auswertung der LEED-Daten wurde ein Computerprogramm geschrieben, das die kinematische Näherung benutzt und ein Hartkugelmodell zur Berechnung der vertikalen Koordinate von Adsorbataomen in Abhängigkeit von der lateralen Position auf der Oberfläche vorsieht. Weiterhin können die berechneten I/V -Kurven ausgelesen werden, die allerdings aufgrund der starken Vereinfachung in der kinematischen Näherung keine große Relevanz haben.

Experimentelles

Zur Messung der Reflexintensitäten wurde ein in einen Tubus eingebauter Fotowiderstand benutzt und am PC-Monitor an der Position des zu untersuchenden Reflexes befestigt. Eine PC-Videokarte gewährleistete dabei eine gute Auflösung und frei skalierbare Abbildung der Hi-8-

Videoaufzeichnung. Der Tubus begrenzte den Lichteinfall von benachbarten Reflexen und den Untergrundbeitrag. Das intensitätsproportionale Signal des Fotowiderstandes wurde 500-fach verstärkt und einem Analog-Digital-Wandler zugeführt. Trotz der Einfachheit und Ungenauigkeit dieser Methode konnten wichtige Zusatzinformationen erhalten werden (Kap. 4.1.3).

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Physikalische Grundlagen

Die Untersuchung elektronischer Zustände von Atomen und Molekülen kann mit Photoelektronen-Spektroskopie (PES) durchgeführt werden.

Photonenenergien im Röntgenbereich (>100 eV) regen bevorzugt elektronische Zustände im Rumpfelektronenbereich der Atome an. Die Spektroskopie dieser Elektronen wird als XPS (X-ray-Photoelectron-Spectroscopy) oder als ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet. Da Rumpfelektronen eine für das jeweilige Element charakteristische Bindungsenergie haben, kann damit die chemische Zusammensetzung von Stoffen bestimmt werden. Aus Verschiebungen der Bindungsenergie sind Rückschlüsse auf den Ladungszustand bzw. die Koordination der Atome möglich.

Bei der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) werden geringere Photonenergien (10 bis 100 eV) benutzt. In diesem Energiebereich werden die an der Bindung zwischen Atomen oder Molekülen beteiligten Valenzelektronen angeregt. Diese Methode ist besonders für Oberflächenuntersuchungen geeignet, da die emittierten Elektronen, bedingt durch inelastische Wechselwirkungen, eine geringe Ausdringtiefe besitzen. Informationen über elektronische Eigenschaften von Oberflächen sind unter anderem über die Messung der kinetischen Energie und des Impulses der von der Probe emittierten Elektronen zugänglich.

Als Photonenquellen können monochromatisch emittierende Gasentladungslampen oder Synchrotronstrahlung verwendet werden. Am Synchrotron hat man den Vorteil höherer Photonenflüsse, durchstimmbarer Photonenergie und Polarisierung der Strahlung. Allerdings müssen - abhängig vom verwendeten Monochromator und der Energie - Einbußen bei der spektralen Breite des Lichtes hingenommen werden.

Elektronen können durch Photonen von einem Anfangszustand i in einem besetzten Band in einen unbesetzten Endzustand f angeregt werden, was einem dipolerlaubten Interbandübergang entspricht. Liegt der Endzustand oberhalb der Vakuumenergie der Probe, so kann das Elektron den Festkörper verlassen und seine kinetische Energie gemessen werden, wobei für die beteiligten Zustände Energieerhaltung gilt:

3 Messmethoden und Experimentelles

$$E_f = \hbar \cdot \omega + E_i \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit setzt man den nichtrelativistischen Hamiltonoperator für die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem elektromagnetischen Feld an:

$$H = \frac{(\vec{P} + e \cdot \vec{A})^2}{2 \cdot m} - e \cdot \Phi + V_0 \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Nach der Eichung $\Phi=0$, Vernachlässigung des quadratischen Terms in \vec{A} und Behandlung von linearen A-Termen als Störung von H wird \vec{A} in Form einer ebenen Welle mit Wellenvektor \vec{q} angesetzt [Spr75]. Weil \vec{A} senkrecht zur Ausbreitungsrichtung \vec{q} steht, verschwindet auch der - die Ableitung nach den Koordinaten enthaltende - Term $\vec{P} \cdot \vec{A}$, so daß sich Gl. 3.3 vereinfacht:

$$H = \vec{A} \cdot \vec{P} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Mit dem Hamiltonoperator nach Gl. 3.4 ergibt sich nach Fermi's „Goldener Regel“ ein Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit W_{if}

$$W_{if} = |\langle f | H | i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar \cdot \omega) \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Eine weitere Näherung besteht in der für die UV-Spektroskopie gerechtfertigten Annahme, daß die Wellenlänge des Lichtes groß gegenüber atomaren Dimensionen ist (elektrische Dipolapproximation, [Plu82], [Bor87]). \vec{A} wird als konstant angenommen, was zu Gl.3.6 führt:

$$W_{if} = \left| \vec{A} \cdot \langle f | \vec{P} | i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar \cdot \omega) \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Die Relevanz von Gl. 3.6 für die Interpretation von UPS-Experimenten wird im folgenden kurz dargestellt.

Der Term zwischen den Betragsstrichen wird als Übergangsmatrixelement M_{fi} bezeichnet. Es beinhaltet Aussagen über die Intensität eines beobachteten Zustandes in Abhängigkeit von der Symmetrie der beteiligten Elektronenzustände und des anregenden Operators.

Üblicherweise werden Experimente mit linear polarisierter Strahlung in Spiegelebenen des Kristalls durchgeführt. Wählt man die Meßgeometrie so, daß die Richtungen des einfallenden Wellenvektors und der ausfallenden Elektronenwelle in dieser Spiegelebene liegen, so kann man M_{fi} in Komponenten bezüglich der Spiegelebene angeben:

$$M_{fi} = \vec{A}_{\parallel} \langle f | \vec{P}_{\parallel} | i \rangle + \vec{A}_{\perp} \langle f | \vec{P}_{\perp} | i \rangle \quad (\text{Gl. 3.7})$$

3 Messmethoden und Experimentelles

Der Endzustand des Elektrons im Vakuum stellt eine ebene Welle mit gerader Parität (+) dar. Der Endzustand f im Festkörper darf also keine ungerade Parität (-) besitzen, wenn Intensität im Spektrometer nachgewiesen werden soll. Weil der Impulsoperator wie seine Koordinate transformiert, gilt:

$$M_{fi} = \vec{A}_{\parallel} \langle + | + | i \rangle + \vec{A}_{\perp} \langle + | - | i \rangle \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Wählt man \vec{A} so, daß die parallele Komponente des Vektorpotentials bezüglich der Spiegelebene verschwindet, spricht man von s-Polarisation, im umgekehrten Fall von p-Polarisation. Aus Gl. 3.8 folgt, daß mit p-Polarisation gerade und mit s-Polarisation ungerade Anfangszustände bezüglich der Spiegelebene nachweisbar sind.

Für unpolarisierte Strahlung ist die senkrechte Komponente des Vektorpotentials konstant, wenn man den Einfallswinkel der Photonen bezüglich der Probenormalen verändert. Die parallele Komponente läßt sich dann in Anteile senkrecht und parallel zur Oberfläche zerlegen, die vom Einfallswinkel des Lichtes abhängen. Aufgrund der Ausbreitungscharakteristik von Dipolstrahlung kann man durch Änderung des Einfallswinkels Intensitätsvariationen bei geraden Anfangszuständen erkennen, während die Emission aus ungeraden Zuständen unverändert bleibt.

Die δ -Funktion aus Gl. 3.5 kennzeichnet die Energieerhaltung. Zur Abschätzung der Bindungsenergie eines Zustands aus der detektierten kinetischen Energie wird oft die „sudden approximation“ benutzt. Sie besagt, daß die Anregung des Elektrons in den Endzustand so schnell ($\sim 10^{-15}$ s) abläuft, daß die Orbitale während der Anregung nicht relaxieren (*frozen orbitals*). Das (N-1)-Elektronensystem im Endzustand besitzt also die gleichen Einelektronenorbitalenergien wie das N-Elektronensystem des Anfangszustands, so daß nach Koopmans' Theorem die Bindungsenergie E_B des entfernten, i -ten Elektrons dessen negativer Orbitalenergie i entspricht:

$$E_B(i) = -\varepsilon_i \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Diese Näherung ist zumindest für Elektronen mit höheren Bindungsenergien fragwürdig. So beträgt die Relaxationsenergie nach Photoionisation des 1s-Zustands im Xenon 70 eV [Shi72].

