



The m a

UNTERSUCHUNG DER OXYDATION AUF DER EISEN(111)-FLÄCHE
MIT HILFE LANGS. IONENLEITENDEN.

Dem Wissenschaftsrat der Technischen Universität Dresden
vorgelegte Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor des Wissenschaftszweiges Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.),

vorgelegt von
mgr. **inz.** Walerian Arabczyk,
geboren am 06.06.1944 in Pozniakowszczyzna

und

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Wissenschaften
(Dro se. nat.),

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Dr. rer. nat. Hans-Joachim Milssig,
geboren am 26.09.1940 in Breslau

Tag der Einreichung: 29.07.1977

Gutachter: Prof. Dr. phil. habil. A. Recknar, TU Dresden
- Prof. Dr. rer. nat. habil. N. Forker, TU Dresden

Genehmigt/nicht genehmigt

Vertraulichkeitsgrad: nicht vertraulich

Vorsitzender der Prüfungskommission

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1.	EINLEITUNG	1
2.	EXPERIMENTELLE METHODEN	10
2.1.	Interferenz elastisch gestreuter langsamer Elektronen (LEED)	10
2.2.	Messung der Reflexintensität bei LEED als Funktion der Primärelektronenenergie	13
2.3.	Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES)	15
2.4.	Messung von Änderungen der Austrittsarbeit (WFC)	21
2.5.	Kristallisations- und Einlaßsystem für aggressive Gase	28
3.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	32
3.1.	Untersuchungen an der sauberen Oberfläche	32
3.1.1.	Präparation	32
3.1.2.	AES-Messungen	34
3.1.3.	Änderung der Austrittsarbeit (WFC)	41
3.1.4.	LEED-Messungen	44
3.1.4.1.	Beugungsbilder	44
3.1.4.20	Intensitätsspektren	53
3.2.	Oxydation der sauberen Oberfläche	79
3.2.1.	Oxydationskinetik	79
3.2.1.1.	AES-Messungen	
3.2.1.1.1.	Schichtdicken bis zu einer Monoschicht	80
3.2.1.1.1.1.	Abhängigkeit des Sauerstoffbedeckungsgrades θ_0 - von den makroskopischen Variablen Druck p , Zeit t und Temperatur T	92
3.2.1.1.1.2.	Vergleich der Ergebnisse mit einem theoretischen Modell	105
3.2.1.1.1.3.	Chemische Verschiebungen im Auger-Elektronen- Spektrum infolge der Oxydation von Eisen	117
3.2.1.102	Schichtdicken über einer Monoschicht	129
3.2.1.2.	LEED-Intensitätsmessungen	142
3.2.1030	Änderungen der Austrittsarbeit (WFC)	159

3.2.2.	Geometrische Oberflachenstrukturen	163
3.2.2.1.	Oxydation bei Zimmertemperatur	163
3.2.2.2.	Thermische Behandlung der sauerstoffbedeckten Oberflache	174
3.2.2.2.1.	Ausgangszustand: p(1x1)-0-Überstruktur	177
3.2.2.2.2.	Ausgangszustand: Oxidstruktur	190
3.3.	Oxydation der schwefelbedeckten Oberflache	202
3.3.1.	AES-Messungen	202
3.3.2.	LEED-Intensitätsmessungen	214
3.3.30	Vergleich der Oxydation von sauberer und schwefelbedeckter Oberflache	221
3.4.	Adsorption von Wasserdampf auf der sauberen und oxidierten Oberflache	223
4.	ZUSAMMENFASSUNG	235
5.	LITERATUR	248
6.	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE	254

1. EINLEITUNG

Boinahe auf jedem beliebigen Metall bilden sich unter dem Einfluß von gasförmigem Sauerstoff Oxide aus. Der Prozeß ihrer Entstehung, die Oxydation, stellt eine erste Form der Korrosion dar, bei der die Erosion des Festkörpers im weitesten Sinne durch die chemische Wirkung der Umgebung hervorgerufen wird.

Besonders vielfältig und kompliziert sind die Vorgänge in der Anfangsphase der Oxydation einer sauberen Metalloberfläche.

Wegen der an einer Oberfläche gestörten dreidimensionalen Periodizität treten dort oft nicht abgesättigte Valenzen auf, die eine Bindung von Fremdatomen oder -molekülen ermöglichen, sobald der reaktive Bestandteil des Umgebungsgases mit den Oberflächenatomen zusammenstoßt. Man spricht von einer Adsorption, an die sich eine chemische Reaktion anschließen kann.

Initial-Oxidphasen bestehen aus ultradünnen Oxidfilmen, deren Dicke 5. μ m nicht überschreitet, also in der Größenordnung einer monatomaren Bedeckung liegt. Sie formieren sich, indem verschiedene Prozesse wie

- die Chemisorption des Sauerstoffes;
die Lösung des Sauerstoffes im Metallsubstrat;
- Platzwechselforgänge zwischen Sauerstoff- und Metallatomen und
- die Oberflächenumordnung, die zu zweidimensionalen Konfigurationen von Sauerstoffatomen und Metallatomen auf der Oberfläche führt,

allein oder auch gleichzeitig ablaufen können.

Gegenwärtig ist für viele spezielle Systeme unter gegebenen experimentellen Bedingungen nicht bekannt, welcher Mechanismus wirksam wird, wobei es durchaus möglich ist, daß auch noch andere als die genannten in Betracht kommen. Die heute verfügbaren experimentellen Methoden, deren Auflösung z. T. Bruchteile einer Monoschicht und auch einzelne Atome nachzuweisen gestattet, lassen jedoch erwarten, daß der Einblick in die spezifischen durch die Struktur bedingten Eigenschaften der euk-

heren Oberfläche und in die Wechselwirkungen zwischen den Partnern in der Adsorptionsbindung oder zwischen den adsorbierten Teilchen schnell zunehmen wird.

Mit der Sauerstoffexposition geht der ultradünne Oxidfilm in den Bereich des sehr dünnen Oxidfilms über, der eine Dicke von 5 Å bis 50 Å umfasst. Dann existiert bereits eine Barriere, die das Metall von der Sauerstoffatmosphäre trennt, so dass für die weitere chemische Reaktion Ionen- und Elektronenströme durch die Schicht notwendig sind. Wenn wir voraussetzen dürfen, dass der Oxidfilm frei von Rissen und makroskopischen Poren ist, nimmt die chemische Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Anfangsstadium ab, weil es mit wachsender Schichtdicke im Mittel länger dauert, bis ein gegebenes Teilchen durch die Schicht diffundiert ist. Auf diese Weise bilden Oxide häufig Schutzschichten, die die weitere Oxydation hemmen. Deshalb ist die Messung der Zunahme der Oxidschichtdicke mit der Zeit unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen das wesentlichste Anliegen der experimentellen Oxydationskinetik.

Die verhältnismäßig geringe Anzahl gesicherter experimenteller Daten zur Oxydationskinetik im Anfangsschritt lässt es heute noch nicht in ausreichendem Maße zu, theoretische Modelle zu prüfen und weiterzuentwickeln, um sie auf praktisch bedeutsame Probleme anwenden zu können. Dies liegt vor allem daran, dass es erst in den letzten zehn Jahren gelungen ist, oberflächenspezifische Untersuchungsmethoden unter Ultrahochvakuumbedingungen einzusetzen.

Die Messung der Oxydationsgeschwindigkeit auf sauberen Metall-Einkristallen in reiner Sauerstoffatmosphäre bei Partialdrücken unterhalb von 10^{-3} Torr wird grundlegende Informationen über den Einfluss der geometrischen, der chemischen und der elektronischen Struktur auf den Reaktionsablauf an der Grenzfläche liefern. Damit sind zwar noch keine Aussagen über die Bildungsgeschwindigkeit von Rost unter Umweltbedingungen möglich, doch sollte es mit solchen Ergebnissen gelingen, die Metallkorrosion in systematischer Weise zu hemmen.

Aber nicht nur Oxide können eine Metalloberfläche vor weiterer Korrosion schützen, sondern auch Sulfide und Halogenide. Da die Bildung solcher Verbindungen ebenfalls bewirkt, daß jedes Metallatom oder -ion starker positiv geladen wird, kann die Reaktion eines Metalles mit Schwefel oder einem Halogen im Sinne der chemischen Terminologie auch als Oxydation angesehen werden.

Die physikalischen Prozesse in den Sulfid- und Halogenid-schichten ähneln denen in den Oxidschichten und sind geschwindigkeitsbestimmend für die weitere chemische Reaktion zwischen dem Metall und dem Umgebungsgas.

Bisher wurde die Oxydation als Primärschritt bei der Korrosion und damit als störende Erscheinung diskutiert. Die Adsorption von Sauerstoff auf einer Metalloberfläche kann aber auch dazu dienen, die Geschwindigkeit und Richtung bestimmter chemischer Reaktionen im Sinne einer heterogenen Katalyse zu beeinflussen. Die besonderen Eigenschaften der Oberflächenatome, die sich im Vergleich zum Volumen in einer geänderten Elektronendichte, Wertigkeit und in einem anderen koordinativen Verhalten ausdrücken, können im Prozeß der Adsorption dazu führen, daß die Bindung innerhalb des Sauerstoffmolekülls aufgespalten wird. Der Sauerstoff befindet sich dann an der Oberfläche in einem aktivierten Zustand, d.h., er ist reaktionsbereit. Wird nun ein zweiter zu oxidierender Reaktant gleichzeitig adsorbiert, so können beide im aktivierten Zustand an der Katalysatoroberfläche reagieren.

Um eine solche katalytische Reaktion zu verwirklichen, muß der Katalysator

- die Reaktanten in ausreichender Menge adsorbieren können (Zahl der freien Adsorptionsplätze);
- die Reaktanten auf zueinander günstig gelegenen Plätzen adsorbieren;
- Adsorptionsbindungen eingehen, die nicht zu fest sind, so daß eine weitere Reaktion möglich wird;
- die Desorption des Reaktionsproduktes zulassen.

Die heute vorhandenen Kenntnisse über die Adsorption von Sauerstoff auf Übergangsmetallen, sei es unter dem Gesichtspunkt der Korrosion oder Katalyse, sind weitgehend empirisch. Man versucht zwar, die an diesen Systemen meist sehr feste Chemisorptionsbindung einerseits über die Elektronenbandstruktur und andererseits über die Geometrie der Oberflächen zu verstehen, doch gibt es Beispiele, die sowohl für als auch gegen die eine oder andere Vorstellung sprechen.

Eine exakte quantitative Theorie der Chemisorption kann deshalb nur auf quantenmechanischer Grundlage aufbauen. Ihre allgemeinen Ansätze sind verfügbar, sie lassen sich aber noch nicht auf spezielle Metall-Adsorptionssysteme anwenden, weil die elektronische und die geometrische Struktur der Metalloberflächen noch nicht genügend erforscht sind.

Unter den Metallen kommt dem Eisen eine besonders große volkswirtschaftliche Bedeutung zu.

Einerseits ist Eisen Hauptbestandteil der unlegierten und legierten technischen Eisenwerkstoffe, die mehr oder weniger der Korrosion unterliegen, und andererseits ist es ein verbreiteter, weil billiger Katalysator der chemischen Industrie. Es sei an dieser Stelle nur auf die Bedeutung der (111)-Fläche des Eisens für die katalytische Ammoniaksynthese nach dem HABER-BOSCH-Verfahren hingewiesen.

Um die Vielzahl der physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Festkörperoberfläche zu reduzieren, werden Grundlagenuntersuchungen zur Korrosion und heterogenen Katalyse häufig auf niedrigindizierten Einkristalloberflächen durchgeführt; denn sie besitzen einen besonders hohen Grad der Symmetrie.

Langsame Elektronen, d.h. Elektronen mit Energien im Bereich von 10 eV bis 1000 eV, dringen nur wenige Atomlagen tief in den Festkörper ein und sind deshalb unter Ultrahochvakuumbedingungen besonders geeignet, um die äußere Eisenoberfläche und dünnste Fremdschichten, die durch Adsorption oder Ausscheidung entstanden sein können, zu untersuchen.

Da die Prozesse auf Festkörperoberflächen sehr kompliziert und komplex sind, besteht eine grundlegende experimentelle Forderung darin, verschiedene, sich ergänzende Untersuchungsmethoden an ein und demselben Oberflächenzustand einzusetzen, um ihn so umfassend charakterisieren zu können.

In der vorliegenden Arbeit werden folgende oberflächenspezifische Methoden verwendet:

- die Interferenz elastisch gestreuter langsamer Elektronen (**LEED**) mit Messung der Reflexintensität als Funktion der Primärelektronenenergie, um Informationen über die laterale Periodizität, Menge und relative Lage der Adsorptatome bezüglich der Substratatome zu erhalten;
- die Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES), die die qualitative und quantitative chemische Analyse, kinetische Studien (Schichtdickenmessung) und Bandstrukturuntersuchungen gestattet;
- die Messung von Änderungen der Austrittsarbeit (WFC), die Aussagen über das Oberflächendipolmoment (Größe und Richtung des Elektronenüberganges), den Bedeckungsgrad und im Prinzip auch über die Ladungsverteilungen liefert.

Das Studium von Adsorptionsschichten und Oberflächenreaktionen im atomaren Bereich auf α -Eisen wurde von PIGNOCCO und PELLISSIER [1.1], SZOSTAK und MOLRE [1.2], MOLIÈRE und PORTELE [1.3], PORTELE [1.4] sowie von LAZNICKA [1.5] eingeleitet. Als Untersuchungsmethoden setzten sie die Beugung mit Hilfe langsamer Elektronen ein. Das damals primär zu lösende Problem bestand darin, „saubere“ niedrigindizierte Eisenoberflächen herzustellen. Eisen bereitet in dieser Hinsicht besondere Schwierigkeiten, weil sich sein bei Zimmertemperatur kubisch raumzentriertes Gitter bei $916\text{ }^{\circ}\text{C}$ in ein kubisch flächenzentriertes umwandelt, wobei die einfraktale Ordnung verlorenght.

Temperaturen bis $916\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind jedoch nicht ausreichend, um allein durch eine Wärmebehandlung die saubere Oberfläche zu erzeugen. Das ist der Grund dafür, weshalb anfangs Eisenwhisker

den massiven Eiseneinkristallen vorgezogen wurden; denn die natürllich gewachsenen Oberflächen brauchten nicht noch zusätzlich mechanisch bearbeitet zu werden.

Obwohl in diesen Arbeiten der Reinheitsgrad der erzeugten Ausgangsflächen für die Adsorption nicht sicher gekennzeichnet werden kann, weil die Auger-Elektronen-Spektrometrie noch nicht verfügbar war, bemühten sich die Autoren um Aussagen über das Wachstum von Oxidschichten auf niedrigindizierten Eisenflächen. Die erhaltenen Ergebnisse auf der (100)- und auf der dichtest gepackten (110)-Fläche zeigen, dass verschiedene Initialzustände der Oxydation einer FeO-ähnlichen Struktur vorangehen, wobei starke epitaktische Beziehungen zum Substrat bestehen.

Obwohl die am lockersten gepackte Fe(111)-Fläche im Hinblick auf die heterogene Katalyse die interessanteste zu sein scheint, wurde sie anfangs nicht und bis heute nur vereinzelt untersucht, weil an ihr bisher alle üblichen Reinigungsprozeduren versagten. Die ersten LEED-Ergebnisse von der als "sauber"¹¹ bezeichneten Fe(111)-Fläche veröffentlichten KOBAYASHI und KATO [1.6] bzw. KATO und KOBAYASHI [1.7], nachdem sie sich zunächst in [1.8] mit der (100)-Fläche beschäftigt hatten. Die Arbeit [1.7] enthält bereits Intensitätsprofile des 00-Reflexes als Funktion der Primärelektronenenergie für die drei niedrigindizierten "sauberen" Eisenflächen und den Versuch ihrer Deutung vom Standpunkt der kinematischen Beugungstheorie.

In der Folgezeit wurden dann verstärkt sich ergänzende Untersuchungsmethoden zum Studium des Anfangsschrittes der Oxydation auf den Flächen (100) und (110) eingesetzt. Während SEWELL u.a. [1.9] die durch Elektronen engeregte Röntgenemission mit der Reflexionsbeugung hochenergetischer Elektronen (RREED) kombinierten, verwendeten MELMED und CARROLL [1.10] neben LEED noch die Ellipsometrie und führten Messungen der Oberflächenpotentiale durch. Auch die photoelektrischen Austrittsarbetsmessungen in Verbindung mit LEED von UEDA und

SHIMIZU [1.11] sind hierzu nennen, die sie beim Reinigungsprozess der Fe(100)-Fläche machten.

Die Interpretation der Struktur ergebnisse in diesen Arbeiten verdeutlicht, daß es unbedingt notwendig ist, die Beugungsmethoden durch eine Methode zu ergänzen, die den untersuchten Oberflächenbereich auch chemisch zu analysieren gestattet.

Nachdem die Entwicklung der Auger-Elektronen-Spektrometrie so weit gediehen war, daß sie routinemäßig eingesetzt werden konnte, werden seit 1973 nahezu alle Adsorptionsexperimente unter AES-Kontrolle durchgeführt.

Wie die Arbeiten von LEYGRAF und EKELUND [1.12], UEDA und SHIMIZU [1.13], [1.14], [1.15], KANAJI u.a. [1.16], HORIGUCHI und NAKANISHI [1.17], WATANABE u.a. [1.18] sowie von VIEFHAUS [1.19] an den (100)- und (110)-Flächen zeigen, können nun die Oberflächenzustände während des Oxydationsprozesses chemisch qualitativ und in zunehmendem Maße auch quantitativ analysiert werden, wodurch auch der Einfluß von Verunreinigungen auf den Reaktionsablauf deutlich wird.

Sieht man diese Untersuchungen über die Wechselwirkungen von Sauerstoff mit Eiseneinkristalloberflächen, so fällt auf, daß sie sich

- auf die (100)- und (110)-Flächen beschränken und
- noch Widersprüche enthalten, die vor allem den Anfangsschritt der Chemisorption betreffen.

Während sich in neuesten Veröffentlichungen SIMMONS und DWYER [1.20] dem Einfluß von Struktur und Zusammensetzung der Fe(100)-Fläche auf die Adsorptionskinetik widmet, gelingt es LEGG u.s. [1.21], für Sauerstoff auf Fe(100) aus LEED-Intensitäts-Energie-Kurven mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie die Lage der Adsorptionsatome bezüglich der Substratatompositionen zu spezifizieren. In ähnlicher Richtung bemühen sich auch GAFNER und FEDER [1.22] bzw. FEDER und GAFNER [1.23], die an der nahezu sauberen Fe(110)-Fläche und an der mit CO oder N₂ bedeckten Fläche solche Spektren gemessen

haben. Es ist ihnen gelungen, mittels eines dynamischen LEED-Formalismus Intensitätsprofile nicht ordentlich reflektierter Strahlen der sauberen Fe(110)-Fläche zu berechnen, die gut mit den experimentellen Profilen übereinstimmen. Daraus folgern sie, da sowohl die saubere als auch die mit geringen Mengen CO oder N₂ bedeckte Eisenfläche nicht rekonstruiert war.

Bemerkenswert sind auch die Beiträge von ERTL und WANDELT [1.24], SEO u.a. [1.25] sowie von NYBERG [1.26], die versucht haben, mit elektronenspektrometrischen Methoden (Photoelektronenspektrometrie, Schwellenenergie-Spektrometrie Auger-Elektronen-Spektrometrie) die elektronischen Eigenschaften sauberer und oxydierter polykristalliner Eisenoberflächen zu kennzeichnen, damit die verschiedenen Oxidphasen identifiziert werden können.

Wie aus der Literaturrecherche hervorgeht, sind die Kenntnisse über die Adsorption von Gasen auf der Fe(111)-Fläche außerordentlich lückenhaft. Diese Tatsache und die Notwendigkeit, insbesondere die O₂-Adsorptionskinetik zu studieren, um den Chemisorptionsprozess im Hinblick auf die Bildung und Zerstörung von Passivschichten und auf die heterogene Katalyse besser verstehen zu können, waren Anlass für die vorliegende Arbeit. Teilergebnisse, die die Struktur der sauberen Eisen(111)-Fläche, die Ausscheidung von Volumenverunreinigungen sowie die Struktur und Bildungskinetik von Initial-Oxidphasen betreffen - wurden von ARABICZYK und MUSSIG [1.27], [1.28] bzw. von MUSSIG und ARABICZYK [1.29] bereits veröffentlicht.

In diese Zeit fällt auch eine Arbeit von TAGA u.a. [1.30], die mit LEED und die Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen der Fe(111)- bzw. Fe(110)-Fläche und Verunreinigungsatomen, die infolge einer Wärmezufuhr aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren, untersucht haben.

Mit dem letzten Kapitel der vorliegenden Arbeit, das sich mit der Adsorption von Wasserdampf auf der Eisen(111)-Fläche beschäftigt, beabsichtigen die Autoren, einen Beitrag zu lei-

sten, der die Brilcke zur atmospherischen Korrosion schlagen hilft; dennes sind nur wenige Versuche bekannt [1.31], Wasserdampf unter Ul rahochvakuumbedingtLÅgen zu adsorbieren.-

2. EXPERIMENTELLE METHODEN

2.1. Interferenz elastisch gestreuter langsamer Elektronen (LEED)

Langsame Elektronen, d.h. Elektronen mit Energien zwischen 10 eV und 300 eV, treten in starke Wechselwirkung mit der Materie. Deshalb ist ihre mittlere freie Weglänge ohne Energieverlust auf wenige Atomlagen beschränkt, und sie sind somit unter Ultrahochvakuumbedingungen für die Untersuchung von Festkörperoberflächen bzw. darauf kondensierter Stoffe geeignet.

Bei der LEED-Methode schießt man solche Elektronen einheitlicher Energie auf einkristalline Proben und selektiert mit Hilfe eines Gegenfeldspektrometers den elastisch gestreuten Anteil im Sekundarelektronenspektrum (Abb. 1). Da die Wellenlänge der Elektronen bei einer Beschleunigungsspannung $U_B = 100$ V nach

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U_B}} \text{ \AA} \quad (U_B \text{ in Volt}) \quad (2.1)$$

etwa 1 Å beträgt, kann man die Interferenz dieser Wellen mit den periodischen Kristallgittern erwarten.

Wenn wir die einfallende ebene Welle durch den Wellenvektor $\vec{k}_0(x, y, z)$, die auslaufenden Wellen durch \vec{k} und den Abstand zwischen zwei beliebigen Streuzentren durch $\vec{r} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2$ (l_1, l_2 ganzzahlig) kennzeichnen, ist der Phasenunterschied zwischen den auslaufenden Wellen $\Delta\phi = (\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}$. Bei periodischer Anordnung der Streuzentren erhält man Beugungsmaxima, wenn die Bedingungen

$$\begin{aligned} (\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot (l_1 \vec{a}_1) &= n \cdot 2\pi \\ (\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot (l_2 \vec{a}_2) &= m \cdot 2\pi \end{aligned} \quad n, m = \text{ganzzahlig} \quad (2.2)$$

erfüllt sind. Mit $s = \vec{k} / |\vec{k}|$ und $|\vec{k}| = 2\pi / \lambda$ ergeben sich daraus die beiden Laue-Bedingungen

$$\begin{aligned} \langle 5c-s \rangle \quad a_1 &= h/\lambda \\ \left(\begin{array}{l} - SJ \\ a_2 \end{array} \right) &= k\text{\AA} \end{aligned} \quad h, k = \text{ganzzahlig} \quad (2.3)$$

flir die Oberflächenbeugung. Damit sind bei vorgegebener Einfallrichtung $\frac{3}{4}$ alle möglichen Beugungsrichtungen sfestgelegt.

Wegen der fehlenden dritten Laue-Bedingung besitzt die Oberflächenbeugune einige typische Unterschiede im Vergleich zur Baugung an Kristallen. Sind nämlich drei Laue-Bedingungen zu erfyllen, dan:o, flihren bereits kleine Anderu.r...gender Energie bzw. des Einfallswinkels der Primarelektronen zum Verschwinden der Reflexe. Bei der Oberflächenbeugu..."'lghingegen bewegen sich die Reflexe mit der Energie auf den 0 0-Reflex zu, und ihre Zahl vergrößert sich. Auch wenn die. Einfallsrichtung der Primarelektronen variiert wird, bleiben die Reflexe erhalten; sie verändern lediglich ihre Lage. Daraus folgt ur.,mittelba , daß polykristalline Oberflächenbereiche flir die zweidimensionale Beugung ungeeignet sind, weil sie zur Überlagerung der Eillzel eflexe filhren, was sich letztlich in eir.er diffus gestreuten Intensitat au.Bert.

Tatsächlich stellt die Beugung mit langsamen Elektronen einen Übergang von der reinen Oberflächenbeugung mit zwei Laue-Bedingungen zur Kris allbeugung mit drei Laue-Bedingungen dar; denn bei LEED-Experime:nten ist zu beobachten, daß die Refle::-:e in Abhängigkeit von der Energie nicht nur ihren Ort, .sondern auch ihre Intensitat andern, worin sich die Kristallperioli-zitat senkrecht zur Oberfläche ausdrlickt.

Im allgemeinen kanna mit LEED folger.de GroBen bestimmt we - den:

- die Lage der Beugungsreflexe auf einem Leuchtschirm bei fester Primarenergie und Einfallsrichtung;
- die Intensitet der Reflexe als Funktion der Energie bei fester Einfslsrichtung;
- die Intensitat der Reflexe als runktion der Temperatur bei fester Energie und Einfallsrichtung;

- die Größe und die Form der Reflexe als Funktion der Energie, der Temperatur oder des Bedeckungsgrades mit adsorbierten Atomen bzw. Molekülen.

Aus ihnen ergeben sich Informationen über

- die laterale Periodizität der Oberfläche;
- die Lage der Atome in der Elementarzelle;
- die Schwingungsamplituden der Oberflächenatome;
- Abweichungen von der lateralen Periodizität (z.B. Größe und relative Lage geordneter Bereiche, Stufen usw.).

LEED ist also eine Methode, die es gestattet, die atomare Struktur von Einkristallobersflächen und von dünnsten kristallinen Oberflächenschichten zu untersuchen.

Sie ist aber nicht geeignet, um Atomsorten voneinander zu unterscheiden, weil es für langsame Elektronen keine einfache Beziehung zwischen den Streuquerschnitten der Atome und ihrer Ordnungszahl gibt. Daraus entstehen einige spezielle theoretische Schwierigkeiten bei der Deutung von Intensitäts-Energie-Spektren, und es folgt die Notwendigkeit, LEED mit anderen Methoden, z.B. mit der Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES), zu kombinieren.

Die Untersuchungen wurden in dem kommerziellen LEED-System 240 von VACUUM (USA) durchgeführt, das mit vier Netzelektroden ausgerüstet ist. Das Gerät besitzt treibmittelfreie Pumpen (Kryosorptions-, Ionengetter- und Titansublimationspumpen), die im Rezipienten einen Druck von 10^{-10} Torr erzeugen. Zur In-situ-Präparation der Probenoberfläche kann die Probe geheizt, mit niederenergetischen Ionen beschossen und über Gaseinlaßsysteme einer definierten Gasatmosphäre ausgesetzt werden.

- 2.2. Messung der Reflexintensität bei LEED als Funktion der Primärelektronenenergie

Um zusätzlich in der LEED-Apparatur die Reflexintensitäten als Funktion der Primärelektronenenergie messen zu können, haben wir einen Faraday-Kollektor, der wie in Abbildung 1 angeordnet ist, gebaut. Er kann auf einem Großkreis, in dessen Mittelpunkt der Kristall steht, um insgesamt 332° geschwenkt

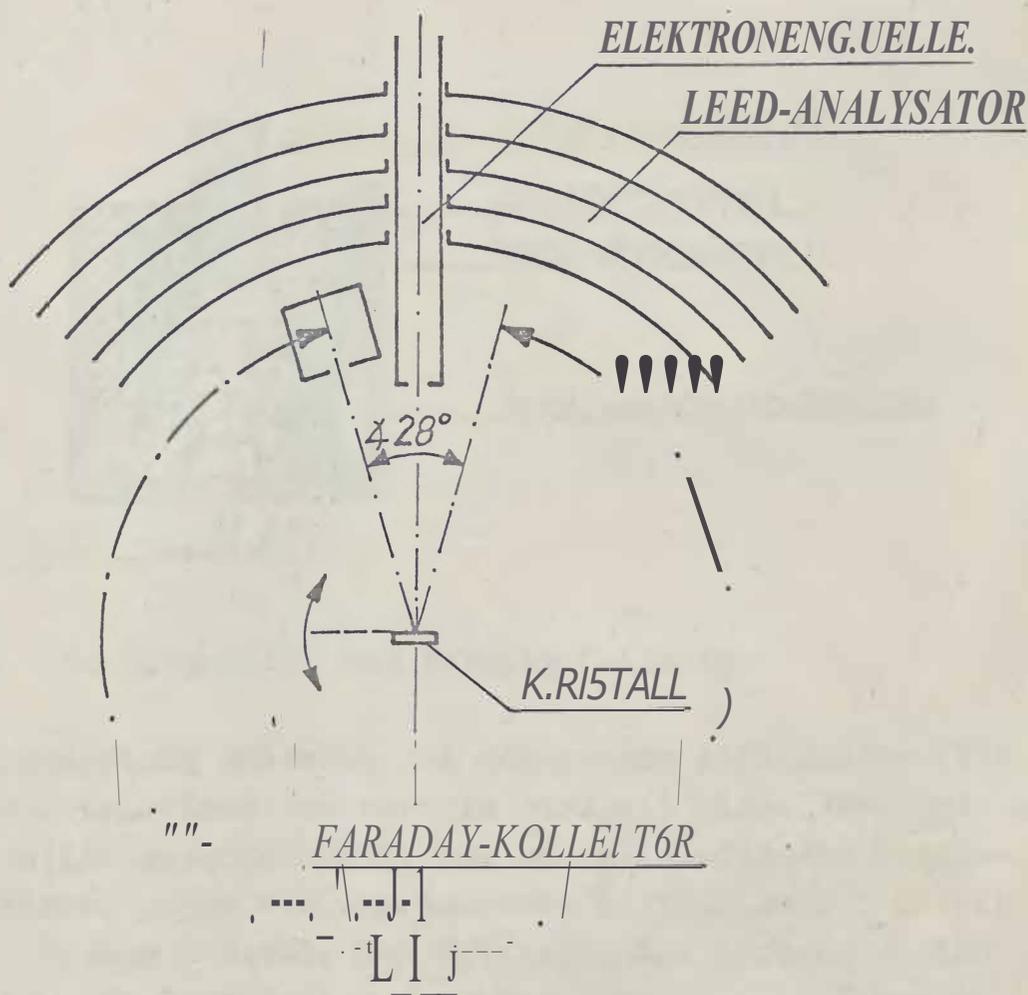


Abb. 1 Anordnung und Bewegungsmöglichkeit des Faraday-Kollektors in der LEED-Apparatur

werden. Der minimale Einfallswinkel der Primärelektronen beträgt 1° . Weil sich der Kollektor beim Messen der Reflexintensitäten vor den sphärischen Netzen des LEED-Analysators befindet, besitzt er eine Gegenspannungselektrode, durch die nur die elastisch gestreuten Elektronen auf den Auffänger gelangen können. Die Auffangerelektrode wurde kegelförmig gestaltet, um das Austreten von Sekundärelektronen weitgehend zu verhindern (Abb. 2). Der Kollektor erfährt ein Elektronenblindfeld mit einem Öffnungswinkel von 2° ; seine Energieauflösung ist besser als 3,6 % der einfallenden Strahlenergie.

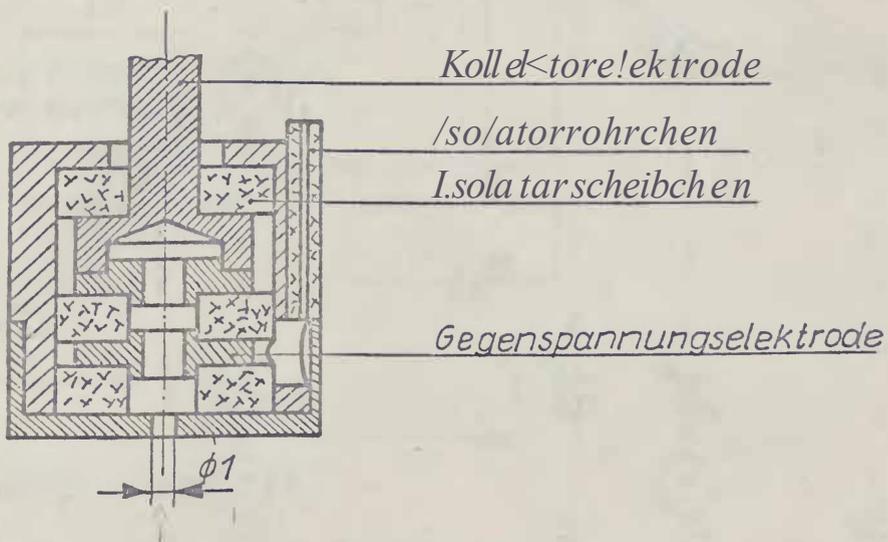


Abb. 2 Schnitt durch den Faraday-Kollektor

Der Zusammenhang zwischen der gemessenen Reflexintensität und der Primärelektronenenergie wird mit einem XY-Koordinatenschreiber aufgezeichnet. Wir stabilisieren den Primärstrahlstrom, indem wir ihn indirekt kontinuierlich messen und mit dieser Meßgröße den Heizstrom der Kathode regeln (Abb. 3). Für Beschleunigungsspannungen $U_B > 80$ V konnte eine Konstanz von etwa 3 % erreicht werden.