Im Drei-Stufen-Modell zur Beschreibung des Photoemissionsprozesses nach Berglund und Spicer [Ber64] wird nach Anregung des Elektrons in den Endzustand (1. Stufe) die oben hergeleitete Intensität W_{if} (Gl. 3.6) mit einem Transportfaktor $D(E,k)$ multipliziert, der die elastischen und inelastischen Wechselwirkungen des Elektrons beim Transport an die Oberfläche beschreibt (2. Stufe). In der 3. Stufe wird die Veränderung des Wellenzahlvektors berücksichtigt, der - analog zum Snelliusschen Gesetz bei Lichtbrechung an unterschiedlichen optischen Medien - beim Durchlaufen der Potentialbarriere an der Oberfläche stattfindet. Die Komponente des Impulses parallel zur Oberfläche bleibt dabei erhalten, während der senkrechte Anteil sich ändert (Abb. 3.3). Die freie Elektronennäherung für das Elektron im Endzustand liefert in Abhängigkeit von

3 Messmethoden und Experimentelles

seiner kinetischen Energie E_{kin} und dem Detektionswinkel folgenden Ausdruck für die parallele Komponente $k_{f||}$ des Wellenzahlvektors:

$$k_{f||} = \sqrt{2 \cdot E_{kin} \cdot m_e} / \hbar \sin \Theta \quad (\text{Gl. 3.10})$$

In einkristallinen Proben ist die Bandstruktur, die entlang der Hauptachsen des Kristalls gemessen wird, periodisch. Der einem bestimmten Energiewert zugeordnete Parallelimpuls des Elektrons ist nicht eindeutig bestimmt, sondern kann sich um einen reziproken Gittervektor $\vec{G}_{||}$ unterscheiden. Dies entspricht einem Übergang zwischen zwei - um $\vec{G}_{||}$ separierten - Punkten aus verschiedenen Brillouinonen. Die Bedingung für Impulserhaltung lautet somit:

$$\vec{k}_{f||} = \vec{k}_{i||} + \vec{k}_{Photon} + \vec{G}_{||} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Bei den Photonenenergien, die bei UPS verwendet werden, ist der Photonenimpuls vernachlässigbar. Im reduzierten Zonenschema, in dem Bänder aus höheren Brillouinonen in die erste Zone zurückgefaltet werden, finden die Übergänge also senkrecht statt.

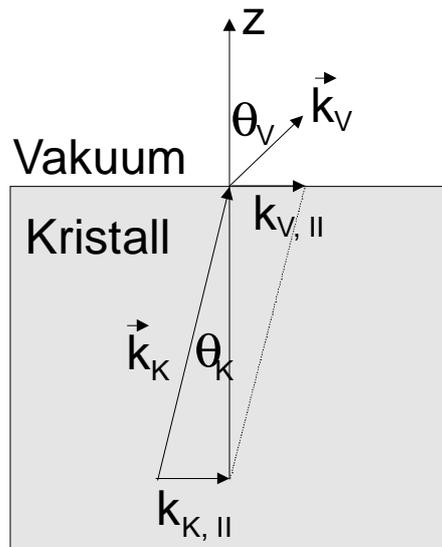


Abbildung 3.3: Parallelimpulserhaltung beim Durchgang eines Elektrons durch die Oberfläche

Experimentelles

Für die UPS-Messungen wurde ein in der Laborkammer bereits vorhandenes Spektrometer modifiziert und das Nachweis- und Pulszählsystem aufgebaut. Mit einer Gasentladungslampe wurden erfolgreich auch winkelaufgelöste Messungen unter Verwendung von HeI-Strahlung durchgeführt, die in Abb. 3.4 gezeigt sind. Hier wurde die Xe-Monolage im Winkelbereich von

3 Messmethoden und Experimentelles

-25° bis +60° in 2.5° Schritten vermessen. Das Spektrum in Normalemission ist fett gezeichnet. Die Passenergie betrug 15 eV, was einer Gesamtauflösung von 150 meV an der Fermikante entspricht. Die Zählrate betrug 7000 counts per second (cps) im Maximum des $5p_{1/2}$ -Peaks. Die mit gleicher Auflösung und Energie erzielten Zählraten am TGM2-Strahlrohr bei BESSY waren um den Faktor 30 höher; die Meßzeit/Spektrum konnte dort dementsprechend kürzer gehalten werden.

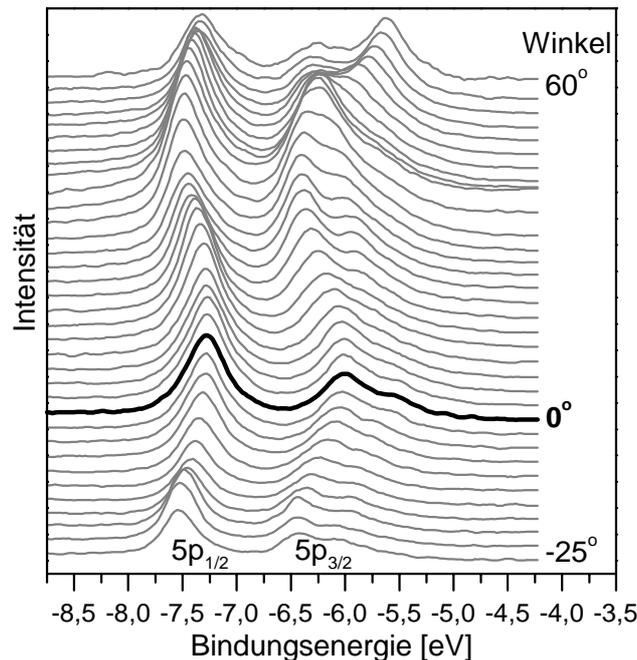


Abbildung 3.4: Mit der Laborapparatur gemessene Spektren einer Xenonschicht auf Ru(10-10)

Die meisten UPS-Messungen fanden innerhalb eines vom BMBF finanzierten Projektes am TGM2-Strahlrohr bei BESSY I statt. Nach Modifikation des Tieftemperatur-Manipulators waren beide Meßebenen (LEED und UPS) der dort fest installierten UHV-Kammer für die Experimente zugänglich. Details bezüglich Monochromator- und Analysator-Eigenschaften sind z. B. bei Baalman [Baa84] zu finden.

Weitere Messergebnisse entstanden nach entsprechendem Umbau der Laborkammer am 1m-Seya-Namioka-Strahlrohr bei BESSY I.

3.3 Austrittsarbemessungen

Physikalische Grundlagen

Elektronen müssen beim Übergang vom Festkörper in einen Zustand weit weg von der Oberfläche Energie zum Überwinden der Oberflächenpotentialbarriere besitzen. Weit weg bedeutet hier, daß das Bildladungspotential, das durch das Elektron im Festkörper influenziert wird, und der Einfluß der Periodizität von Einkristalloberflächen vernachlässigbar gegenüber der Höhe der Barriere ist. Die Größenordnung dieses Abstands ist ca. 1 μm [Chr91]. Die Höhe der Barriere hängt zum großen Teil von der Ladungsverteilung an der Oberfläche ab. Einerseits kann Ladung in Oberflächenzuständen angehäuft werden. Andererseits führt die verringerte Dichte von Volumenzuständen durch die niedrigere Koordination der Oberflächenatome zu einer Ladungsumverteilung. Metalle zeigen deshalb einen „Spill-Out“-Effekt; die Elektronendichte tritt bezüglich der Atomkoordinaten etwas aus der Oberfläche heraus. Die Oberflächenladung wird durch eine komplementäre Ladungsverteilung im Innern des Festkörpers neutralisiert. Es entsteht eine Dipolschicht an der Oberfläche, deren Dicke („effektive Debye-Länge“) bei Metallen durch die hohe Ladungsdichte im Leitungsband nur wenige Angstrom beträgt. Mit dieser Dipolschicht ist die Ausbildung eines Oberflächenpotentials χ verbunden. Für den Transport eines Elektrons am Fermiiveau E_F aus dem Innern des Festkörpers ins Vakuum muß die Austrittsarbeit ϕ aufgewendet werden:

$$\phi = E_F - e_0 \cdot \chi \quad (\text{Gl. 3.12})$$

Das Lage des Fermiiveaus ist eine Materialkonstante und unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit. Die unterschiedliche Ladungsverteilung an verschiedenen Oberflächen bewirkt folglich ungleiche Austrittsarbeiten.