Zur indirekten Strahlstrommessung wurden alle Erdwege in der elektrischen Versorgungseinheit der Primärelektronenquelle gesammelt, so daß der im Erdzweig gemessene Elektronenstrom mit dem Übereinstimmt, der die Elektronenquelle als Strahlstrom verläßt.

F^m Faradaykollektor

K: Kristall

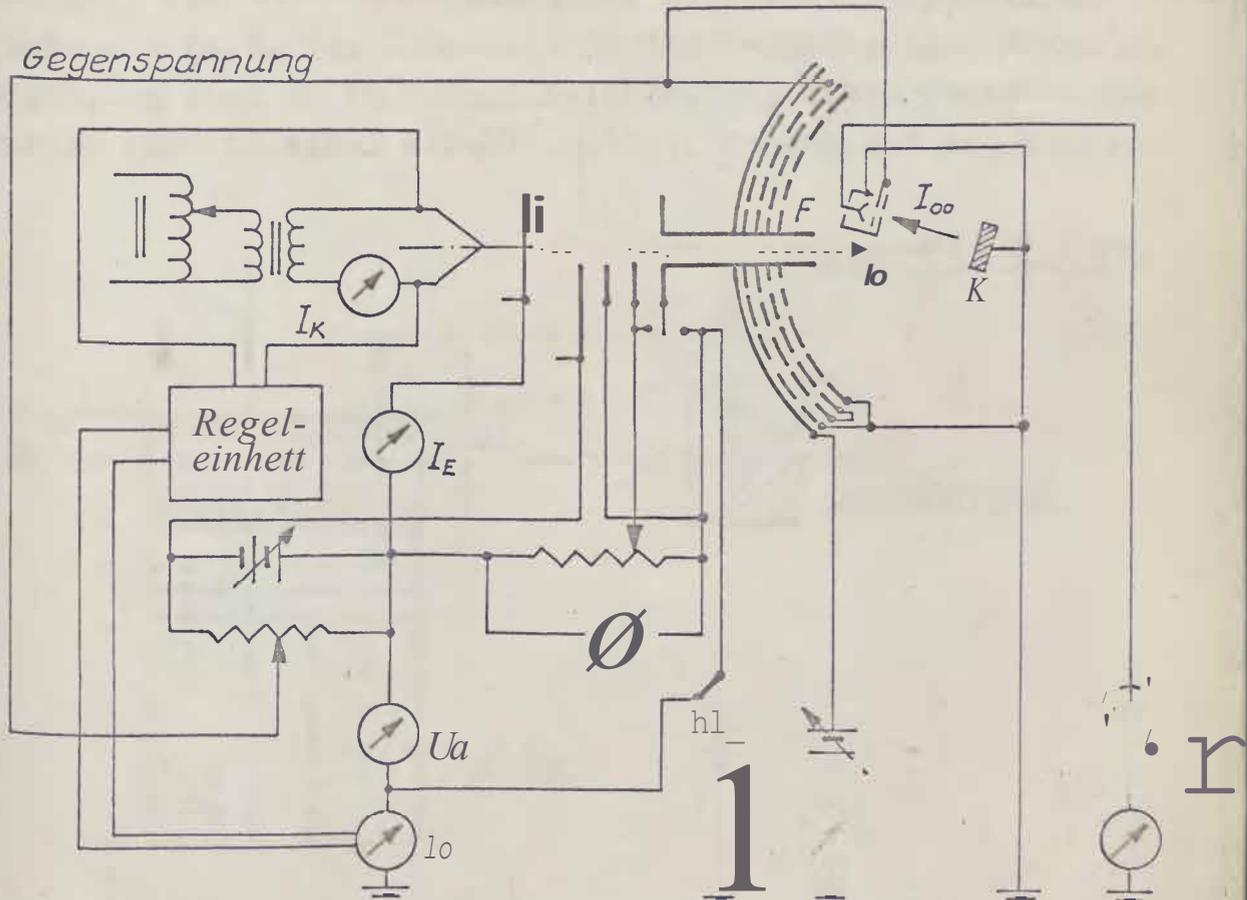
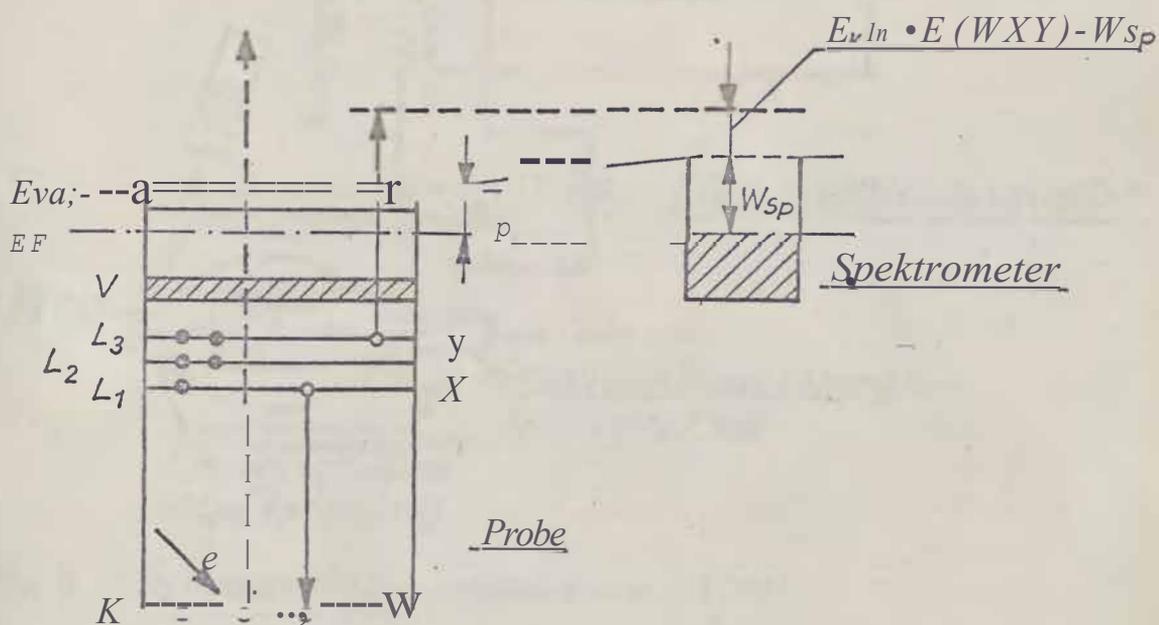


Abb. 3 Indirekte Strahlstrommessung und Heizstromregelung während der Aufnahme von Intensitäts-Energie-Kurven ,

2.3. Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektrometrie ist in den letzten Jahren eine der am häufigsten benutzten analytischen Methoden geworden, um die chemische Zusammensetzung von Festkörperoberflächen zu untersuchen. Ihre Vorzüge liegen in der hohen Empfindlichkeit (10^{-3} einer Monoschicht) im oberflächennahen Bereich (5 \AA bis 20 \AA), einer schnellen Erfassung; der Meßdaten und in der Möglichkeit, bis auf Wasserstoff und Helium alle Elemente nachweisen zu können.

Der grundlegende physikalische Mechanismus besteht darin, daß zunächst durch Primärelektronen mit einer Energie von 2 keV bis 3 keV kernnahe Atomniveaus ionisiert werden. Ein beispielsweise in der K-Schale entstandenes Loch (Abb. 4) wird das Atom innerhalb von 10⁻¹⁶s veranlassen, ein Elektron aus einer höheren Schale (z.B. der L-Schale) in die K-Schale nachzurücken zu lassen, um sich so zu reorganisieren. Die dabei freiwerdende Energie kann in einem strahlungslosen Prozeß auf ein zweites



-Abb. 4 Elektronenübergänge beim Auger-Prozeß (vereinfachtes Energiediagramm)

Elektron übertragen werden, das dann als Auger-Elektron die charakteristische Energie

$$E(WXY) = E(W) - E(X) - E(Y, X) \quad (204)$$

besitzt. $E(W)$ und $E(X)$ sind die Bindungsenergien für Elektronen in den Zuständen W bzw. X, wobei das W-Niveau primär ionisiert wird. Die Energie $E(Y, X)$ gehört zu dem aus dem Zustand Y emittierten Elektron, doch ist zu beachten, daß im X-Niveau bereits ein Elektron fehlt. Folglich ist $E(X) + E(Y, X)$ etwas größer als die Summe $E(X) + E(Y)$ der einzelnen Bindungsenergien. Die Auger-Elektronen, deren Auftreten nur von der Wahrscheinlich-

keit für diesen Emissionsprozeß und nicht von der Primärenergie abhängt, wurden von uns mit Hilfe eines Zylinder-Spiegel-Analysators (C.M.A) (Abb. 5) nachgewiesen.

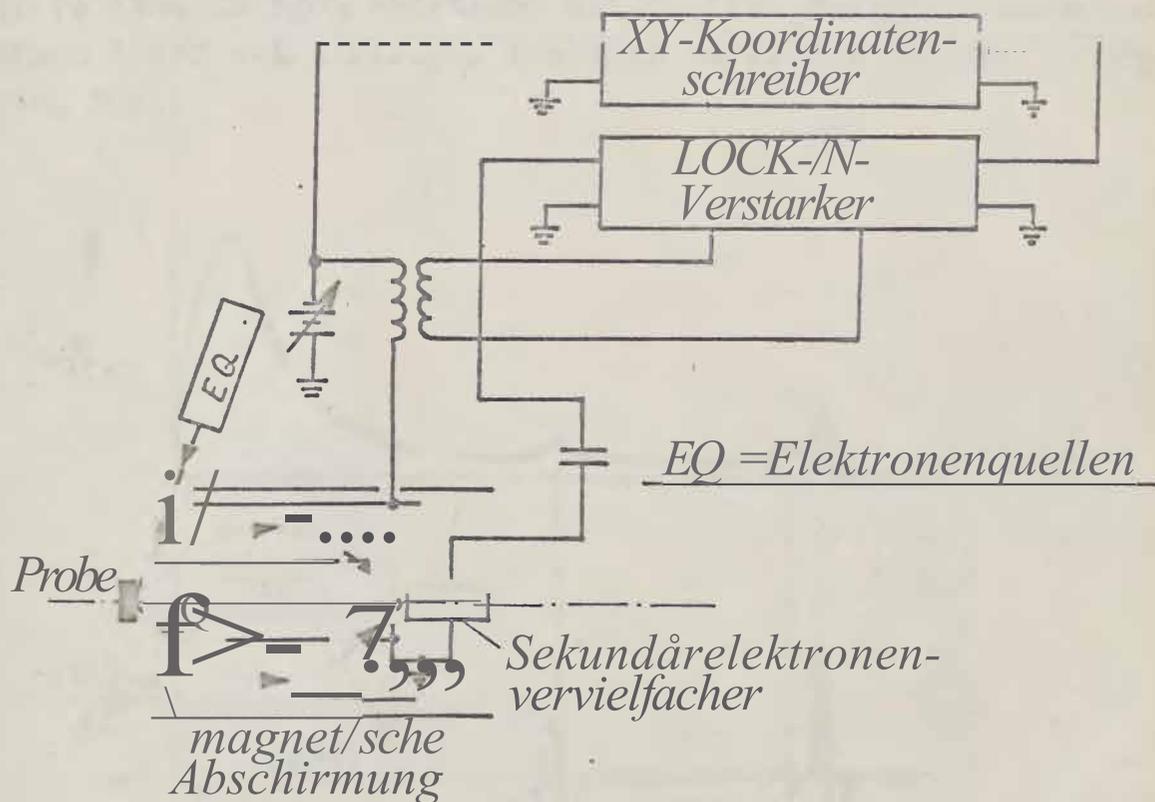


Abb. 5 Zylinder-Spiegel-Analysator (C IA)

Sein Ausgangsstrom i_{st} direkt proportional zu der gewünschten Energieverteilung $N(E)$ und zu der Energie E selbst

$$I_{CMA} = CCMA \cdot E \cdot N(E) \quad (2.5)$$

CCMA stellt einen energieunabhängigen Proportionalitätsfaktor g.ar. Der Auger-Elektronenstrom äußert sich in schwachen diskreten-strukturen, die der Energieverteilungsfunktion $N(E)$ überlagert sind. Sie werden in der Regel dadurch hervorgehoben, da.B man durch elektronische Differentiation den hohen Untergrund, der hauptsächlich aus echten Sekundärelektronen, rückgestreuten Primärelektronen und unelastisch gestreuten Auger-Elektronen besteht, reduziert (Abb. 6). Nach der Differentiation liefert uns der CMA das Spektrum



$$\frac{dI_{CMA}}{dE} = \left(\frac{dN(E)}{dE} \right)^* = c_{CMA} \left[E \cdot \frac{dN(E)}{dE} + N(E) \right] \quad (2.6)$$

Es besitzt qualitativ dieselbe Struktur wie $dN(E)/dE$. Quantitative Abweichungen entstehen bei höheren Energien durch den Faktor E und bei niedrigen Energien durch den hohen Untergrund $N(E)$.

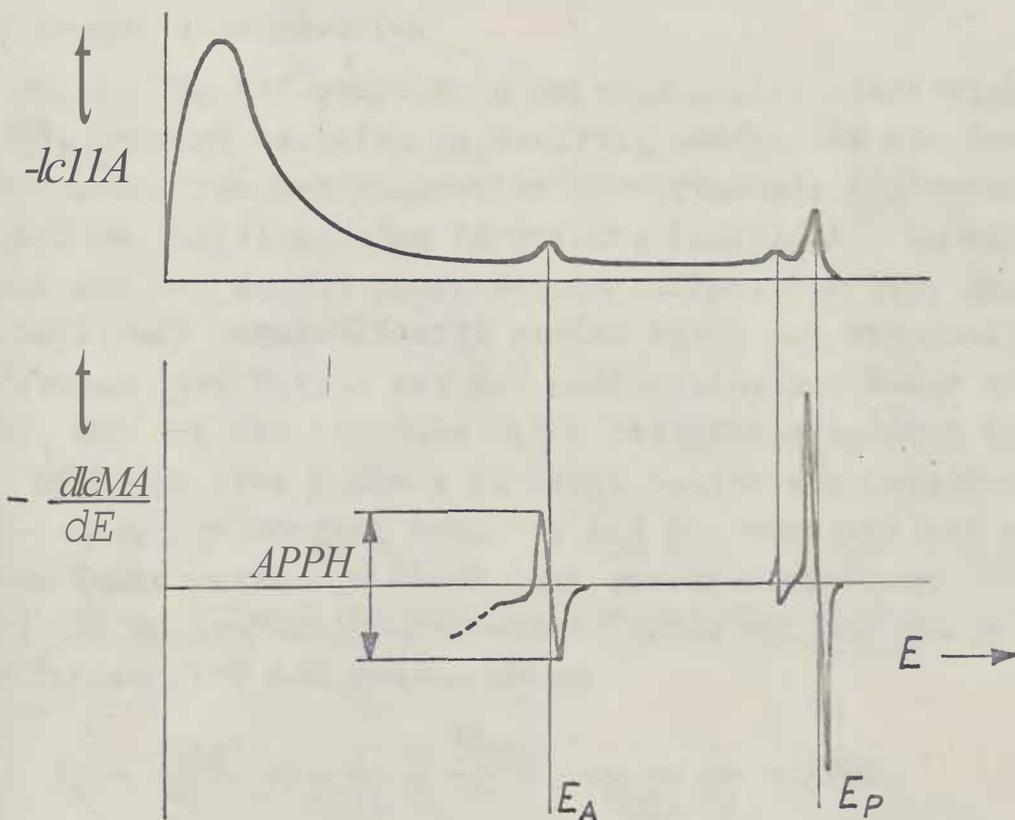


Abb. 6 Spektrometerstrom ICMA und seine erste Ableitung im Zylinder-Spiegel-Analysator (CMA)

Das differenzierte Spektrum $(dN(E)/dE)$ enthält nun im Energiebereich von 0 bis 1000 eV eine Vielzahl deutlicher Maxima, die von Auger-Elektronen verursacht werden.

Aus ihrer energetischen Lage kann unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit V_{sp} des Spektrometers unmittelbar auf den Auger-Übergang WXY geschlossen werden, womit eine qualitative Elementanalyse möglich ist.

Ein quantitatives Maß für die Zahl der Atome eines bestimmten Elementes im analysierten Volumen stellt der Auger-Elektronenstrom I_A dar. Um ihn angeben zu können, mißt man im ersten Schritt entweder die Energieverteilungsfunktion $N(E)$ mit der erforderlichen Empfindlichkeit direkt messen oder durch Integration der Funktion $(dN(E)/dE)$ erzeugen und im zweiten Schritt die Fläche unter der Kurve $N(E)$ zwischen Grenzen bestimmen, die alle Auger-Elektronen des betrachteten Überganges einschließen.

Da dieser Weg auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten stößt, begnügt man sich gegenwärtig damit, die dem Auger-Elektronenstrom näherungsweise proportionale Auger-Peak-zu-Peak-Höhe (A.PPH) aus der Verteilung $(dN(E)/dE)$ zu entnehmen. Dabei muß man jedoch voraussetzen dürfen, daß $N(E)$ gegenüber $E \cdot (dN(E)/dE)$ vernachlässigt werden kann, und eventuelle Veränderungen der Matrix mit der nachzuweisenden Menge so klein sind, daß sie die Peakform nicht beeinflussen; denn nur dann ist $dN(E)/dE$ eine lineare Funktion derjenigen Materialmenge, die den Auger-Übergang bewirkt. Die Extrempunkte der abgeleiteten Kurve verändern nicht ihre energetische Lage, so daß auch die Auger-Peak-zu-Peak-Höhe linear von der Menge abhängt. Wir finden also den Zusammenhang

$$I_A \propto \int dN(E) = \frac{1}{C} \frac{1}{E} \frac{dI_C}{dE} = \frac{1}{C} \cdot \text{A.PPH} \quad (2.7)$$

Zwischen dem Auger-Elektronenstrom I_A und der Maßgröße I_{PPH} , dessen Gültigkeit wir bei allen quantitativen Aussagen in dieser Arbeit zugrunde gelegt haben.

Schließlich stecken in der Peakform und in ihrer möglichen Feinstruktur Informationen über die Aufspaltung kernnaher Energieniveaus bzw. über die Elektronenzustandsdichte in einem Band, die sich beide infolge einer Chemisorption oder chemischen Reaktion an der Oberfläche ändern können. Aber auch Änderungen im Energieverlustmechanismus können sich auf die Struktur der niederenergetischen Flanke eines Auger-Peaks auswirken. Da gewöhnlich alle drei Effekte gleichzeitig auf-

treten, ist es schwierig, sie in ihrem Einfluß auf des Spektrum voneinander zu trennen.

Wegen der begrenzten Energieauflosung der üblichen Spektrometer, so beträgt $\Delta E/E$ beim CMA etwa 0,5 %, beschränken sich gegenwärtig die wenigen Arbeiten, in denen die Peakform analysiert wird, hauptsächlich auf die Oxydation oder Karbonisation von Oberflächen; denn in diesen beiden Fällen kann die chemische Verschiebung 10 eV und mehr betragen und ist verhältnismäßig leicht nachweisbar. Sonst ist es notwendig, die Einflüsse der begrenzten Spektrometerauflösung und der Verlustprozesse auf die Energieverteilungsfunktion mit Hilfe einer in der Spektrometrie üblichen Entfaltungsprozedur zu separieren, um die wahre Auger-Elektronenverteilung zu erhalten.

Chemische Verschiebungen können durch Modifikation aller drei am Auger-Prozess beteiligten Energieniveaus bzw. des Valenzbandes hervorgerufen werden, so daß es zusätzlicher Untersuchungen mit Ein-Elektronen-Methoden wie ESCA (Elektronenspektrometrie zur chemischen Analyse) oder der Photoelektronenspektrometrie bedarf, um die Lage neuer kernnaher Niveaus bzw. neuer elektronischer Zustände im Valenzband zu finden.

Die Untersuchungen mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektrometrie wurden von uns in dem kommerziellen SIMS¹⁾-AES-Gerät der Firma RIBER (Frankreich) durchgeführt.

1) SIMS = Sekundärionen-Massenspektrometrie

2.4. Messung von Änderungen der Austrittsarbeit (WFC)

Werden Moleküle oder Atome eines Gases auf einer Metalloberfläche gebunden, ändert sich in der Regel die Elektronenaustrittsarbeit ϕ . Diese Änderung wird durch eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Adsorbens und des Adsorptivs hervorgerufen und kann für eine Monoschicht Werte im Bereich von etwa 0,1 eV bis 1 eV annehmen. Das Vorzeichen der Austrittsarbeitänderung $\Delta\phi$ kennzeichnet die Richtung des Dipolmomentes im Adsorbatkomplex. Liegt eine Chemisorption vor, drückt es auch aus, in welcher Richtung der Elektronenübergang erfolgt ist.

Das Dipolmoment kann man aus den beobachteten Änderungen der Austrittsarbeit berechnen, wenn man die Natur des Adsorptionsprozesses kennt.

Weiterhin werden solche Messungen oft benutzt, um Änderungen des Bedeckungsgrades nachzuweisen; denn Austrittsarbeitänderungen lassen sich bis auf ungefähr $\pm 0,001$ eV genau bestimmen [2.1], so daß kleinste adsorbierte Mengen festgestellt werden können. Will man daraus jedoch quantitative Angaben gewinnen, ist eine Kalibrierung mit Hilfe anderer unabhängiger Methoden unerlässlich. Obwohl sich gegenwärtig die theoretischen Untersuchungen zur Austrittsarbeit und deren Änderung noch in einem Anfangsstadium befinden, und deshalb aus den Experimenten keine gesicherten Aussagen über die Ladungsverteilung auf der Oberfläche gemacht werden können [2.2].

Nächst die Bedeutung von Austrittsarbeitmessungen, vor allem in Verbindung mit LEED, der Infrarot-Spektrometrie oder der Desorptionsspektrometrie, ständig. Das liegt nicht zuletzt auch daran, weil Änderungen der Austrittsarbeit mit relativ einfachen Mitteln bestimmt werden können, der Oberflächenzustand während der Messung nur wenig oder gar nicht verändert wird, und sowohl einkristalline als auch polykristalline Objekte der Messung zugänglich sind.

Die Änderungen der Austrittsarbeit wurden von uns in dem kommerziellen LEED-Gerät mit Hilfe einer modifizierten Diodenme-

thode gemessen, die bereits CHANG [2.3] sowie GLAND und SOMORJAI (2.4] beschrieben haben. Sie ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

Versorgungseinheiten für:

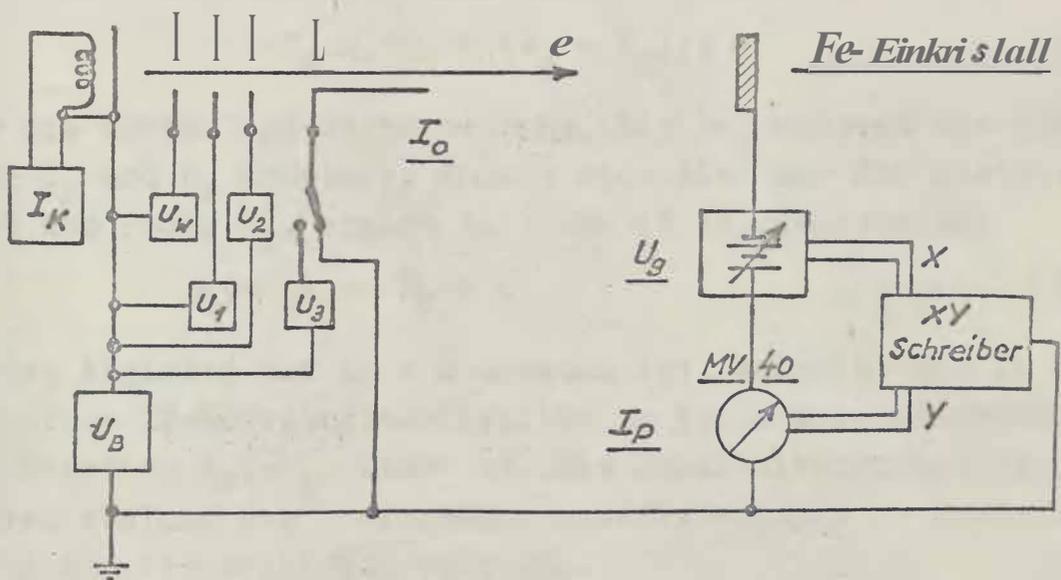
I_K = Heizstrom der Kathode,

U_B = Beschleunigungsspannung

$u_1 \dots u_3$ = Anodenspannungen,

U_w = Wehneltspannung,

u_g = Gegenspannung.



I_0 = Strahlstrom,

I_p = Probenstrom

Abb. 7 Schematische Darstellung der Anordnung zur Messung von Änderungen der Austrittsarbeit

Elektronen mit einer Energie von ca. 10 eV bis 20 eV, erzeugt in der LEED-Elektronenquelle, treffen fokussiert auf die Probe. Von ihr fließt der Strom I_p gegen Erde ab, der bei einer geeigneten Gegenspannung $-U_g$ auch Null, werden kann.

Die Elektronen durchlaufen in der Elektronenquelle die Potentialdifferenz

$$U = -U_B + (W_A - W_K)/e \quad (2.8)$$

U_B ist der Betrag der angelegten Beschleunigungsspannung,

W_A die Austrittsarbeit der geerdeten Anode, W_K die Austritts-

I

arbeit der Kathode und jeder Betrag der Elektronenladung.

Das Gegenfeld wird durch die Potentialdifferenz

$$U_G = -U_g + (W_A - W_P)/e \quad (2.9)$$

erzeugt, in der W_P die Austrittsarbeit der Probe ist. Im Grenzfall eines verschwindenden Probenstromes I_p mu.B

$$U = U_G \quad (2.10)$$

sein, und wir erhalten daraus die Bedingung

$$-U_g = -U_B + (W_P - W_K)/e \quad (2.11)$$

flir die notwendige Gegenspannung. Bleiben wahrend der Adsorption U_B und W_K konstant, andert sich also nur die Austrittsarbeit der Probe W_P , ergibt sich aus (2.11) unmittelbar

$$-6(-U_g) == W_P/e \quad (2.12)$$

Da der Abgleich auf $I_p = 0$ ungenau ist, schreibt man in praxi mit einem x -Koordinatenschreiber zu jedem Adsorptionszustand die Funktion $I_p(-U_g)$ (Abb. 8) Die Parallelverschiebung der Kurven entlang der Gegenspannungsachse entspricht dann direkt der Austrittsarbeitsanderung W_P .

Ware das Gegenfeld wie bei den praktischen Ausfuehrungen der Diodenmethode homogen und der Einfallswinkel der Elektronen Null, wuerde (2.10) exakt gelten. Das wird sofort deutlich, wenn wir die Beziehung

$$\cos^2 \theta_{om} = \frac{U_G}{U} \quad [2.5] \quad (2.13)$$

betrachten, die den Grenzwinkel θ_{om} der Totalreflektion flir die Elektronenbewegung im homogenen Gegenfeld definiert.

Ist darilber hinaus noch der primare Strahlstrom konstant, verlaufen die Strom-Spannungs-Kennlinien von vornherein parallel; denn die Steilheit des Stromabfalles wird in diesem Falle nur durch die Energiebreite der emittierten Elektronen bestimmt.

Im LEED-Gerat ist das elektrische Bremsfeld aber nur unmittelbar vor der Probe homogen, d.h. es existiert gar kein ho-

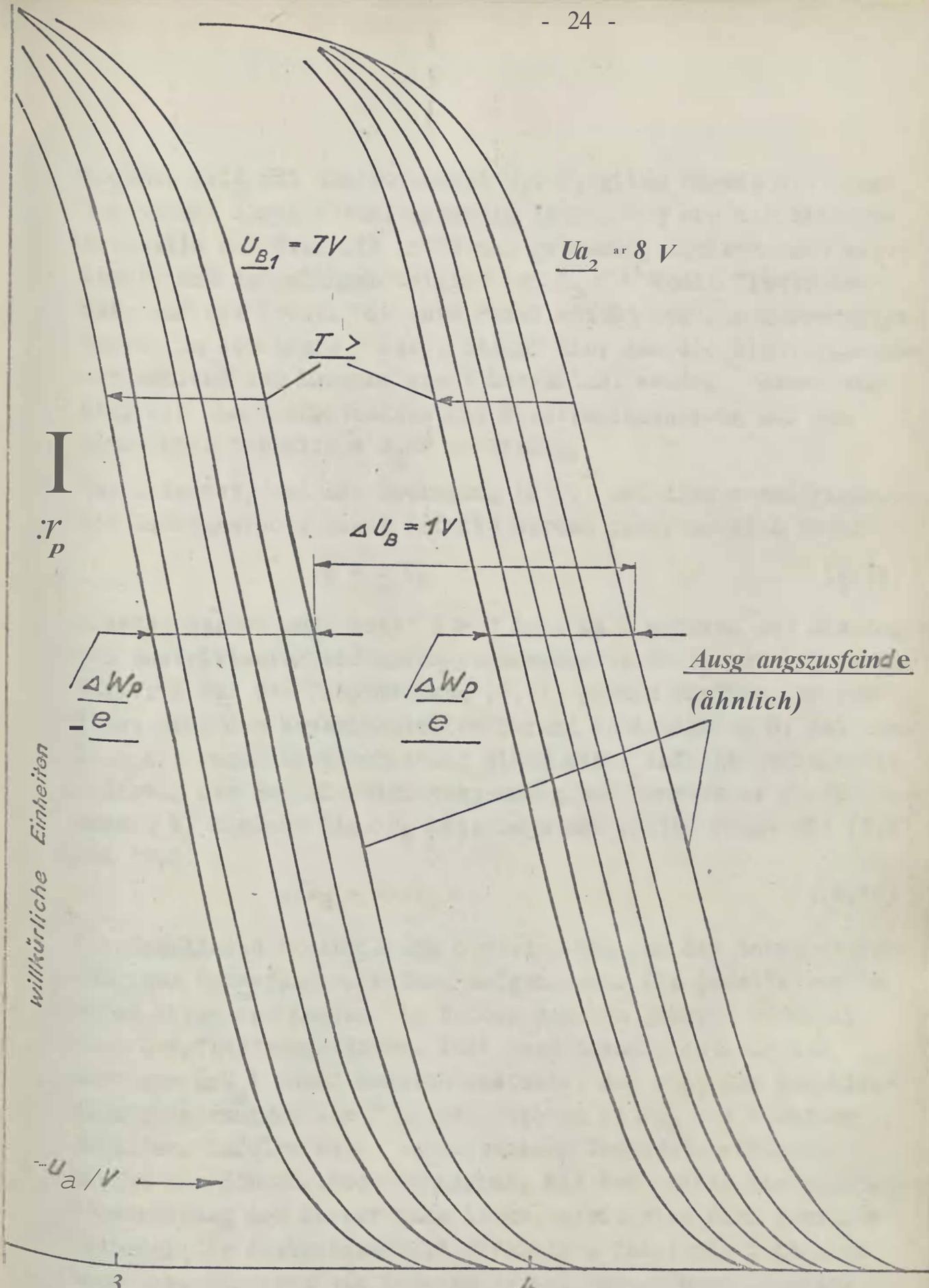


Abb. 8 Strom-Spannungs-Kurven nach einer modifizierten Diodenmethode für die temperaturabhängige Schwefelabscheidung auf der Fe(111)-Fläche (2 Kurvenscharen für verschiedene Beschleunigungsspannungen U_B ; Scharparameter ist die Austrittsarbeit W_p der Prone)

mogenes Feld mit dem Potential U_G . Folglich werden die Elektronen auf ihrem verhältnismäßig langen Weg von der Elektronenquelle zum Kristall nicht nur gebremst, sondern auch abgelenkt, und es gelangen bereits bei $U_G < U$ keine Elektronen mehr auf die Probe. Die gute Parallelität der Strom-Spannungskurven in Abbildung 8 weist darauf hin, daß die Elektronenbahnen während der Messung nicht beeinflusst werden, woraus wir über die Ähnlichkeitssätze der Elektronenbewegung auf ein konstantes Verhältnis U_G/U schließen.