Eine Änderung der Austrittsarbeit kann bei Adsorption von Teilchen auf Oberflächen beobachtet werden. Hier wird entweder durch kovalente, ionische oder physisorptive Bindung die Dipolschicht der Oberfläche verändert oder durch Polarisierung der Adteilchen eine weitere Dipolkomponente erzeugt. Bei kleiner Bedeckung oder falls keine Depolarisierung der Teilchen auftritt, ist die Austrittsarbemänderung proportional zur Zahl der adsorbierten Teilchen. Umgekehrt kann man bei Kenntnis der Oberflächendipoldichte n_{ad} und der Austrittsarbemänderung mit der Helmholtzgleichung das Dipolmoment μ_0 pro Teilchen berechnen:

$$\mu_0 = \Delta\phi \cdot \epsilon_0 / n_{ad} \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Depolarisierungseffekte können durch Anwendung eines Modells für mobile Teilchen von Topping [Top27] berücksichtigt werden. Danach bewirkt eine einheitliche Anordnung von n_{ad}

3 Messmethoden und Experimentelles

Punktdipolen in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit α und dem Anfangsdipolmoment μ_0 folgende Austrittsarfsänderung:

$$\Delta\phi = n_{ad} \cdot \mu_0 / (1 + 9 \cdot \alpha \cdot n_{ad}^{3/2}) \quad (\text{Gl. 3.14})$$

Aus dieser Gleichung kann die Polarisierbarkeit α der Adteilchen durch eine geeignete Auftragung ermittelt werden (Kap. 4.3).

Experimentelles

Austrittsarbeiten wurden in dieser Arbeit mit Photoemission gemessen. Im Gegensatz zu Kontaktpotentialdifferenzmessungen bietet diese Methode den Vorteil der Bestimmung *absoluter* Austrittsarbeiten, was für die Beurteilung der Oberflächenqualität vorteilhaft ist. Der Kristall wird auf negatives Potential (-10 V) gegenüber der vergoldeten Analysatoreintrittsblende (Austrittsarbeit $\phi_A \sim 4.5$ eV) gelegt, um den Einfluß von Sekundärelektronen mit kinetischen Energien kleiner als ~ 14.5 eV, die im Analysator selbst oder in anderen Bereichen der Kammer entstehen, zu minimieren. Abb. 3.6 zeigt den typischen Sekundärelektroneneinsatz bei einer Photonenenergie von 21.22 eV (He I-Strahlung) für die saubere und eine fast vollständig mit Xenon bedeckte Oberfläche. Wesentlich für die Genauigkeit bzw. Aussagekraft dieser Messungen ist die Bedingung, daß nur in Oberflächennormalenrichtung emittierte Elektronen nachgewiesen werden. Elektronen, die zusätzlich eine Impulskomponente parallel zur Oberfläche besitzen, tragen aufgrund ihrer höheren kinetischen Energie zu höherer Intensität bei niedrigeren Bindungsenergien bei, verschieben also die Einsatzschwelle nach rechts. Die Bindungsenergie wird bezüglich der Fermienergie gemessen. Der Begriff „Bindungsenergie“ ist im Zusammenhang mit der Einsatzschwelle des Spektrums mißverständlich, da inelastisch gestreute Elektronen nachgewiesen werden, die keine Information über Bindungszustände im Festkörper beinhalten.

Die Austrittsarbeit der Probe wird üblicherweise aus dem Wendepunkt der Anstiegsflanke bestimmt. Sie ergibt sich aus dem zugeordneten Energieachsenwert E_B und der verwendeten Photonenenergie $\hbar \cdot \omega$ nach Gl. 3.15:

$$\phi = \hbar \cdot \omega - E_B \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Für kontinuierliche Messungen der Austrittsarbeit ($\Delta\phi$ -Messungen) während der Adsorption von Gasen wurde ein Verfahren angewendet, das in Abb. 3.5 skizziert ist.

Mit einem PC wird die Energieeinstellung des Analysators über einen DA-Wandler vorgenommen. Als Regelgröße dient die gemessene Intensität bei der jeweiligen Energie. Sie liegt in Form einer Spannung vor, die durch ein Ratemeter aus der Pulsrate erzeugt wird, und wird über einen AD-Wandler eingelesen.

3 Messmethoden und Experimentelles

Für die Intensität, die als „Arbeitspunkt“ für die computergesteuerte Regelung dient, hat es sich als günstig erwiesen, Werte von ca. 2000 Pulsen/s zu wählen. In Abb. 3.6 kann man erkennen, daß die verschiedenen Streueigenschaften der reinen bzw. adsorbatbedeckten Oberfläche zu unterschiedlichen Steigungen der Extrapolationsgeraden an der Einsatzschwelle führen. Um den Fehler, der deshalb beim Ablesen der Energiedifferenz bei von Null verschiedenen Intensitäten entsteht, zu minimieren, sollte man geringe Intensitäten wählen. Allerdings begrenzt bei zu kleinen Intensitäten das statistische Rauschen die Genauigkeit der Messung.

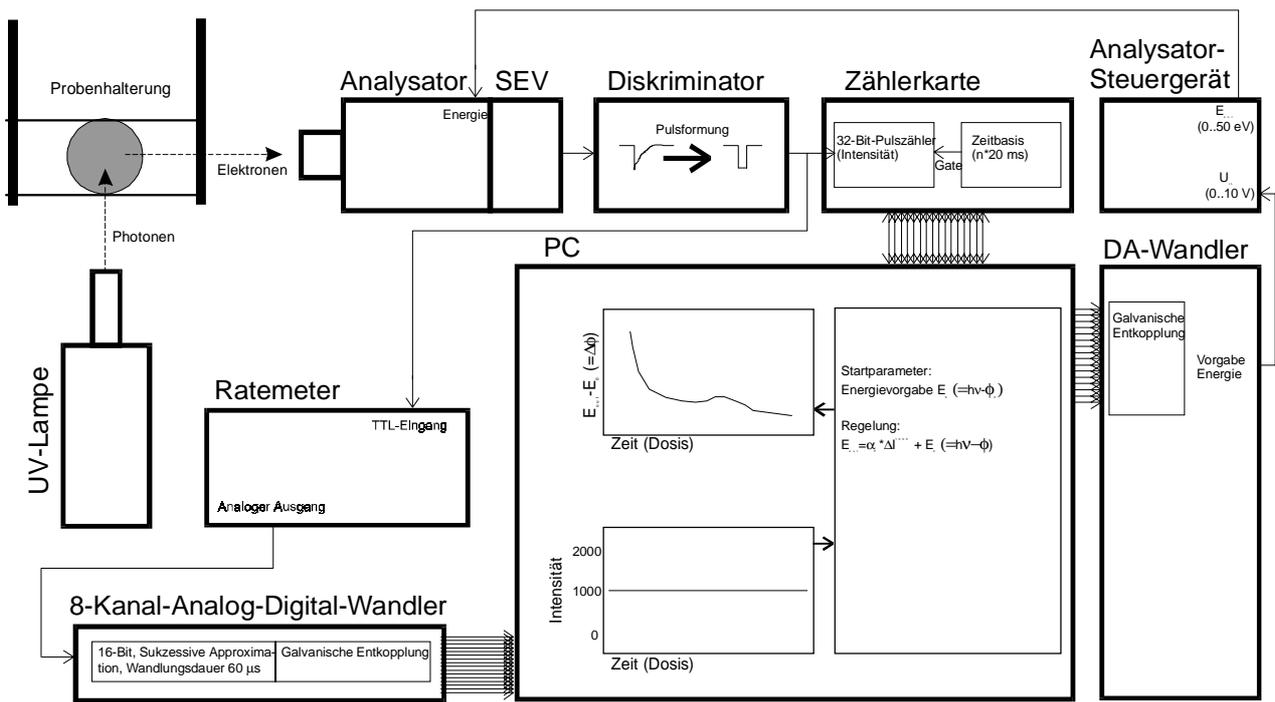


Abbildung 3.5: PC-gesteuerte Austrittsarbetsmessung

Das Computerprogramm fährt im ersten Schritt (beginnend bei hohen „Bindungsenergien“) die Energie des Analysators durch, bis die Einsatzschwelle erreicht wird und 2000 Pulse/s gezählt werden. Der zugehörige Energiewert (E_0 in Abb. 3.5) wird gespeichert. Er ist entsprechend Gl. 3.15 mit der Austrittsarbeit der Probe vor der Adsorption korreliert. Anschließend wird die durch Verschiebung der Einsatzschwelle bei der Gasadsorption erfolgende Intensitätsänderung über einen einfachen Proportionalregelalgorithmus durch Nachführung der Energie (E_{out}) so kompensiert, daß eine Intensität von 2000 Pulsen/s gehalten wird. Die entsprechende Energieänderung entspricht der Austrittsarbetsänderung und wird vom Programm zusammen mit anderen Meßgrößen wie Temperatur und Druck protokolliert. Dadurch ist es prinzipiell möglich, auch Austrittsarbetsänderungen während der Desorption zu messen. Die Probe muß dazu potentialfrei geheizt werden. Die Ausführung eines Temperaturprogramms zur linearen

3 Messmethoden und Experimentelles

Temperaturerhöhung mittels einer Glühwendel während der $\Delta\phi$ -Messung hat sich für Heizraten, die bei der Thermodesorption üblicherweise verwendet werden, als zeitkritisch erwiesen, da zwei Regelschleifen bearbeitet werden müssen. Heizraten kleiner als ca. 0.1 K/s sind jedoch problemlos realisierbar.