Das bedeutet, daß die Bedingung (2.10) bei dieser modifizierten Diodenmethode nicht erfüllt werden kann, sondern durch

$$U = B U_G \quad (2.14)$$

ersetzt werden muß, wobei $B > 0$ ist. Da U während der Messung von Austrittsenergieänderungen konstant bleibt, hat jedoch der Faktor B auf den Zusammenhang (2.12) keinen Einfluß. Er erklärt aber den experimentellen Befund in Abbildung 8, daß nämlich die Parallelverschiebung einer Kurve infolge definierter Änderung der Beschleunigungsspannung bei konstanter Austrittsarbeit W_P kleiner als U_B ist; denn aus (2.14) folgt mit (2.8) und (2.9)

$$U_B = B a \cdot U_G \quad (2.15)$$

Die Kennlinien in Abbildung 8 wurden während der temperaturabhängigen Schwefelabscheidung aufgenommen. Die jeweils rechts außen liegenden Kurven der beiden Scharen gehören zu ähnlichen oberflächenzuständen. Ihre Verschiebung entlang der Abszisse ($4U_G$) kommt dadurch zustande, daß sich die Beschleunigungsspannungen der Primärelektronen um $\Delta U_B = 1$ V unterscheiden. Infolge einer schrittweisen Temperaturerhöhung steigt der Schwefelbedeckungsgrad. Mit ihm wächst die Parallelverschiebung der Kurven nach links, worin sich eine positive Änderung der Austrittsarbeit offenbart. Dabei ist jedoch zu beachten, daß zwar die Temperatur auf jeder Kurve konstant ist, aber die Temperaturen von Kurve zu Kurve in beiden Scharen voneinander abweichen können.

In der Diskussion wurden bisher die magnetischen Storfelder nicht berücksichtigt. Das resultierende magnetische Feld ist inhomogen und ändert zusätzlich zum elektrischen Feld die Richtung der einfallenden Elektronen. Seinen Einfluß auf die Bewegung lanesarner Elekt'ronen haben wir experimentell abgeschätzt, indem wir die Strahla?lenkung für verschiedene Beschleunigungsspannungen mit Hilfe eines Faraday-Kollektors am Ort des Kristalles in Abhängigkeit von der Stellung der Kompensationsmagnete ausgemessen und so klein wie möglich gemacht haben (siehe Abschnitt 2.2.).

Es sei an die; r Stelle n ch darauf hingewiesen, daß es auch möglich ist, die Gegenspannung $-U_g$ festzuhalten und den Probenstrom I_p als Funktion der Beschleunigungsspannung $-U_B$ aufzuneht eno. Dieses vorgehen setzt voraus, daß der Strahlstrom der LEED-Elektronenquelle auch noch im Regelbereich sehr niedriger Beschleunigungsspannungen konstant bleibt, was aber bei uns nicht der Fall war. Deshalb haben wir uns für das Weiter oben beschriebene Verfahren entschieden, das nur eine l'egelbare Gleichspannung hoher Kor{stanz e rfordert.

Besonders vorteilhaft wäre es, en.. man die Änderungen der Austrittsarbeit kontinuierlich während der Adsorption verfolgen und eventuell automatisch aufzeichnen würde. Man benötigt dazu eine Konstantstromquelle, die die Gegenspannung $-U_0$ so regelt, daß der Probenstrom I_p konstant bleibt [2.1]. Dann $J_{st}(-U)$ wieder unrnittelbar, ein Ma.f3 für LLWp. Die Empfindlichkeit dieser Methode wird am gr03ten sein, wenn $I_p - I_{p, Max} / 2 = \text{konstant}$ gilt, weil sich in der Umgebung dieses Punktes die Stro -Spannungs-Kurven am stärksten mit $-U_g$ ändern.

Im folgenden wollen wir auf der Grundlage der klassischen Elektrostatik den Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit ϕ und dem Dipolmoment, hervorgerufen durch eine Cherni-0 Ptionschicht auf Eisen, angeben. Wir nehmen an, daß NS reie Adsorptionsplätze pro Fläche zur Verfügung stehen, auf denen sich Adsorptatome mit dem Bedeckungsgrad θ angelagert haben. Jedes Adsorptatom soll das Dipolmoment μ erzeugen

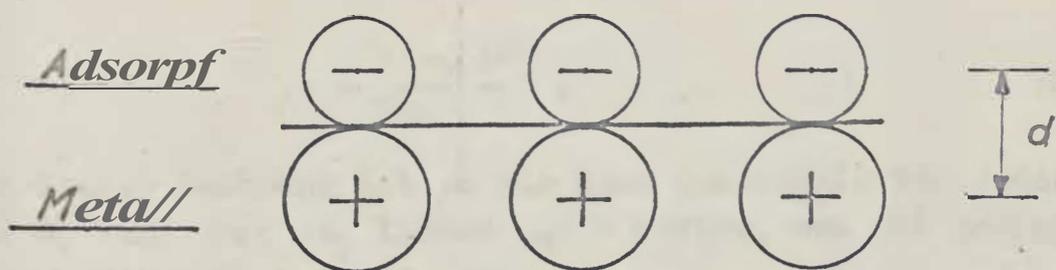


Abb. 9 Dipole auf einer Metalloberfläche bei kovalenter Adsorption mit Ionencharakter

(Abb. 9), so daß sich das flächenspezifische Dipolmoment M der Schicht (Dipolmoment pro Fläche) über die Relation

$$M = N_S \theta / u \quad (2.16)$$

ergibt; vorausgesetzt, die elektrische Doppelschicht ist kontinuierlich und unendlich ausgedehnt.

Andererseits definiert man M als Produkt aus dem Betrag der Flächenladungsdichte σ , die die adsorbierte Schicht besitzt, und dem Abstand d zwischen den Ladungsschwerpunkten der Ionen im Adsorbens und im Adsorpt (Abb. 9), so daß mit (2.16) die Gleichung

$$\sigma d = N_S \theta / u \quad (2.17)$$

folgt. Die Ladungsdichte σ ist der Potentialdifferenz W_p/e proportional

$$\sigma = C \frac{W_p}{e} \quad (2.18)$$

Wobei die Kapazität pro Fläche

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \quad (2.19)$$

von der Influenzkonstanten ϵ_0 , von der Dielektrizitätskonstanten ϵ und von d abhängt. Setzen wir (2.19) in (2.18) und (2.18) in (2.17) ein, können wir das Dipolmoment μ des einzelnen Adsorbatkomplexes berechnen

$$\gamma_u = \frac{\epsilon \epsilon_0}{e N_S} \frac{\Delta W_P}{\theta} \quad (2.20)$$

Nach dieser Rechnung ist γ_u nur dann unabhängig vom Bedeckungsgrad θ , wenn sich W_P linear mit ϵ ändert, was bei geringen Bedeckungen häufig erfüllt ist.

Um γ_u bestimmen zu können, ist es aber nicht nur notwendig, die Austrittsenergieänderung W_P beim Übergang von der sauberen Oberfläche zur bedeckten mit bekanntem θ zu messen, sondern man muß auch ϵ und die Zahl der freien Adsorptionsplätze N_S kennen. ϵ kann für ultradünne Adsorptionsschichten (z.B. bis zu einer monoatomaren Bedeckung) näherungsweise gleich-Eins gesetzt werden, und N_S beträgt auf der Fe(111)-Fläche $7 \cdot 10^{14}$ Atome/cm².

Ist γ_u bestimmt worden, dann ist die lineare Abhängigkeit zwischen ΔW_P und θ bekannt, und wir können die Messung von Änderungen der Austrittsenergie auch unmittelbar zur Messung des Bedeckungsgrades benutzen.

Sofern eine Chemisorption vorliegt, und Kenntnisse über die Bindung vorhanden sind, ist es weiterhin möglich, aus dem Oberflächenpotential γ_u auf den Abstand d der Ladungsschwerpunkte zu schließen.

2.5. Kristallisations- und Einleitsystem für aggressive Gase

Die Chemisorption von Sauerstoff auf Metalloberflächen ist in vielen Fällen für eine eingetretene Passivierung verantwortlich. Aggressive Gase, wie die Schadstoffe der Luft, können dagegen eine solche Passivschicht zerstören und zu einer beträchtlichen Korrosion führen. Das Korrosionsverhalten der Metalle wird dann entscheidend von den aktivierenden und den passivierenden Wirkungen der anwesenden Gase bestimmt.

Das kommerzielle LEE-Q-Gerät ist für Adsorptionsexperimente mit aggressiven Gasen nicht geeignet, weil seine elektronenoptischen und vakuumtechnischen Teile durch solche Gase ge-

schadigt werden. Deshalb wurde im Eigenbau eine Möglichkeit geschaffen, den Kristall zum Zwecke der Adsorption mit aggressiven Gasen von der Beugungskammer zu isolieren.

Nach der Abbildung 10 ist das Kristallisolationssystem an einem Seitenflansch des Gerätes befestigt. Mittels eines Metallbalges, der eine lineare Bewegung in das Ultrahochvakuum überträgt, wird das Isolationsrohr unter den Kristall verschoben. Der Kristall läßt sich in dieses Rohr absenken, wobei gleichzeitig die Öffnung zur Beugungskammer abgedichtet wird. Dazu dient eine Flüssigkeitsdichtung mit dem ternären Eutektikum $\text{Ga}_{69}\text{In}_{18}\text{Sn}_{13}$ [2.6], dessen Schmelzpunkt bei etwa 10°C liegt. Die Unsicherheit in der Temperaturangabe ergibt sich aus einer möglichen Unterkühlung der Flüssigkeit. Das Eutektikum besitzt bis zur Ausheiztemperatur von 250°C einen sehr geringen Dampfdruck und ein ausreichendes Benetzungsvermögen.

Über das chemische Verhalten der Flüssigkeitsdichtung gegenüber aggressiven Gasen können nur insofern Aussagen gemacht werden, als die chemischen Eigenschaften der Legierungskomponenten bekannt sind. Da Gallium als hauptsächlicher Bestandteil dem Aluminium sehr ähnlich ist, unterst bei Temperaturen über 800°C mit H_2S und S reagiert [2.7], sollte der Gaseinlaß von H_2S und SO_2 bei Zimmertemperatur für die Dichtung ungefährlich sein. Lediglich seine Affinität zu Cl ist ausgeprägt, so daß Arbeiten mit Cl nur mit Einschränkungen möglich sein dürfte (z.B. bei geringen Partialdrücken). Eine endgültige Aussage darüber muß aber den Experimenten mit der Flüssigkeitsdichtung vorbehalten bleiben.

Der Vorteil dieser Flüssigkeitsdichtung gegenüber den konventionellen Ultrahochvakuumdichtungen (Gold, Kupfer, Viten) besteht darin, daß der Flansch am Kristallisolationrohr mit Hilfe einer chrombeschichteten Glasglocke, die sich am Probenträger befindet, ohne hohe mechanische Präzision und ohne Druckkräfte verschlossen werden kann.

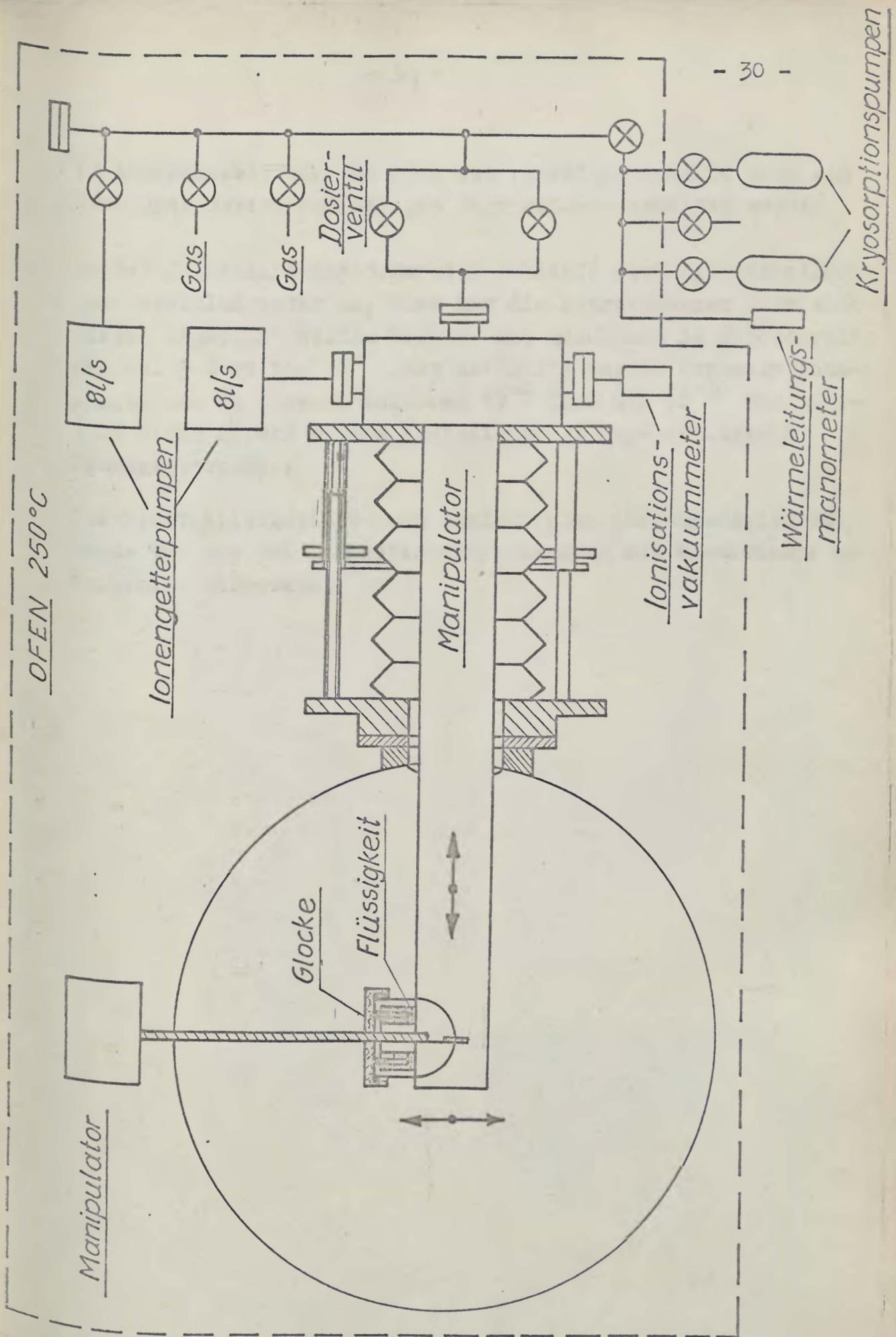


Abb. 10 Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise des Kryosolutions- und Einlaßsystems für aggressive Gase

In Abhängigkeit von der Höhe der Flüssigkeitssäule kann ein Druckunterschied von einigen Torr aufrechterhalten werden.

Das Kristallisations- und Einlaßsystem schließt sich an ein ausheizbares Gaseinlaßsystem an, über das die eingelassenen Gase auch wieder abgepumpt werden können. Das geschieht im Druckbereich von ca. 5 Torr; bis 10^{-4} Torr mit Hilfe zweier Kryosorptionspumpen und im Bereich zwischen 10^{-4} Torr und 10^{-10} Torr mittels einer direkt an das Isolationsrohr angeschlossenen Ionengetterpumpe.

Das Kristallisations- und Einlaßsystem für aggressive Gase wurde von uns bei Adsorptionsexperimenten mit Wasserdampf erfolgreich eingesetzt.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. Untersuchungen an der sauberen Oberfläche

3.1.1. Präparation

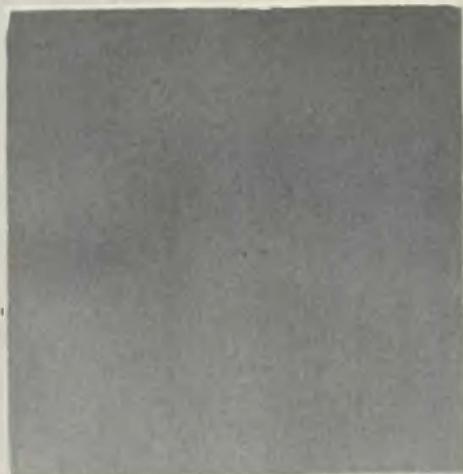
Das einkristalline Ausgangsmaterial wurde in Stangenform vom Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoffforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Dresden, bezogen. Es besitzt einen Reinheitsgrad von 99,99 %. Daraus haben wir (111)-orientierte Proben geschnitten, die nach dem mechanischen und dem chemischen Polieren die Abmessungen 5 mm x 4 mm x 0,3 mm besitzen. Die Orientierungsabweichung zwischen der Oberflächennormale und der Normalen der Netzebenenschar beträgt weniger als 1°.

Zur chemischen Behandlung diente eine Lösung aus

- 400 ml H₂O₂ (30%ig),
- 25 ml HF (27%ig) und
- 75 ml H₂O;

die etwa eine Temperatur von 10 °C bis 15 °C hatte. In ihr wurden die Einkristalle für ca. eine Minute heftig bewegt, danach mit destilliertem Wasser abgespült und mit Reinstalkohol getrocknet. Visuell können jetzt keine Unebenheiten mehr festgestellt werden; die Oberflächen sind spiegelnd glatt. Einen Eindruck von der tatsächlichen Oberflächenmorphologie vermittelt die rastermikroskopische Aufnahme... in Abbildung 11.