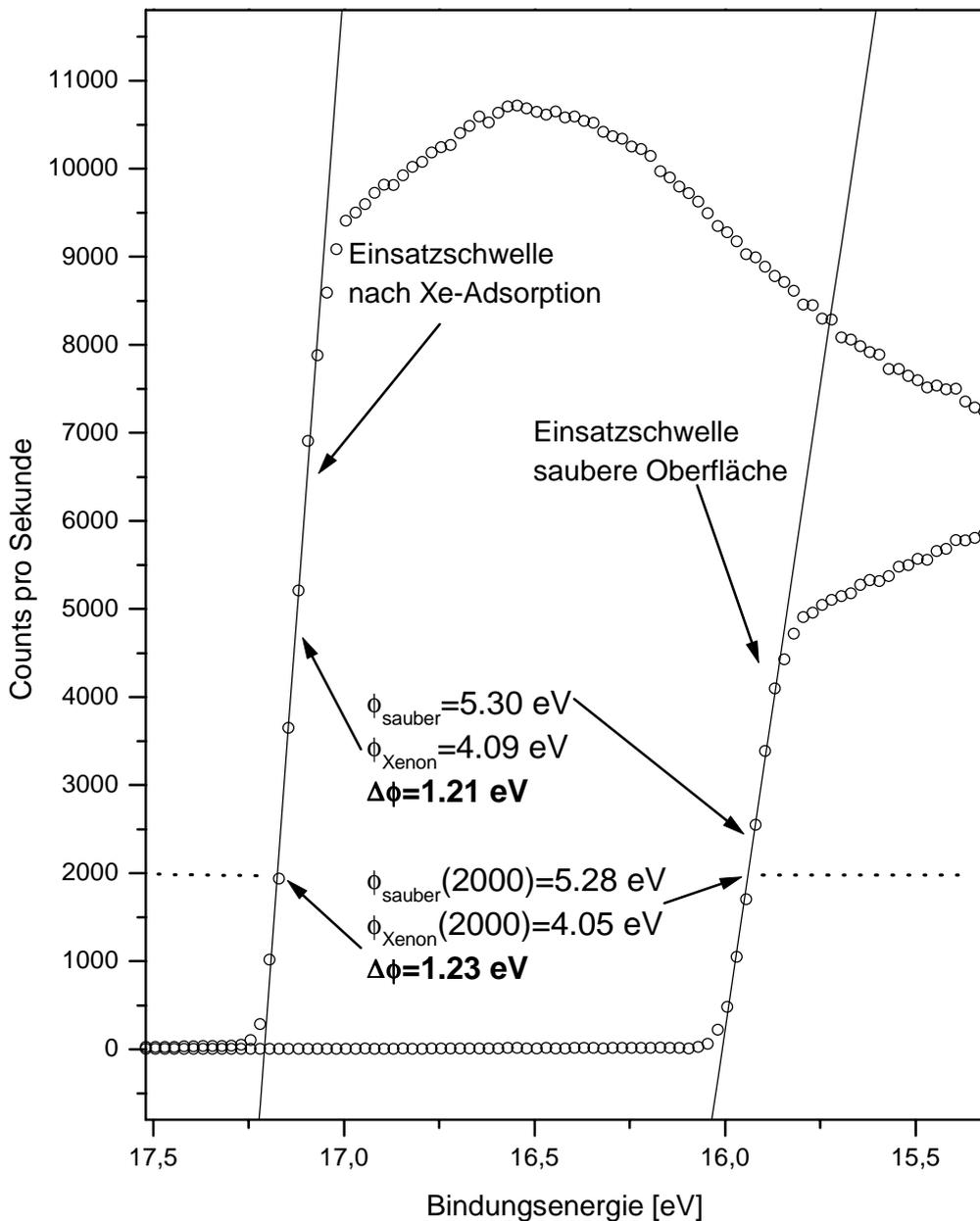


Abbildung 3.6: Prinzip der Austrittsarbeitsmessung an der Sekundärelektronenflanke eines UPS-Spektrums. Die Intensität wird durch die Regelung der Elektronenenergie mit dem PC auf konstant 2000 cps gehalten

Der Temperaturbereich, in dem derartige Messungen vorgenommen werden können, ist begrenzt durch die Leistung der indirekten Strahlungsheizung und die Emission von Elektronen aus der Wendel, die zu der Intensität an der Einsatzschwelle beitragen können. Aus dem letztgenannten Grund war es experimentell nicht möglich, eine Elektronenstoßheizung mit bezüglich der Probe auf negativem Potential liegender Wendel zu betreiben. Zwischen 30 K und 160 K wurden erfolgreiche Testmessungen mit Strahlungsheizung durchgeführt.

Die Genauigkeit, mit der die Austrittsenergieänderung gemessen werden kann, beträgt - bedingt durch das Regelrauschen - ungefähr 10 meV. Dazu muß noch der Fehler berücksichtigt werden, der bei der absoluten Messung entsteht (>50 meV).

Die verwendete Methode bietet den Vorteil, daß unmittelbar hintereinander Austrittsenergie- und Photoemissionsmessungen unter identischen Bedingungen durchgeführt werden können, da eine Änderung der Probenposition nicht erforderlich ist.

3.4 Thermodesorptionsspektroskopie

Physikalische Grundlagen

Eine Methode, bei der ähnliche Parameter wie in chemischen Reaktionen ermittelt werden können, ist die Thermodesorptionsspektroskopie (TDS). Im Unterschied zu den anderen in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden ist hier der Transport oder Nachweis von Ladungen nicht zwangsläufig erforderlich. Der Reaktionspartner „Oberfläche“ wird mit der zu untersuchenden Spezies vorbelegt und anschließend aufgeheizt. Die Desorption bestimmter Teilchensorten wird während des Heizens mit einem Massenspektrometer detektiert. Die Konzentration der Teilchen, die pro Zeiteinheit desorbieren, wird wie in der Kinetik durch einen Arrheniusansatz beschrieben. Das Ersetzen der Konzentration durch den Bedeckungsgrad Θ der Oberfläche und Einführung eines Frequenzfaktors ν führt zur Polanyi-Wigner-Gleichung, die in vielen Auswerteverfahren den Ausgangspunkt für die Interpretation von Thermodesorptionsspektren bildet:

$$R_d = -\sigma_{\max} \cdot \frac{d\Theta}{dt} = \Theta^m \cdot \nu^m \cdot \exp\left(\frac{-E_{Des}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 3.16})$$

Hierbei bedeuten R_d die Desorptionsrate, m die Desorptionsordnung, σ_{\max} die maximale Teilchenkonzentration und E_{Des} die Aktivierungsenergie der Desorption. Bedingt durch Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen untereinander und durch Prozesse, die das Substrat vor oder während der Desorption verändern (Rekonstruktion, Austausch von Adsorbat- und Substrat-Atomen) sind Frequenzfaktor, Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung in der Regel von der Bedeckung abhängig.

3 Messmethoden und Experimentelles

Die Auswertung der Thermodesorptionsdaten wird vereinfacht, wenn man die Temperatur mit einer Heizrate $\beta = dT/dt$ linear mit der Zeit erhöht und die Zeitableitung in Gl. 3.16 durch eine Ableitung nach der Temperatur substituiert:

$$R_d = -\sigma_{\max} \cdot \beta \cdot \frac{d\Theta}{dT} = \Theta^m \cdot \nu^m \cdot \exp\left(\frac{-E_{Des}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 3.17})$$

Aus der Extremalbedingung $dR_d/dT=0$ im Ratenmaximum läßt sich dann nach Einsetzen der Desorptionsordnung die Aktivierungsenergie bestimmen. Desorptionsordnungen kann man aus dem Verlauf der Ratenmaxima bei unterschiedlicher Anfangsbedeckung entnehmen. Damit ist jedoch der Mechanismus, der der Desorption zugrundeliegt, noch nicht eindeutig gekennzeichnet. Die makroskopische Erfassung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Desorption durch die Rate beinhaltet keine Information über mikroskopische Vorgänge auf der Oberfläche, wie zum Beispiel Diffusionsvorgänge oder immobile Adsorption.