Abb. 11
Rastermikroskopische Aufnahme des Oberflächenzustandes nach der mechanischen und chemischen Präparation



Die so vorbehandelten Proben wurden nun in situ unter Ultrahochvakuum mit dem Ziel weiter präpariert, atomar saubere Oberflächen zu erzeugen, wobei einschränkend gesagt werden muß, daß die Bedingungen für die Definition einer "sauberen" Oberfläche gegenwärtig viel weniger genau sind als für dreidimensionale Phasen. Eine Oberfläche wird im allgemeinen als sauber bezeichnet, wenn ihr Verunreinigungsgehalt unter der Stromnachweisgrenze der Analysemethoden liegt. Für die Auger-Elektronen-Spektrometrie bedeutet das etwa 1 % einer Monoschicht.

Das wohl erfolgreichste Verfahren zur In-situ-Reinigung, das auch wir anwendeten, besteht aus einem Beschuß mit Edelgasionen geringer Energie (200 eV bis 400 eV) und einer anschließenden Wärmebehandlung. Es soll hier nur allgemein gekennzeichnet werden, weil sich die Abschnitte 3.1.2., 3.1.3. und 3.1.4. noch ausführlich mit seiner Optimierung für die Fe(111)-Fläche beschäftigen.

Während der Ionenstrahlzerstäubung werden die Oberflächenverunreinigungen in der Regel abgetragen, doch entstehen infolgedessen auch Gitterstörungen, die sich zum größten Teil durch den nachfolgenden speziellen Heizprozeß beseitigen lassen.

Es ist grundsätzlich notwendig, eine neu eingebaute Probe vor der ersten Wärmebehandlung zunächst zu beschießen, damit die vorhandene Oberflächenkontamination beseitigt wird und nicht in das Volumen der Probe diffundieren kann. Andererseits ist beim Rekristallisationstempern damit zu rechnen, daß auch Volumenverunreinigungen an die Oberfläche gelangen und den Reinigungseffekt reduzieren oder sogar zunichtemachen. Deshalb ist es wesentlich, die Volumenkonzentration an Verunreinigungen nahe der Oberfläche vor der eigentlichen Oberflächenreinigungsprozedur durch einen mehrmaligen Wechsel zwischen Langzeitglühen bei Temperaturen, die bedeutend höher liegen als die minimale Ausheiltemperatur, und Ionenbeschuß zu verringern. Die Temperaturen dürfen aber auch nicht zu hoch gewählt werden, weil sonst auf der Einkristalloberfläche Facetten entstehen, d.h. neue kristallographische Ebenen.

Weiterhin sollte man darauf achten, nur reinste Edelgase zu verwenden und den Ionenbeschuss auf die untersuchte Oberfläche zu begrenzen, um ihren Reinheitsgrad nicht dadurch zu verringern, da während des Ionenbeschusses auch Verunreinigungen von der Probenhalterung in den Gasraum desorbieren. Das ist insofern wichtig, weil diese Moleküle (z.B. CO) in der Ionenquelle ebenfalls ionisiert werden, auf die Probenoberfläche gelangen und dort adsorbiert oder implantiert werden können.

3.1.2. AES-Messungen

Da zum Zeitpunkt der Experimente in der LEED-Apparatur noch nicht die Möglichkeit bestand, einen Oberflächenzustand mittels AES hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung zu analysieren, wurde die In-situ-Reinigungsprozedur der Fe(11-1)-Fläche in einem separaten AES-Gerat gesucht und optimiert. Die Ergebnisse sind auf die Untersuchungen in der LEED-Apparatur übertragbar, weil beide UHV-Geräte

- mit treibmittelfreien Pumpen (Kryosorptionspumpen, Ionenzerstäuberpumpen) arbeiten,
- ausheizbare Gaseinlaßsysteme besitzen und
- über ähnliche Reinigungs-Ionenquellen verfügen.

Nach dem Einbau einer mechanisch und chemisch vorbehandelten Probe und Ausheizen des Rezipienten bei 250 °C für 12 Stunden besitzt deren Oberflächenschicht im UHV (10⁻¹⁰ Torr) eine Zusammensetzung, die das Auger-Elektronen-Spektrum in der Abbildung 12 wiederspiegelt. Wir finden Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel, aber auch Chlor, das wahrscheinlich vom chemischen Polierprozess zurückgeblieben ist.

Um die Kontaminationsschicht etwa 3,5 Stunden mit Edelgasen (Ar⁺ oder Kr⁺) beschossen, wobei wir keinen Einfluß der Gattung feststellen konnten. Die Ionenstromdichte betrug bei 3,3 · 10⁻⁴ Torr Edelgasdruck 3 · 10⁻⁶ A cm⁻², die Ionenenergie 250 eV. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 13. Bis auf geringe

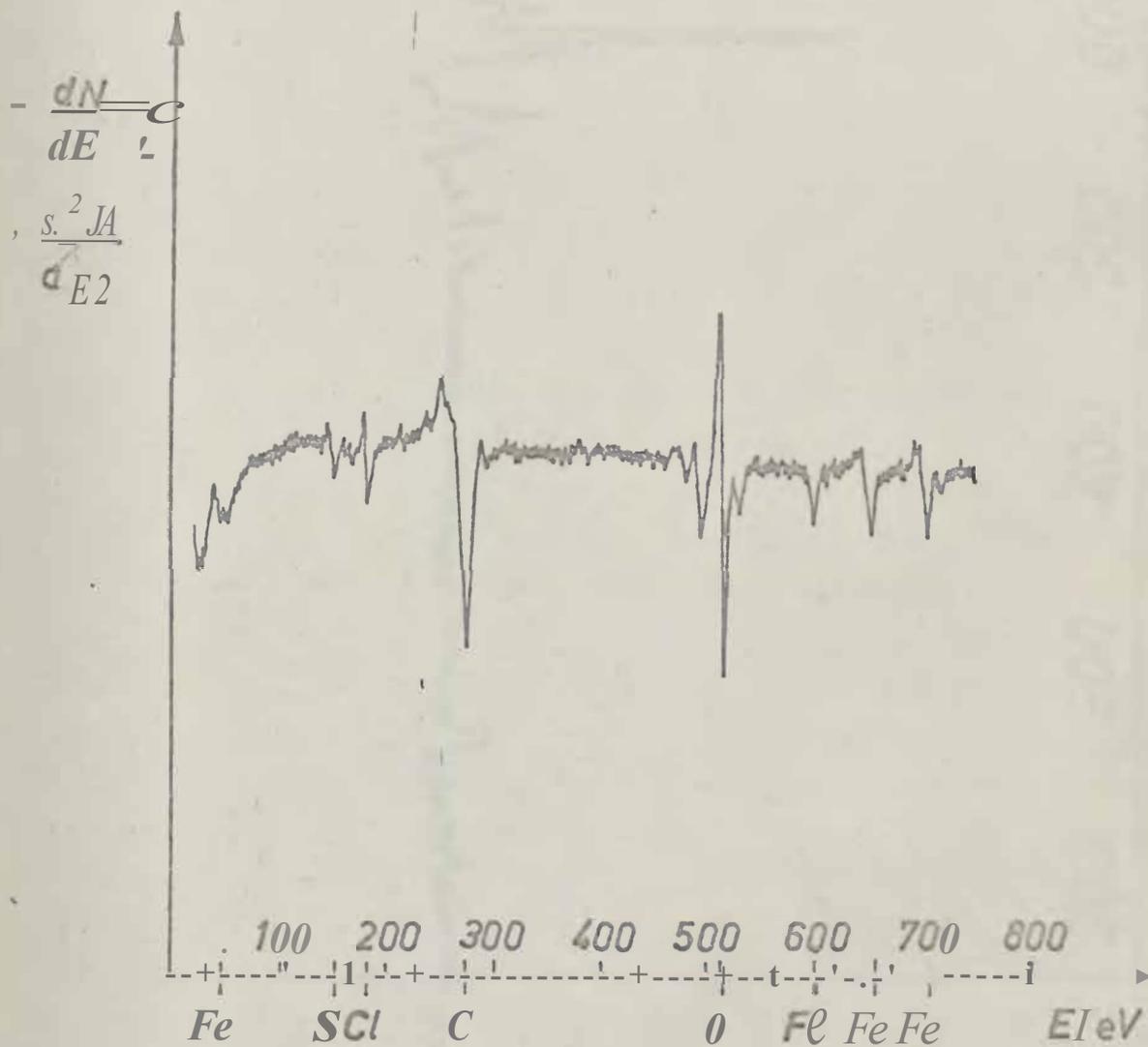


Abb. 12 Auger- lektronen-Spektrum der Fe (111)-Fläche vor Beginn der In-situ-Preparation (UHV-Bedinguneen)

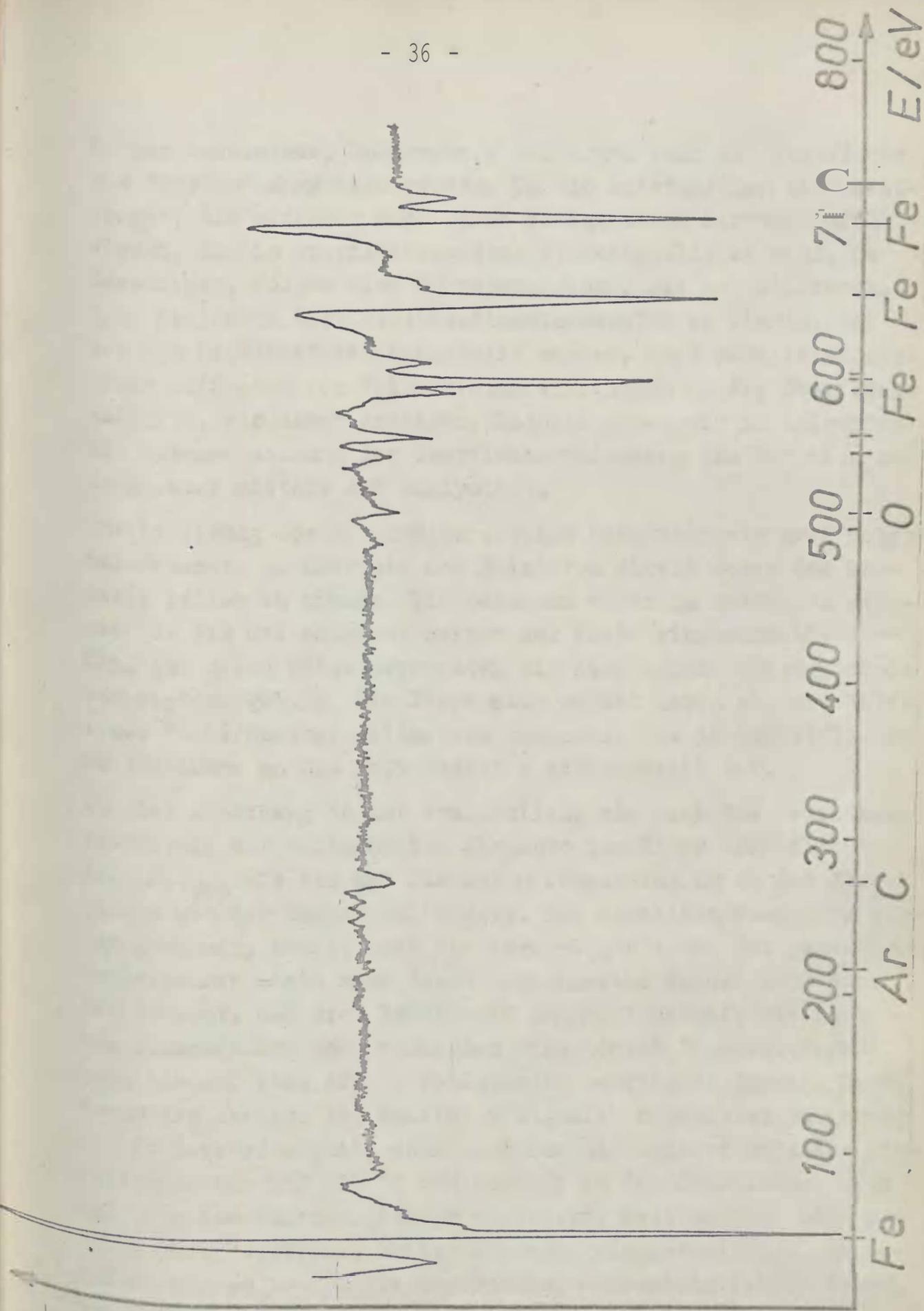


Abb. 1p Auger-Elektronen-Spektrum der e(111)-
Fläche nach dem Beschli3 mit Edelga -
ionen

$\frac{dN}{dE}$
 $\frac{d^2I}{dE^2}$

Mengen Sauerstoff, Kohlenstoff und Argon kann die Oberfläche als "sauber" angesehen werden. Um die entstandenen Gitterstörungen, die offenbar auch durch Edelgasionen hervorgerufen werden, die im Oberflächengitter steckengeblieben sind, zu beseitigen, folgte eine Wärmebehandlung. Sie zu optimieren, d.h. diejenige Rekristallisationstemperatur zu finden, bei der die Gitterdefekte ausgeheilt werden, aber noch keine störende Diffusion von Volumenverunreinigungen an die Oberfläche auftritt, war unser Anliegen. Deshalb haben wir im folgenden die Zusammensetzung der Oberflächenbedeckung als Funktion der Temperatur mittels AES analysiert.

Zur Halterung der Eisen-Einkristalle benutzten wir zwei N.olyb-
danbandchen, um über sie den Heizstrom direkt durch den Kristall leiten zu können. Die Bandchen waren zu Schlaufen gebogen, in die die schmalen Seiten der Probe eingeschweißt wurden. Auf diese Weise erreichten wir eine nahezu tragheitslose Temperaturregelung. Die Temperatur selbst haben wir mit Hilfe eines Pt-Pt/Rh-Thermoelementes gemessen, das in unmittelbarer Kristallnähe an die Molybdänfolie angeschweißt war.

Aus der Abbildung 14 ist ersichtlich, wie sich das Peakhöhen-Verhältnis der beobachteten Elemente zum Eisen $\text{APPH(X) / APPH(Fe)}_{703}$ als ein Maß für deren Konzentration an der Oberfläche mit der Temperatur ändert. Die einzelnen Meßpunkte wurden gewonnen, sobald sich die Auger-Signale bei den jeweiligen Temperaturen nicht mehr durch verlängertes Heizen erhöhten. Man erkennt, daß sich Sauerstoff und Kohlenstoff, die nach dem Ionenbeschuß noch vorhanden sind, durch Temperaturerhöhung bis auf etwa $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ vollständig beseitigen lassen. Dabei steht die Abnahme des Sauerstoffsignals in gewisser Beziehung zum Kohlenstoffsignal; denn zunächst diffundiert zwischen Zimmertemperatur und $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kohlenstoff an die Oberfläche, ohne daß sich die Sauerstoffmenge verändert. Erst nachdem sich ein bestimmtes Verhältnis beider Elemente eingestellt hat, beobachten wir ab $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Desorption, wahrscheinlich in Form von Kohlenmonoxid.

Die Diffusion der anderen Volumenverunreinigungen setzt oberhalb von $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein. Während der Stickstoff bei etwa $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Wieder verschwindet, steigt das Schwefelsignal monoton an. Die Messungen wurden zwar nur bis 700 °C durchgeföhrt, doch ist damit zu rechnen, daß sich dieses Verhalten, ähnlich wie bei hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen [3.1], auch noch bei höheren Temperaturen fortsetzt.

Da der Auger-Elektronen-Strom I_A eines bestimmten Auger-Überganges in einem nachzuweisenden Element der Zahl der angeregten Atome im Volumen proportional ist (3.23), kann man, sofern eine Kalibrierungsmöglichkeit gegeben ist, aus den APPH-Werten die Bedeckungsgrade θ ermitteln. Eine solche Kalibrierungsmöglichkeit besteht, weil wir mit LEED eine $p(1 \times 1)-0$ -Struktur auf der Fe(111)-Fläche finden konnten (siehe Abschnitt 3.2.2.), die den Sauerstoffbedeckungsgrad $\theta_0 = 1$ widerspiegelt. Ist $\Gamma_j(X)$ bekannt, so lassen sich mit Hilfe der Beziehungen (3.42) und (3.43) auch die Auger-Signale der anderen Elemente festlegen, die zu $\theta = 1$ gehören. Durch eine einfache Umformung erhalten wir

$$\left(\frac{I_{AS}(X)}{I_{AS}(O)} \right)_{\theta=1} = \left(\frac{I_{AS}(X)}{I_{AS}(O)} \right)_{\theta} \cdot \frac{f_X}{f_O} \quad (3.1)$$

Das Auger-Signal $I_{AS}(X)$ des Elementes X zum Bedeckungsgrad $\theta = 1$ ergibt sich also, indem wir das Eichsignal $I_{AS}(O)$ der $p(1 \times 1)-0$ -Struktur mit dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte f_X/f_O für die Ionisation eines inneren Atomniveaus des Elementes X und des Sauerstoffes sowie mit dem Verhältnis der entsprechenden Auger-Elektronen-Ausbeuten J_X/J_O multiplizieren. Um frei von Einheiten zu sein, haben wir die Auger-Signale der Schichten auf das Signal I_{AS} des kompakten Eisensubstrates bezogen.