Die Desorption nach nullter Ordnung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Rate nur von der Temperatur und nicht von der Konzentration der Teilchen abhängt. Sie findet sich häufig bei der Desorption kondensierter Phasen. Eine Desorption erster Ordnung tritt auf, wenn das Aufbrechen der Substrat-Adsorbat-Bindung voneinander unabhängiger, einzelner Teilchen ratenlimitierend ist. Die Rate richtet sich nach der Anfangsbedeckung und hat ihr Maximum bei einer von der Bindungsenergie und der Heizrate abhängigen Temperatur. In Desorptionsprozessen, bei denen mehrere Teilchen rekombinieren, kann die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend sein. Hier können höhere Desorptionsordnungen auftreten. Assoziative Desorption nach zweiter Ordnung wird häufig im Zusammenhang mit der Rekombination dissoziierter, zweiatomiger Moleküle beobachtet. Die Desorptionstemperatur ist vom mittleren Abstand der Reaktionspartner und der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig und verschiebt sich daher mit zunehmender Konzentration der Teilchen zu niedrigeren Werten. Der Ratenverlauf ist um das Ratenmaximum symmetrisch. Eine assoziative Desorption nach erster Ordnung erfolgt, wenn benachbarte, immobile Teilchen rekombinieren. Oft findet man im Falle attraktiver Wechselwirkung von Adsorbatteilchen Inselbildung. Die energetisch bevorzugte Desorption von den Inselrändern läßt sich durch eine gebrochenzahlige Ordnung beschreiben, bei der das Ratenmaximum mit zunehmender Bedeckung zu höherer Temperatur wandert. Repulsive Wechselwirkungen der Adsorbatteilchen bewirken ein umgekehrtes Verhalten [Nag86], wobei hier die Angabe einer Reaktionsordnung <1 nicht üblich ist.

Die exakte Messung der Desorptionsrate ist insbesondere bei Gasdesorptionsexperimenten nicht ohne weiteres gewährleistet. Der Druck in der Meßapparatur ändert sich während der Desorption und liefert einen Beitrag zur im Massenspektrometer detektierten Signalintensität. Um diesen Einfluß zu minimieren, werden hohe Saugleistungen zum Abpumpen der anfallenden Gasmengen benötigt (siehe Kap. 3.6). Ist dies gewährleistet, so ist die Desorptionsrate proportional zur Signalintensität. Die Fläche unter einem TD-Spektrum liefert dann einen Zahlenwert, der unter

der Voraussetzung, daß alle Teilchen desorbiert sind, der Anfangsbedeckung proportional ist. Aus diesem Grund kann man mit dosisabhängigen Desorptionsexperimenten auch Aussagen über die relative Haftwahrscheinlichkeit bei der Adsorption treffen.

Zur Ermittlung der Restbedeckung bei einer bestimmten Temperatur führt man die Integration über die Rate „zeitumgekehrt“ von der Endtemperatur bis zu dieser Temperatur aus. Für eine Serie von TD-Spektren, die mit unterschiedlicher Anfangsbedeckung aufgenommen wurden, erhält man auf diese Weise Wertepaare von Rate und Temperatur zu einer jeweiligen Restbedeckung. Mit diesen Daten und unter Anwendung der sogenannten „vollständigen“ Auswertemethoden nach King [Kin75] oder Bauer [Bau75] kann man die Aktivierungsenergie zur Desorption und den Frequenzfaktor in Abhängigkeit von der Bedeckung ermitteln. Eine ausführliche Beschreibung und Beurteilung beider Verfahren findet sich bei Schlatterbeck [Sbk98].

Ein weiteres, modellunabhängiges und „vollständiges“ Verfahren zur bedeckungsabhängigen Auswertung von Thermodesorptionsdaten wurde von Habenschaden et al. [Hab84] vorgeschlagen. Danach wird die ansteigende Flanke eines TD-Spektrums in einem kleinen Temperaturintervall betrachtet. Dieses Intervall wird so gewählt, daß bei beginnender Desorption die Bedeckung der Oberfläche um maximal 4% abnimmt und die Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors vernachlässigbar ist. Die Auftragung von $\ln(P)$ über $1/T$ in diesem Intervall liefert die Desorptionsenergie $E(\Theta)$, dividiert durch die Gaskonstante R , als Steigung. Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren, daß keine Annahme über die Größenordnung des Frequenzfaktors notwendig ist. Um diesen auszuwerten, muß Gl. 3.17 nach der Bedeckung bei $T=T_{Peak}$ differenziert werden:

$$\beta \cdot \frac{E}{R \cdot T_{Peak}^2} \cdot \exp\left[\frac{E}{R \cdot T_{Peak}}\right] = \Theta^{m-1} \cdot \nu^m + \Theta^m \cdot \frac{d\nu}{d\Theta} - \nu \cdot \frac{\Theta^m}{R \cdot T_{Peak}} \cdot \frac{dE}{d\Theta} \quad (\text{Gl. 3.18})$$

Für den Fall kleiner Bedeckungen ist die Variation von ν und E mit Θ vernachlässigbar und die beiden letzten Terme von Gl. 3.18 fallen weg.

Für die Auswertung nach King, Bauer und Habenschaden et al. wurde ein Computerprogramm entwickelt, das die errechneten Daten (Layerplots, Lebensdauer, Desorptionsenergie, Frequenzfaktor, Isothermen) simultan graphisch darstellt. Es ist kompatibel zu dem Meßprogramm, das die Thermodesorptionsexperimente steuert.

3.4.1 Temperaturmessung

Die Messung der Proben temperatur erfolgte über ein NiCr-Ni-Thermoelement, das über Punktverschweißung mit der Probe verbunden wurde. Dieser Thermoelement-Typ liefert genügend große Spannungen bei Temperaturen bis zu 7 K und kann bis zu 1500 K eingesetzt werden. Die Thermoelementdrähte werden über eine Stromdurchführung mit NiCr- bzw. Ni-

3 Messmethoden und Experimentelles

Elektroden aus dem Vakuumbereich heraus- und einem elektronischen Verstärker zugeführt. Hierbei wurde darauf geachtet, daß die beiden Drähte nahe beieinander mit den Kupferflächen auf der Platine des Verstärkers kontaktiert wurden, um einen möglichen Temperaturgradienten zwischen der NiCr-Cu- bzw. Ni-Cu-Verbindung und eine daraus resultierende parasitäre Thermospannung möglichst klein zu halten. Der Verstärker wurde von P. Rech entwickelt und besitzt eine elektronische Eispunktreferenz. Die Gesamtverstärkung beträgt 100. Es wurden ein galvanisch entkoppelter Analogausgang und ein Voltage-to-Frequency-Converter (VFC) zur Umwandlung der verstärkten Thermospannung in TTL-Signale vorgesehen.

Zur Messung und Regelung tiefer Temperaturen mußte das Gesamttrauschen am Ausgang des Verstärkers auf Werte unter $300 \mu\text{V}$ gebracht werden (was ca. 0.5 K Rauschen bei 30 K entspricht). Dies wurde durch den Einsatz langsamer Operationsverstärker (OP) und Beschalten der Gegenkopplungspfade mit zusätzlichen Kondensatoren in der Eingangs- und Endstufe erreicht. Die Werte der Kondensatoren wurden so gewählt, daß selbst Heizraten von $>100 \text{ K/s}$ prinzipiell realisierbar sind.

Die Verwendung des VFC im integrierenden Meßverfahren zur Mittelung des Thermoelementsignals schied zur Regelung der Temperatur im Bereich zwischen 30-100 K aus, da die Frequenz des VFCs in diesem Bereich auf ca. 100-800 Hz eingestellt ist. Bei typischen Meßzeiten von 100 ms/Punkt, die bei Gasesorption eine hinreichend gute Zählstatistik im Massenspektrometersignal ergeben, wäre mit dieser Methode eine maximale Auflösung von 30% (bei 30 K) bzw. 11% (bei 100 K) in der Temperatur erreicht worden. Als Alternative wurde ein bereits bestehendes 1-Kanal-Analog-Digital-Wandler-System (entwickelt von P. Rech) intensiv überarbeitet. Das Platinenlayout des 16-Bit-AD-Wandlers wurde besonders sorgfältig ausgelegt und im Bereich der galvanischen Entkopplung des Digitalteils von der Analogseite die parallele Betriebsart der Optokoppler durch eine serielle Arbeitsweise ersetzt. Dadurch wurden die Ausgleichsströme über die digitale Masseleitung um den Faktor 16 reduziert, was die Einstreuungen auf den Analogteil des AD-Wandlers erheblich vermindert. Diese Maßnahmen führten zum Erreichen der theoretischen Rauschgrenze des 16-Bit-AD-Wandlers von $305 \mu\text{V}$ (1 Bit) im $\pm 10 \text{ V}$ -Bereich bei kurzgeschlossenem Eingang. (Zum Vergleich: kommerziell hergestellte PC-16-Bit-AD-Wandler-Meßkarten, die keine galvanische Entkopplung von der PC-Masse besitzen, zeigen ein Rauschen von ca. 4.9 mV (4 Bit)). Zusätzlich wurde in einem hochfrequenzdichten Gehäuse ein 8-Kanal-Multiplexer vor den AD-Wandler geschaltet, um weitere, in Spannungen umgewandelte Meßgrößen mit sehr guter Auflösung digitalisieren zu können.