Well: Die Auger-Maxima in der Energieverteilungsfunktion $N(E)$ der rlickgestreuten Elektronen: die Form einer Gaußschen Glockenkurve besitzen, kann man die Auger-Elektronen-Ströme I_A entsprechend der Beziehung (2.7) durch die gemessenen Höhen V_{olPeak} zu Peak (APPH-Wert) in der differenzierten Funktion $d/d.E$ ersetzen, so daß (3.1) in

$$\frac{(APPH(X) (0=1))}{APPH(e) - exp.} = \frac{(APPH(0) (1 \times 1))}{APPH(Fe) exp.} \cdot \frac{E_f^X}{E_A^X} \cdot \frac{b_X}{t_0} \quad (3.2)$$

übergeht. Die Ionisationswirkungsquerschnitte σ und die Auger-Elektronen-Ausbeute γ sind für alle in Betracht kommenden Oberflächenelemente in der Tabelle 2 enthalten. Für $E_A^O = E^O(KL2L2) = 510$ eV und $E_A^{Fe} = E^{Fe}(L_3VV) = 703$ eV entnehmen wird das gemessene $(APPH(0) (1) / APPH(Fe) 703) exp. = 0,32$ dem Abschnitt 3.2.1.1.1; und können nun unmittelbar die relativen Auger-Peakhöhen für den Bedeckungsgrad $\theta = 1$ angeben. Sie sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Auger-Peakhöhenverhältnis des Elementes X mit dem Bedeckungsgrad $\theta = 1$ zum Eisen

Element X	C	N	O	S
$E_f = E^X (WXY) / eV$	273	381	510	148
$(APPH(X) (S=1)) / (APPH(Fe) 703) exp.$	0,6	0,4	0,32	1,7

Die so gewonnenen Bedeckungsgrade sind zusätzlich an der Ordinatenachse der Abbildung 14 abgetragen. Jetzt wird deutlich, daß das Konzentrationsverhältnis von Kohlenstoff und Sauerstoff während der Desorption ungefähr Eins ist, woraus wir auf die Existenz von Kohlenmonoxid schließen. Der abgetrennte Schwefel bildet nach der ersten Erwärmung des Einkristalles auf $700^\circ C$ etwa eine monoatomare Bedeckung.

Durch weitere Ionenbeschleunigungs-Heiz-Zyklen gelingt es, die Konzentration an Verunreinigungen in der oberflächennahen Schicht zu verringern und folglich auch ihren Bedeckungsgrad als Funktion der Temperatur.

Die AES-Untersuchungen zur Präparation der sauberen (111) -Pläche ergeben also letztlich, daß der energiearme Ionenbeschleunigung mit einer anschließenden Wärmebehandlung; bei $350^\circ C$

bis 400 °C optimal ist. Ob diese Temperaturen und die Heizzeiten von einigen Minuten, die notwendig waren, um bei einer bestimmten Temperatur einen stationären Zustand der Oberflächenzusammensetzung zu erreichen, auch optimal im Hinblick auf die Beseitigung der Fehlordnung sind, können nur die Beugungsexperimente mit langsamen Elektronen zeigen.

3.1.3. Änderungen der Austrittsarbeit (WFC)

Die thermisch bedingte Absonderung von Volwnenverunreinigungen, die wir bereits ausführlich im Abschnitt 3.1.2. mittels AES untersucht haben, soll nun auch durch die Messung von Änderungen der Austrittsarbeit belegt werden. Das Ergebnis ist in der Abbildung 15 wiedergegeben. Sie zeigt die Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur. Des Weiteren sind die dazugehörigen AES-Signale für Kohlenstoff und für Schwefel eingezeichnet. Die ihnen entsprechenden Bedeckungsgrade haben wir zusätzlich an der rechten Ordinatenachse angegeben. Die kleingestrichelte Kurve wurde nach dem ersten In-situ-Ionenbeschuss an einer Probe aufgenommen, die frisch in die Apparatur eingebaut worden war. Liegt dann nach einigen Ionenbeschuss-Heiz-Zyklen die saubere Oberfläche vor, so sieht man die großgestrichelte Kurve.

Die anfangs negative Änderung der Austrittsarbeit beim Erwärmen einer nur mit Edelgasionen beschossenen Probe unterstreicht, daß Kohlenstoff aus dem Volumen an die Oberfläche diffundiert. Das geschieht bereits unterhalb von 200 °C. Das Maximum der Kohlenstoffabscheidung liegt bei 170 °C und führt zu einem $-\Delta W_p$ von 0,15 eV gegenüber der Ausgangsfläche. Da jedoch diese Fläche noch eine geringe Bedeckung mit Kohlenstoff und Sauerstoff besitzt (siehe Abbildung 14), wird der Nullpunkt für die saubere Oberfläche, deren Austrittsarbeit $W_p = 4.71$ eV [1.6] beträgt, geringfügig verschoben sein. Vergleicht man die Anfrischmengen von Kohlenstoff und Sauerstoff miteinander, dann findet man etwa dreimal soviel Sauerstoff. Wenn beide Elemente ionisiert vorliegen sollten, bedeutet das

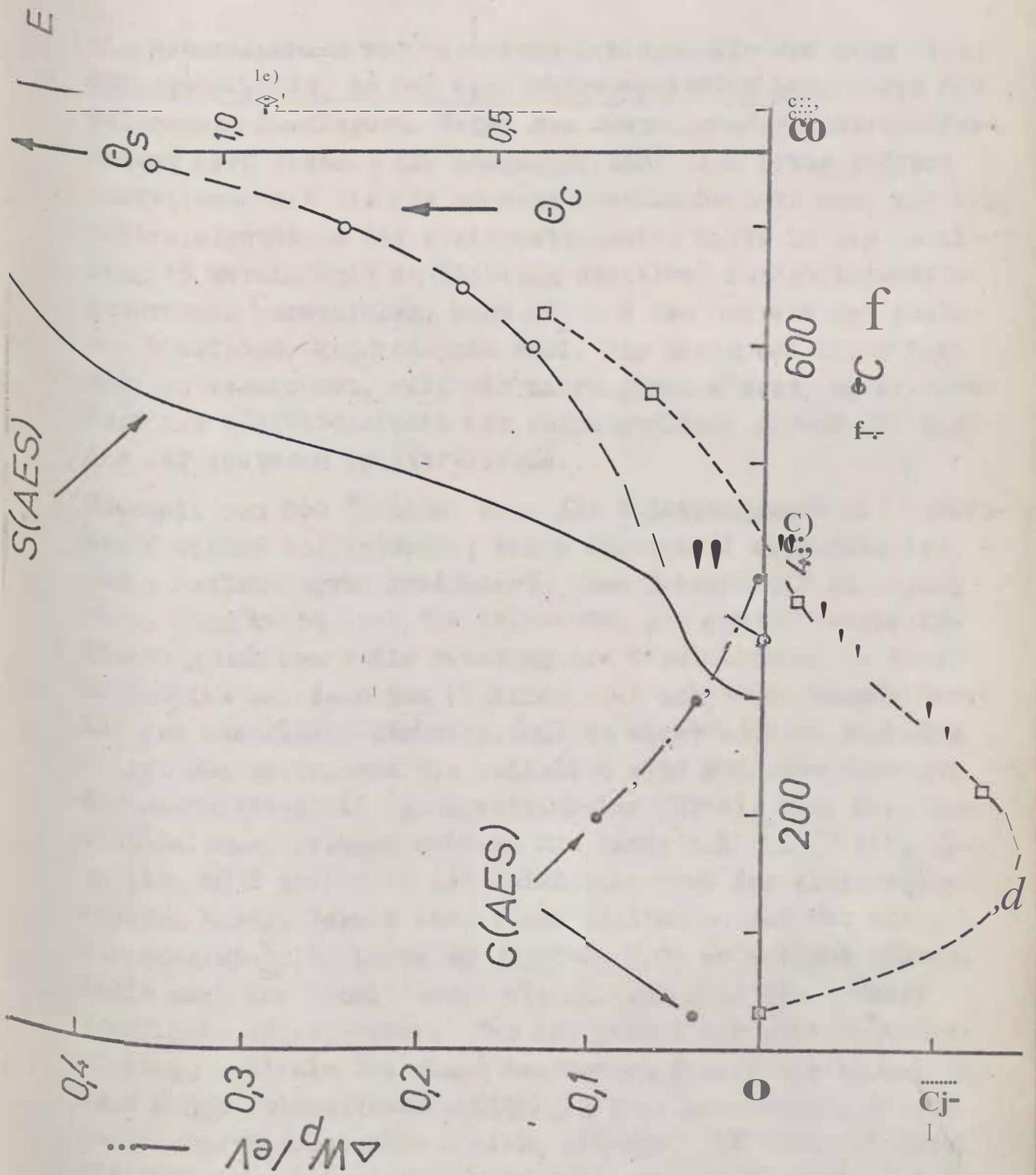


Abb. 15

Änderungen der Austrittsarbeit
-infolge Abscheidung von Volumen-
verunreinigungen mit der Tempe-
ratur:

- nach dem ersten In-situ-Ionenbesch. einer frisch eingebauten Probe
- - nach einigen Ionenbesch.-Heiz-Zyklen (Ausgangszustand = saubere Oberfläche)

θ_s
 θ_c
 d

ein Nebeneinander von positiven Kohlenstoff- und negativen Sauerstoffionen; so daß sich entgegengesetzt gerichtete Dipolmomente überlagern. Wegen des überwiegenden Sauerstoffanteiles wird deshalb die Ausgangsfläche eine etwas größere Austrittsarbeit als die saubere Oberfläche besitzen, und wir müßten eigentlich die kleingestrichelte Kurve in der Abbildung 15 geringfügig in Richtung positiver Austrittsarbeit verschieben, wenn $\Delta W_p = 0$ den Zustand der sauberen Oberfläche kennzeichnen soll. Wir haben auf diese Korrektur verzichtet, weil wir nicht genau wissen, um welchen Wert die Austrittsarbeit der Ausgangsfläche größer ist als die der sauberen Fe(111)-Fläche.

Oberhalb von 200 °C nimmt dann der Bedeckungsgrad mit Kohlenstoff wieder ab, entweder falls Sauerstoff vorhanden ist, indem Kohlenmonoxid desorbiert, oder Kohlenstoff in Lösung geht. Dann kehrt sich das Vorzeichen der Austrittsarbeit und damit die Richtung des Dipolmomentes im Adsorbatkomplex um; denn nun beginnen sich negative Schwefelionen auf der Oberfläche abzuscheiden. An einer anfangs sauberen Oberfläche beobachten wir lediglich eine positive Änderung der Austrittsarbeit (großgestrichelte Kurve), weil nur Schwefelionen wirksam werden. Sie setzt bei 350 °C ein, also etwa 80 K unterhalb des Nulldurchganges der kleingestrichelten Kurve. Daraus konnte man schließen, daß wir die kleingestrichelte Kurve um ungefähr 0,03 eV anheben müßten, damit auch ihr Schnittpunkt mit der Abszisse die saubere Oberfläche repräsentiert. Das ist jedoch nur näherungsweise richtig, weil die bei einer bestimmten Temperatur abgeschiedene Menge Volumenverunreinigungen von deren Konzentration in der oberflächennahen Schicht abhängt, die wiederum durch die Zahl der Ionenbeschub-Heiz-Zyklen bestimmt wird. Wie die Abbildung 14 zeigt, existiert während der Erwärmung nach dem ersten Ionenbeschub gar keine AES-saubere Oberfläche, sondern nur eine minimale Bedeckung zwischen 300 °C und 350 °C. Sie besteht aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel und bewirkt insgesamt keine Änderung der Austrittsarbeit, so daß sie auch solche Messungen nicht von der sauberen Oberfläche un-

terschieden werden kann. Mit der V/FC-Methode ist es also nicht möglich, den Zustand der sauberen Oberfläche sicher zu identifizieren, wenn sich mehr als eine Atomsorte gleichzeitig auf ihr befindet.

3.1.4. LEED-Messungen

3.1.4.1 Beugungsbilder

Aus der Lage und Form von Reflexen in LEED-Beugungsdiagrammen sind in erster Linie Informationen über die laterale Periodizität von Oberflächen zu gewinnen. Störungen im oder auf dem zweidimensionalen Gitter der Einkristalloberfläche, verursacht durch den Ionenbeschuss oder durch Fremdatome, können zwar charakteristische Veränderungen der Beugungsbilder bewirken, doch ist andererseits bekannt, daß die LEED-Methode gegenüber solchen Effekten nicht sehr empfindlich reagiert. So z.B. fand JONA [3.2], daß ungefähr 20 % der Atome auf einer Si(111) Fläche zufällig verteilt sein können, ohne daß dadurch das Beugungsbild modifiziert wird.

Die nach der Reinigungsprozedur von 3.1.2. hergestellten Fe(111)-Flächen zeigen ein Beugungsbild gemäß der Abbildung 16;



Abb. 16

Beugungsdiagramm der sauberen Fe(111)-Fläche (UB = 150, V).

Die Geometrie der Reflexe sollte demnach die hexagonale Elementarzelle der {111}-Ebene des kubisch-raumzentrierten

Gitters widerspiegeln. Einen ersten Beweis dafür kann man antreten, wenn man aus der Reflexlage die Gitterkonstante berechnet. Zu diesem Zweck ist in der Abbildung 17 die kubisch-raumzentrierte Elementarzelle des α -Eisens dargestellt. Ihr

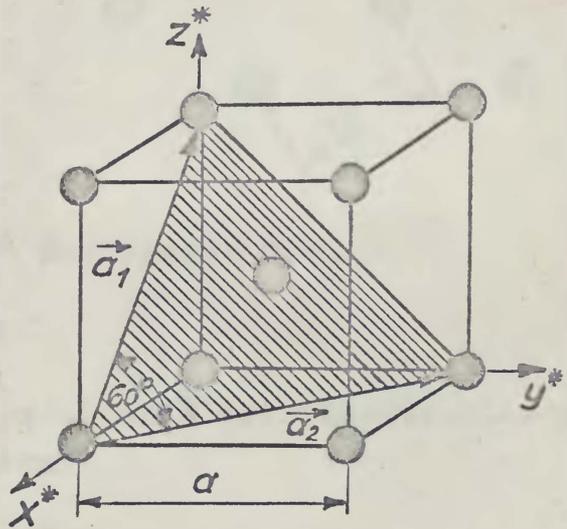


Abb. 17
Elementarzelle des α -Fe

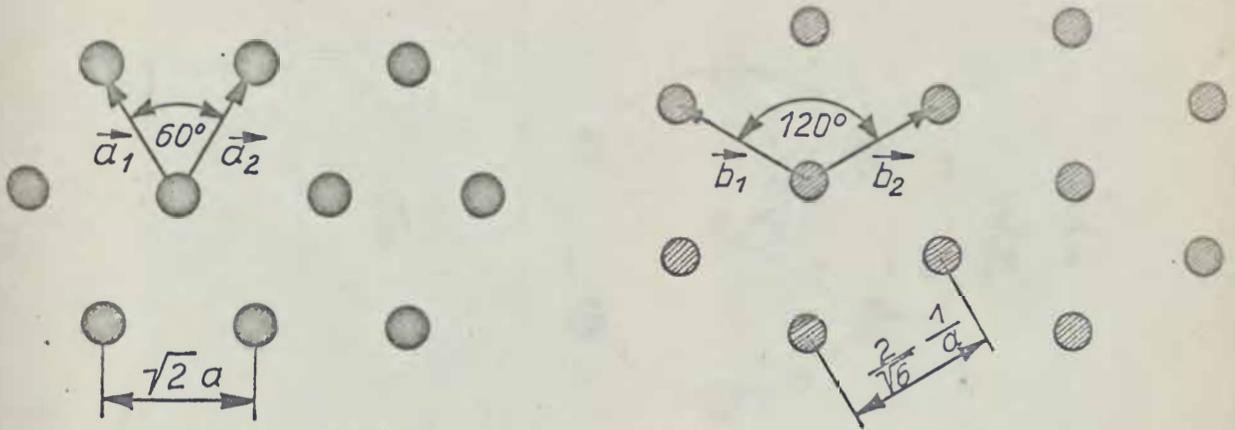
entnehmen wir die primitive Elementarmasche der (111)-Ebene, die von den Basisvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 aufgespannt wird. Zwischen dem realen und dem reziproken zweidimensionalen Gitter gilt der Zusammenhang

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = 0 \quad \text{und} \quad \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 1 \\ \text{bzw.} \quad \mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{e}_z}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad \text{und} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{e}_z \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Wobei \mathbf{e}_z der Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche ist, in der die Vektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 liegen. Für die Beträge der reziproken Gittervektoren und folgt

$$|\mathbf{b}_1| = \frac{1}{|\mathbf{a}_1| \sin(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)} \quad \text{und} \quad |\mathbf{b}_2| = \frac{1}{|\mathbf{a}_2| \sin(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)} \quad (3.4)$$

Mit $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{2}a$ und $\sin(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = \frac{\sqrt{3}}{2}$ wird $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = \frac{1}{a}$. Nun lässt sich das reziproke Gitter konstruieren (Abb. 18), das direkt durch das beobachtete Beugungsbild wiedergegeben wird.



a) Reales Gitter

b) Reziprokes Gitter

Abb. 18 Fe(111)-Fläche

Für senkrechten Einfall des primären Elektronenstrahles gilt die Bragg-Gleichung in der Form

$$d_{h'k'} \sin \theta = \lambda / 2 \quad (3.5)$$

Darin ist

- $d_{h'k'}$ der Abstand zweier Atomreihen der durch die Miller-Indizes (h', k') gekennzeichneten Atomreihenschar,
- θ der Beugungswinkel (gemessen gegen die Oberflächennormale),
- λ die ganzzahlige Beugungsordnung und
- λ die Brogliesche Wellenlänge der Elektronen.