3.4.2 Temperaturregelung

Das NiCr-Ni-Thermoelement weist bei tiefen Temperaturen ein bedeutende Nichtlinearität in der Thermospannungs-Temperatur-Kennlinie auf. Bei Thermodesorptionsmessungen ist es wichtig,

3 Messmethoden und Experimentelles

die Temperatur der Probe proportional zur Zeit zu verändern, um später aus der Kurvenform der Spektren Rückschlüsse auf den Desorptionsmechanismus ziehen zu können. Aus diesem Grund ist es bei tiefen Temperaturen nicht sinnvoll, über die direkt meßbare Größe „Thermospannung“ einen linearen PID-Regler anzusteuern. Eine weitere Schwierigkeit bei der linearen Regelung der Thermospannung entsteht bei der Regelung selbst. Die Änderung des Thermospannungskoeffizienten mit der Temperatur entspricht bei einer linearen PID-Regelung effektiv einer Änderung der Reglerverstärkungen im integralen, proportionalen und differentialen Anteil. Dies macht sich je nach Voreinstellung der Reglerverstärkungen durch eine ausgeprägte Neigung zum Schwingen des Reglers oder gravierende negative Abweichungen von der Soll-Thermospannung bei höheren Temperaturen bemerkbar.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wird ein digitales Regelverfahren benutzt. Zuerst werden die Reglerverstärkungen α_P , α_I und α_D vorgegeben, die wie bei einer analogen Regelung von der gewählten Heizrate abhängen. Anschließend wird der Heizstrom auf einen empirisch ermittelten Wert I_0 gesetzt, der ebenfalls von der Heizrate abhängt. Nun wird eine Mittelung über 100 Thermospannungswerte durchgeführt und mit einer kubischen Spline-Interpolation die Ist-Temperatur aus einer Temperatur-Thermospannungstabelle errechnet. Wird die vorgegebene Starttemperatur überschritten, setzt die Regelung ein. Die Abweichung der Starttemperaturen innerhalb einer Serie von TD-Messungen beträgt maximal 0.1 K.

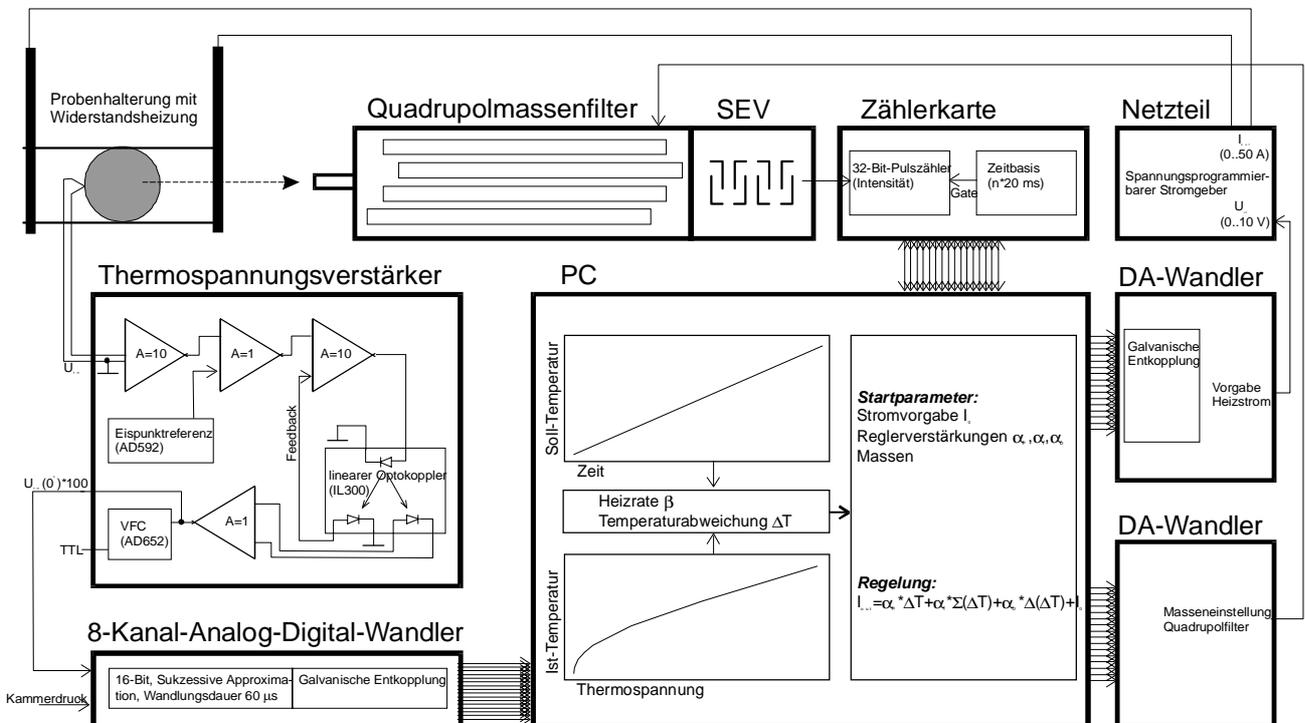


Abbildung 3.7: PC-gestütztes Thermodesorptionsexperiment

3 Messmethoden und Experimentelles

Anschließend wird die Solltemperatur linear mit der Zeit erhöht - wobei als Zeitbasis ein programmierbarer Counter-Chip (AM 9513) auf einer modifizierten PC-Einsteckkarte benutzt wurde - und mit der gemittelten Ist-Temperatur verglichen. Die Differenz ΔT zwischen Ist- und Soll-Temperatur wird als Regelgröße für den in Gl. 3.19 berechneten Heizstrom I_{out} verwendet:

$$I_{out} = \alpha_p \cdot \Delta T + \alpha_I \cdot \sum (\Delta T) + \alpha_D \cdot \Delta(\Delta T) + I_0 \quad (\text{Gl. 3.19})$$

Der erste Term der Gleichung stellt den Proportionalregler dar und sorgt für die Einhaltung der Heizrate. Er läßt eine konstante Temperaturabweichung in der Größenordnung von 1 bis 5 K (je nach Heizrate) zu. Im zweiten Term werden die Abweichungen ΔT aufsummiert (Integration), womit erreicht wird, daß sich die Ist-Temperatur an die Soll-Temperatur angleicht. Der Differentiator im dritten Term regelt die von Meßpunkt zu Meßpunkt auftretenden Differenzen in der Heizrate aus.

Mit der Größe I_{out} wird ein Digital-Analog-Wandler programmiert, dessen Ausgangsspannung dem Heizstromgeber zugeführt wird. Mit einem weiteren DA-Wandler kann das Quadrupolmassenfilter gesteuert werden, so daß mehrere Massen bei einem Temperaturwert gemessen werden können.

Bei sorgfältiger Wahl der Parameter (insbesondere von I_0 und α_I) können Einschwingzeiten von <500 ms und hochkonstante Heizraten bis 15 K/s (bei Widerstandsheizung) im Temperaturbereich von 30 K bis 800 K erreicht werden. Eine kurze Einschwingzeit ist z. B. bei Desorptionmessungen von molekular adsorbiertem Sauerstoff wichtig, da typische Desorptionstemperaturen bei ca. 32 K liegen und der verwendete Kryostat eine minimale Temperatur von 29 K an der Probe erzeugen konnte.

Bei jeder TDS-Messung wird der Verlauf des errechneten Regelstroms I_{out} ebenfalls abgespeichert, um die Startparameter aufgrund der Regelcharakteristik zu optimieren. I_0 könnte durch diesen Regelstrom in nachfolgenden Messungen ersetzt werden, womit in einem iterativen, selbstlernenden Verfahren eine noch bessere Linearität erreicht würde. In der Praxis war ein solches Verfahren aber nicht notwendig.

Der Differentialanteil konnte bei allen Heizraten auf Null reduziert werden. Durch die Trägheit des Heizungssystems machte sich der als Hochpaß wirkende Differentiator lediglich als Rauschverstärker bemerkbar; große Heizraten führten bei hohen D-Werten zu einem oszillierenden Verlauf des Heizstroms durch die größere Verschiebung zwischen Stell- und Regelzeit.

Eine Erweiterung von Gl. 3.19 um einen temperaturabhängigen Term, der die Abstrahlungsleistung ($\sim T^4$) berücksichtigt, ist bei Temperaturen über 800 K und Verwendung einer Leistungssteuerung sinnvoll. Allerdings muß beachtet werden, daß mit dem verwendeten Netzteil der Strom reguliert wurde. Durch die Zunahme des Widerstands der Haltedrätchen mit steigender Temperatur wächst die zugeführte Heizleistung überproportional an ($P=I_{out}^2 \cdot R$), so

daß in der Praxis der Abstrahlungsverlust bis ca. 1100 K kompensiert wurde (bei geringen Heizraten unter 1 K/s konnte dies der Integrator auch bis ca. 1300 K leisten). Eine Leistungssteuerung könnte zukünftig durch die Verwendung eines ausreichend dimensionierten Feldeffekttransistors in Verbindung mit einer Tastverhältnis-Steuerung durch den bereits vorhandenen AM 9513-Counterchip erfolgen. Die hierbei zu schaltenden Ströme von ca. 20 A können allerdings Probleme durch das Auftreten von starken Magnetfeldern und elektromotorischen Kräften bzw. Transienten in der Nähe von signalführenden Leitungen verursachen.

3.5 Inverse Photoemission

Physikalische Grundlagen

Im Unterschied zur Photoemission werden mit der IPE (Inverse Photo-Emission) die unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-niveaus untersucht. Dazu werden Elektronen mit einer Anfangsenergie E_i auf die Probe beschleunigt und koppeln an unbesetzte Energieniveaus oberhalb der Vakuumenergie an. Durch strahlende Übergänge können sie in ein tieferliegendes Energieniveau E_f übergehen. Dies kann man als zeitumgekehrten Prozeß zur PES betrachten.

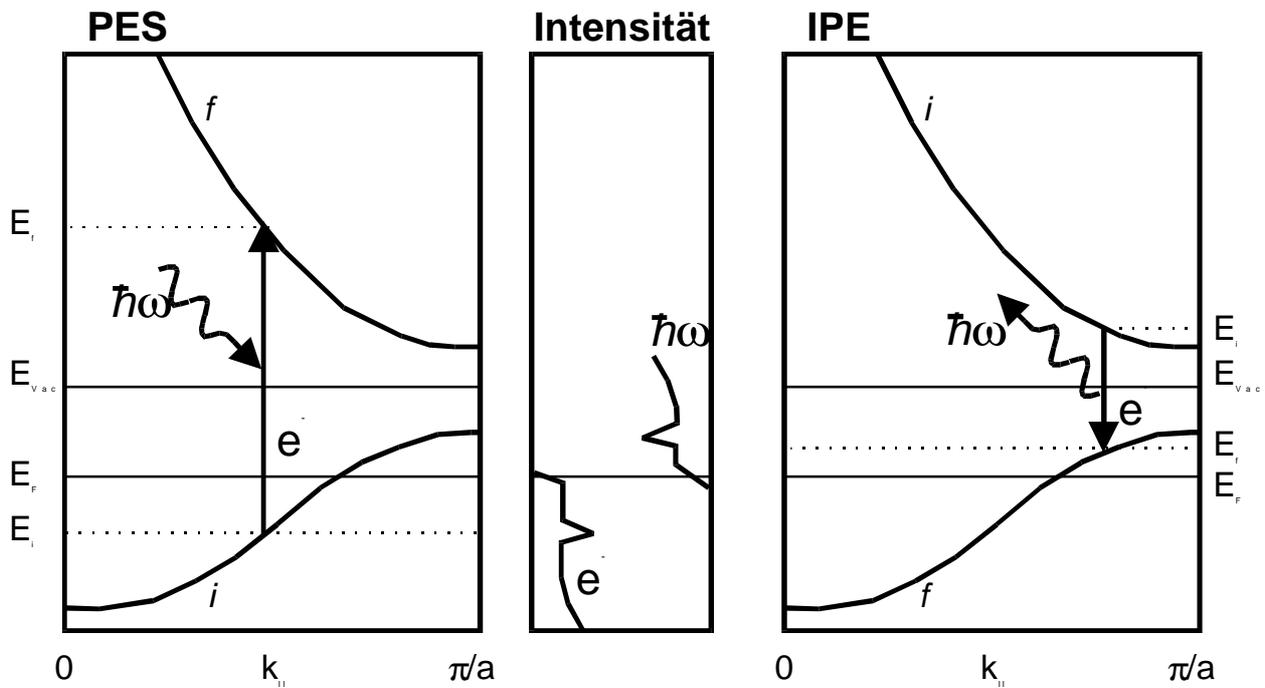


Abbildung 3.8: Vergleich zwischen Photoemission und Inverser Photoemission

3 Messmethoden und Experimentelles

Allerdings sind die Energieniveaus der Endzustände verschieden. Bei der PES findet mit der Photoionisation ein Übergang vom N- zum (N-1)-Elektronensystem statt, während bei der IPE der Endzustand (N+1) Elektronen beinhaltet.

Für die hohe Oberflächenempfindlichkeit von IPE gelten die gleichen Argumente wie bei LEED (Kap. 3.1).

Die Energie- und Impuls-Erhaltung ist analog der Photoemission gegeben:

$$E_i = E_f + \hbar \cdot \omega \quad (\text{Gl. 3.20})$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{G} + \vec{q} \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Für Photonenenergien < 100 eV ist der Photonenimpuls \vec{q} vernachlässigbar gegenüber den Abmessungen der Brillouinzone. Bei Verwendung des reduzierten Zonenschemas erfolgen strahlende Übergänge senkrecht.

Experimentelles

IPE-Messungen können in mehreren Modi durchgeführt werden. So werden technisch aufwendig herzustellende Monochromatoren benutzt, um die entstehende Strahlung energieselektiv zu vermessen [Ulm59], [Des89]. Aufgrund der bereits ohne Monochromatisierung sehr geringen Intensitäten der IPE im Vergleich zur PES sind jedoch lange Messzeiten für eine hinreichend gute Statistik erforderlich. Die Änderung der Energie der einfallenden Elektronen und der Nachweis der Strahlung bei konstanter Photonenenergie ist technisch weitaus einfacher zu realisieren [Dos77]. Diese Methode wird im Falle von Röntgenstrahlung auch Bremsstrahlungs-Isochromaten-Spektroskopie (BIS) genannt. Für niederenergetische Photonen im ultravioletten Bereich ist die Bezeichnung UV-Isochromaten-Spektroskopie gebräuchlich. Sie wurde an der Laborkammer bei den Experimenten zum $\text{O}_2/\text{Ru}(10-10)$ -System angewendet. Im folgenden wird für diese Art der Messung der allgemeinere Begriff IPE benutzt.

Der Nachweis der Strahlung erfolgt mittels eines Geiger-Müller-Zählers, der mit Jod und Argon gefüllt ist und ein Eintrittsfenster aus CaF_2 oder SrF_2 besitzt. Das J_2 -Molekül besitzt eine Photoionisationsschwelle von 9.23 eV. Zusammen mit der Transmissionskante des Eintrittsfensters ergibt sich eine Funktionsweise des Geiger-Müller-Zählers als Bandpaßfilter. Beim SrF_2 -Fenster, das bei den Labormessungen benutzt wurde, liegt die Transmissionskante mit 9.7 eV etwas niedriger als bei CaF_2 (10.23 eV). Die Auflösung des Zählers beträgt 0.5 eV bei einer Transmissionsenergie von ca. 9.53 eV [Rec97]. Für die gesamte Auflösung muß neben den Eigenschaften der zu untersuchenden Probe (endliche Lebensdauer des Endzustands) auch die Energieverbreiterung der einfallenden Elektronen berücksichtigt werden. Um die thermische Verbreiterung möglichst gering zu halten, wurde eine indirekt geheizte BaO-Kathode bei

Temperaturen von ca. 1200° C verwendet. Die indirekte Heizung empfiehlt sich auch, weil keine Energieverbreiterung durch Spannungsabfall an einem direkt zur Elektronenemission verwendeten Filament entsteht.

3.6 Vakuumerzeugung

Die Messungen wurden größtenteils an einer Ultrahochvakuum (UHV)-Apparatur durchgeführt, die von P. Rech im Rahmen seiner Doktorarbeit vorbereitet worden war [Rec97]. Die Empfindlichkeit des Xenon-Ruthenium-Adsorptionssystems bezüglich Restgaskontamination (H₂, CO) machte größere Umbauten an der Kammer erforderlich, um möglichst hohe Pumpgeschwindigkeiten und damit auch einen guten Enddruck zu erreichen.

Das untere Teil des Rezipienten wurde gegen ein wesentlich kleineres Edelstahlelement ausgetauscht. Die vorhandenen Flansche an diesem UHV-Teil machten es möglich, sämtliche Kammerpumpen zentral und ohne Kniestücke zu montieren. Eine Ionengetterpumpe vom Typ NZ 400 der Firma Leybold (**GP**) wurde als Hauptpumpe eingesetzt, um möglichst kohlenwasserstofffreies Vakuum zu erzeugen. Als Förderpumpe wurde eine Turbomolekularpumpe vom Typ Balzers TPU 150 eingesetzt (**TPI**). Zusätzlich wurde ein Plattenventil (CF 100, **PVI**) eingebaut, um die Turbopumpe beim Dosieren von Gasen oder beim Sputtern von der Kammer abzutrennen. Um das Vakuum weiter zu verbessern, wurde eine Diffusionspumpe (Edwards, **DPI**) einerseits als Vorpumpe für die Turbopumpe, andererseits zum Pumpen der differentiellen Pumpstrecke an der Drehdurchführung des Manipulators eingesetzt. Damit wurde das Vorvakuum von ca. $3 \cdot 10^{-2}$ mbar, das durch die Drehschieberpumpe (Typ Leybold, **VPI**) erzeugt wurde, auf $< 1 \cdot 10^{-4}$ mbar verbessert. Eine weitere Turbomolekularpumpe (Leybold 150 l/s, **TP3**) wurde zum Pumpen des oberen Teils der Kammer verwendet, wenn die UV-Lampe (**UV-L**) nicht in Betrieb war. Auch diese Turbopumpe konnte durch ein Plattenventil (CF 63, **PV2**) von der Kammer abgetrennt werden. Eine mit flüssigem Stickstoff kühlbare Titansublimationspumpe (**TSP**) war ebenfalls zentral am Rezipienten anmontiert. Diese wurde bei den Messungen zu molekularem O₂ zur Verminderung des Restgasdrucks eingesetzt. Bei den Xenon-Messungen konnte diese Pumpe nicht verwendet werden, da beim Betrieb Kohlenmonoxid und große Mengen an Wasserstoff freigesetzt werden und Xenon bei 77 K an dem Kühlschild der Pumpe adsorbiert bzw. beim Betrieb desorbiert.

Um eine hohe Pumpgeschwindigkeit und ein niedriges Untergrundsignal bei der Messung der Thermodesorptionsspektren zu erreichen, war es erforderlich, das Massenspektrometer (Typ Balzers QMG 511, **MSP**) differentiell zu pumpen. Dazu wurde der Meßkopf mit dem um 90° versetzten SEV komplett demontiert und an das T-Stück (CF 63) ein weiterer Flansch (CF 35) angeschweißt. An diesen Flansch wurde ein kupfergedichtetes Eckventil (CF 35, **EV3**) montiert, mit dem man die nachfolgende Turbomolekularpumpe (Balzers 40, **TP2**) vom

3 Messmethoden und Experimentelles

Weitere vier Pumpen waren zum Betrieb der UV-Lampe notwendig. Hier fand ein Pumpstand mit zwei Diffusionspumpen (**DP2**, **DP3**) inklusive Kühlfallen (**KF1**, **KF2**) und einer heliumdichten Vorpumpe (**VP3**) Verwendung. Die Saugleistung der Diffusionspumpe **DP3**, die an den Vorvakuumbereich der UV-Lampe angeschlossen war, konnte über ein Drosselventil **DVI** eingestellt werden. Damit war es bei Einstellung auf hohe Saugleistung prinzipiell möglich, den Anteil der durch Stöße der Heliumionen stattfindenden strahlungslosen Abregungsprozesse von He^{++} zu vermindern und bei niedrigem Vorvakuumdruck vorwiegend HeII-Strahlung (40.8 eV) zu erzeugen. Auf der UHV-Seite der Lampe konnte durch Vorschalten einer Turbomolekularpumpe (siehe oben, **TP3**) vor die Diffusionspumpe **DP2** der Gesamtdruck in der Kammer beim Betrieb der Lampe von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar auf $5 \cdot 10^{-10}$ mbar gesenkt werden. Der UHV-Teil der UV-Lampe war über ein Plattenventil (CF 35, **PV3**) von der Turbopumpe abtrennbar, so daß die Saugleistung dieser Turbopumpe für das Pumpen der Kammer zur Verfügung stand, wenn die UV-Lampe nicht benötigt wurde.

Durch den Umbau der Kammer konnte - abgesehen von der wesentlich höheren Pumpgeschwindigkeit - ein um eine Größenordnung verbesserter Enddruck erzielt werden. Ein Basisdruck von $< 5 \cdot 10^{-11}$ mbar wird routinemäßig erreicht.

3.7 Probenpräparation

Die Messungen wurden an drei verschiedenen Ru(10-10)-Kristallen vorgenommen. Die meisten Ergebnisse wurden an einem Kristall erzielt, der bereits in der Diplomarbeit von Regine Küster und in der Doktorarbeit von Peter Rech vermessen worden war. Eine Grundpräparation war in der vorliegenden Arbeit erforderlich, da am Kristall zwecks schnellerer Abkühlung durch Reduzierung der Masse die Ecken abgetragen worden waren (am Kristalllabor des FHI in Berlin), so daß sich seine Geometrie von einer quadratischen in eine achteckige Form änderte. Anschließend wurde der Kristall mechanisch poliert, bevor eine elektrochemische Präparation mit Natriumhypochlorit-Lösung erfolgte. Vor der elektrochemischen Behandlung zeigte der Kristall stark verbreiterte LEED-Spots und damit eine hohe Defektstellenkonzentration. Nach zwei Wochen, in denen die Grundpräparation teilweise nach [Ore77] und [Ku77] angewendet wurde, wies der Kristall ein LEED-Bild mit scharfen Reflexen und schwachem Untergrund auf. Ru besitzt wie C bei ~ 273 eV eine Augerlinie. In den Augerspektren wurde nach Anwendung des Kriteriums [Mus82], [Har86]

$$R = \frac{Ru_{274} + C_{272}}{Ru_{235}} \quad (\text{Gl. 3.22})$$

für R ein Wert von 1.8(1) erhalten, so daß Kohlenstoffverunreinigungen der Oberfläche weitestgehend auszuschließen waren. Die Nachweisempfindlichkeit von AES bezüglich

3 Messmethoden und Experimentelles

Kohlenstoff erwies sich allerdings im Falle des Rutheniums für die Xenon-Messungen als nicht ausreichend. Verunreinigungen mit Schwefel wurden in den Spektren nicht detektiert.

Der Kristall wurde pro Meßtag mindestens einmal nach einer Standardmethode präpariert, die im folgenden aufgeführt wird, da sie sich geringfügig von der Methode unterscheidet, die in den eingangs erwähnten Arbeiten verwendet worden war. Als Sputtergas wurde Neon benutzt, um Kondensation an der zweiten Kaltkopfstufe zu vermeiden. Die Ionenenergie wurde von 1 keV auf 500 eV reduziert. Damit wurde eine bessere Ordnung der Oberfläche erzielt, was sich durch eine erhöhte Intensität und Schärfe der LEED-Phasen bei Xenonadsorption zeigte. Vor dem Sputtern wurde der Kristall 2 Minuten auf 1450 K getempert und nach dem Erreichen eines Drucks von weniger als $2 \cdot 10^{-10}$ mbar noch einmal kurz auf 1450 K geflasht. Die Temperatur des Kristalls wurde während des Sputterns auf 600 K gehalten, um Adsorption von CO und H₂ aus dem Restgas auszuschließen. Nach 20 Minuten Sputtern wurde bei 300 K 0.25 ML O₂ angeboten und 3-4 mal für 2 Minuten auf 1450 K getempert, um Kohlenstoffreste von der Oberfläche abzureagieren und den Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurde ein zweites Mal 15 Minuten gesputtert und die Probe kurz auf 1450 K geflasht. Die Qualität der Oberfläche ließ sich durch TD- und LEED-Experimente mit Xenon schnell und zuverlässig abschätzen. Die LEED-Phasen, die durch Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur entstehen [Rec97], [Bur95], waren als Indikator für eine wohlgeordnete Oberfläche nicht ausreichend. Obwohl die Überstrukturreflexe der Sauerstoffphasen eine langreichweitige Ordnung nahelegten, wurde erst durch die oben erwähnte Standardpräparation eine optimale Einstellung der Xe-LEED-Phasen möglich.