Hat man den Kristall mit Hilfe des Manipulators möglichst gut in den gemeinsamen Krümmungsmittelpunkt der sphärischen Netze und des Leuchtschirms justiert und durch geeignete Wahl der Beschleunigungsspannung U_B die Primärelektronen die Intensitätsmaxima erster Ordnung auf den Leuchtschirmrand gebracht, was bei $U_B = 25$ V der Fall ist, so beträgt $\lambda = 48$ Å. Mit der zugeschnittenen Großgleichung

$$\lambda / \text{Å} = \sqrt{\frac{150}{U_B / \text{V}}} \quad (2.1)$$

Und der Braggschen Beziehung (3.5) ergibt sich damit

$$d_{h'k'} = d = 3,30 \text{ j} \cdot$$

In der Abbildung-19 ist das Beugungsdiagramm zur Spannung

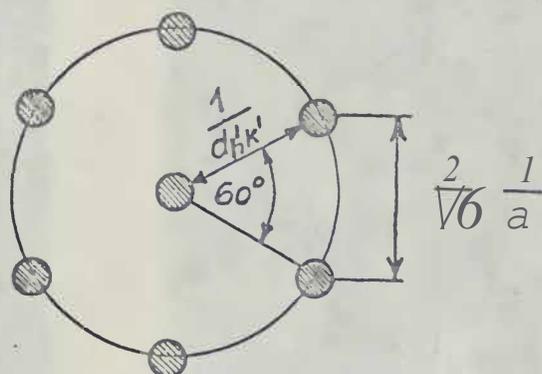


Abb. 19
Beugungsdiagramm zur
Spannung $UB = 25 \text{ V}$

$UB = 25 \text{ V}$ schematisch dargestellt. Wir entnehmen den Zusammenhang $|b_1| \cdot |b_2| = \frac{1}{a} = \frac{1}{\sqrt{6} \cdot a}$ woraus mit dem Zahlenwert für d u. n. mittelbar

$$a' = 2,69 \cdot R$$

folgt. Die so bestimmte Gitterkonstante a ist um etwa 6 % zu klein. Da diese Abweichung jedoch im Fehlerbereich der Methode liegt, der nach [3.] mit einigen Prozent angenommen werden muß, kann man auch auf Grund der Lage der gebeugten Intensitäten eine saubere Fe(111)-Fläche annehmen. Darüber hinaus sind die Reflexe scharf und gegenüber dem Untergrund intensitätsstark, woraus man auf einen guten zweidimensional periodischen Ordnungszustand der Oberfläche schließen kann.

Da ein perfektes Beugungsbild mit der Periodizität der Fe(111)-Fläche zwar eine notwendige, aber noch keine hinreichende Bedingung für die Existenz einer sauberen Oberfläche ist, soll durch das folgende experimentelle Ergebnis gezeigt werden. Heißt man nunlich die Probe einige Minuten bei 700°C , so daß sich Schwefel auf der Oberfläche abscheidet (Abb. 14) und dort ungefähr eine Monoschicht bildet, ändert sich die Reflexlage nicht, wie die Gegenüberstellung der Beugungsdiagramme für die saubere und für die schwefelbedeckte Oberfläche in der Abbildung 20 zeigt.

Die einzige erkennbare Modifikation bei einer ausgewählten Beschleunigungsspannung besteht darin, daß die dreizahlige Symmetrie in der Intensität der Reflexe erster Ordnung ver-

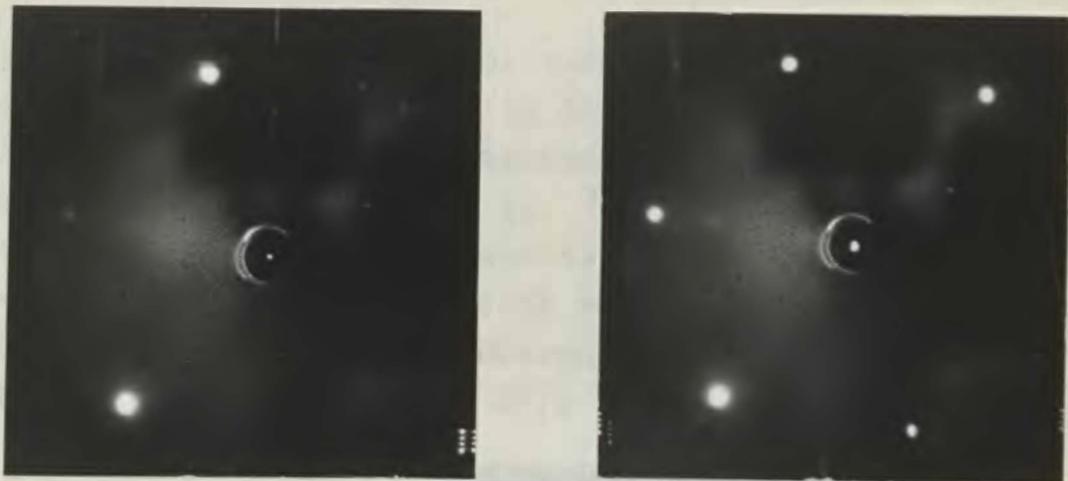


Abb. 20 a) Saubere Fe(111)-Fläche (UB= 0 V) b) p(1x1)-S-Struktur auf der Fe(111)-Fläche (UB= 30 V)

10 rengelht und alle Reflexe etwa gleich hell erscheinen. Da Wah:rend dieser Untersuchung sowohl die Energie der Primarelektronen als auch die Orientierung der Kristalloberfläche zum Primarstrahl konstant geblieben sind, kann nur der Schwefel die Intensitätsänderung bewirkt haben. Die Schwefelatome müssen demnach dieselbe laterale Periodizität wie die Substrat-atome besitzen, d.h. eine p(1x1)-S-Struktur bilden.

Man sieht, daß es ohne Kenntnis der AES-Ergebnisse vom Ausscheidungsmechanismus des Schwefels nicht möglich gewesen wäre zu entscheiden, welches der Beugungsbilder die saubere Oberfläche bzw. eine p(1x1)-Überstruktur kennzeichnet. Um diese Information allein aus den LEED-Untersuchungen ableiten zu können, mißt man die Intensitätsänderungen der Reflexe als Funktion der Primarenergie messen und mittels der dynamischen Beugungstheorie für langsame Elektronen versuchen, daraus die Lage und die Art der Oberflächenatome zu spezifizieren.

Bisher haben wir uns nur mit der erstmaligen In-situ-Präparation der Fe(111)-Fläche beschäftigt. Da es aber oft auch notwendig ist, in Adsorptionsexperimenten entstandene Oberflächenschichten wieder zu beseitigen, um die Probe erneut verwenden zu können, wollen wir uns im folgenden der wiederhol-

ten Präparation nach einer Sauerstoffadsorption zuwenden. Wie im Abschnitt 3.2.2.2. ausführlich beschrieben wird, zersetzen sich die Sauerstoff-Chemisorptionschichten bzw. die Oxidschichten bei Temperaturen bis $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, und es entsteht wieder die saubere Oberfläche. Im Gegensatz zur Ausgangsfläche vor der O_2 -Adsorption zeigt sie jedoch zusätzlich Facettenreflexe, die infolge neuer Ebenen mit anderen kristallographischen Orientierungen entstehen (Abb. 21).

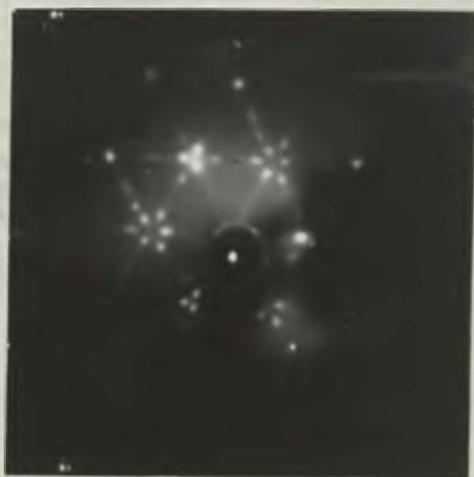


Abb. 21

facettierte Fe(111)-
fläche (UB = 1,5 V)

Die Neigung der Facettenflächen in bezug auf die ursprüngliche Einkristallfläche kann direkt aus dem LEED-Diagramm bestimmt werden. Facettenreflexe sind im Beugungsbild von den regulären Reflexen bei Variation der Primärenergie zu unterscheiden. Fällt der primäre Elektronenstrahl senkrecht auf die (1,-1)-Fläche, befindet sich der ordentlich reflektierte 00-Reflex dieser Fläche in der Mitte des Leuchtschirmes und bei einer Erhöhung der Beschleunigungsspannung UB bewegen sich alle Reflexe höherer Beugungsordnung auf ihn zu. Wenn nun kristallographisch anders orientierte Facettenflächen vorhanden sind, so werden sie unter einem Winkel $2\theta^*$ vom primärstrahl getroffen, und der zu ihnen gehörende 00-Reflex entsteht nicht mehr im Zentrum des Beugungsbildes, ja er kann möglicherweise auch außerhalb der Leuchtschirmbegrenzung liegen. Bei Spannungserhöhung bewegen sich die zu Facettenflächen gehörenden Reflexe höherer Ordnung auf jeweils ihren 00-Reflex zu, d.h., man beobachtet Reflexe, die vom 00-Reflex der nicht facettierten Einkristalloberfläche wegwandern.

Von UCKER [.4] wurde auf der Grundlage der kinematischen Theorie ein einfaches Verfahren angegeben, um die Orientierung der Facettenflächen zu bestimmen. Es besteht darin, daß man entsprechend der Abbildung 22, in der die Beugungsbedin-

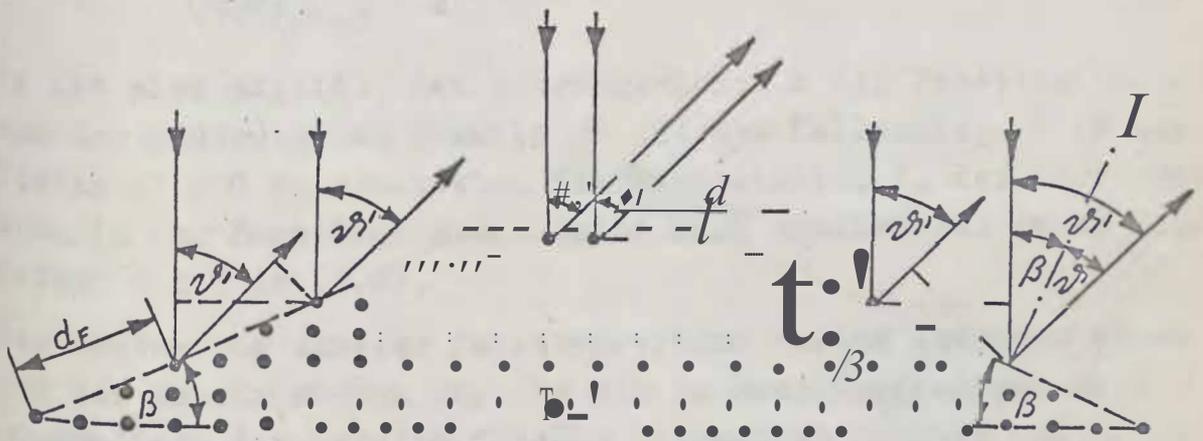


Abb. 22 Schematische Darstellung der Beugungsbedingungen an einer normalen Fläche und an einer Facettenfläche

Es zeigen für die normale Oberfläche und für eine um β geneigte Facettenfläche schematisch dargestellt sind, durch Variation der Elektronenenergie einen Facettenreflex der Beugungsordnung q mit dem OON-Reflex der normalen Oberfläche zusammenfallen lässt. Die Bedingung dafür lautet,

$$q \cdot \lambda = 2 d_F \sin \beta \quad (3.6)$$

Wobei d_F die Periodizität in der Facettenfläche ist. Im allgemeinen sind in der Gleichung 13 und d_F unbekannt, eventuell auch noch q . d_F kann eliminiert werden, wenn man in der Braggbeziehung für die Interferenz an der Facettenfläche

$$d_F (\sin \theta' - \sin \beta) = q \cdot \lambda \quad (3.7)$$

zunächst den Beugungswinkel θ durch $\theta' - \beta$ (siehe Abbildung 22) ersetzt, dann diese Gleichung nach d_F differenziert

$$\frac{d\theta'}{d\lambda} = q \cdot \frac{d_F}{\lambda^2} (\cos \theta' - \cos \beta) \quad (3.8)$$

Und beim Durchgang eines Facettenreflexes bekannter Ordnung q durch den 0 ON-Reflex, d.h. bei $\theta^1 = 0$, den Ausdruck $(A/d \theta^1)$ experimentell bestimmt. Nun verknüpfen wir noch die Gleichungen (3.6) und (3.8) miteinander und erhalten

$$\left(\frac{d'A}{\sin \theta^1}\right) = \text{ctg } B \quad (3.9)$$

Es ist also möglich, den Neigungswinkel B der Facettenfläche aus der Änderung des Winkels θ^1 mit der Wellenlänge A an der Stelle $\theta^1 = 0$ zu ermitteln. Die Periodizität d der Streuzentren in der Facettenfläche ergibt sich schließlich durch Einsetzen von B in (3.9).

Die Auswertung unserer Facettenreflexe weicht insofern etwas von der beschriebenen ab, als wir im Beugungsdiagramm noch 00p-Reflexe der Facettenflächen beobachten konnten und durch Variation der Elektronenenergie einen Reflex erster Ordnung der normalen Oberfläche mit dem 00F-Reflex in Übereinstimmung gebracht haben. Der Vorteil dieser Justiermöglichkeit besteht darin, daß die Interferenzbedingung (3.7) Null ist und folglich $\theta^1 = B$ bzw. $\theta^2 = 2B$ sind. Da θ^1 aber auch der Beugungswinkel für die Interferenzmaxima erster Ordnung an der normalen Oberfläche ist, für die

$$d \sin \theta^1 = A \quad (3.10)$$

gilt, können wir B aus (3.10) berechnen

$$\sin 2B = \frac{A}{d} \quad (3.11)$$

Um die Genauigkeit zu erhöhen, haben wir bei der Berechnung der Elektronenwellenlänge für die Beschleunigungsspannung $U_B = 50$ V noch das Kontaktpotential $U_K = 3$ V zwischen Kathode und Probe berücksichtigt

$$\lambda_{\text{Vak.}} / \text{\AA} = \sqrt{\frac{150,4}{U_B/V - U_K/V}} \quad (3.12)$$

Mit $\lambda_{\text{Vak.}} = 1,79 \text{ \AA}$ und der lateralen Periodizität $d = 3,50 \text{ \AA}$ der nicht facettierten Fe(111)-Fläche erhalten wir $B = 15,4^\circ$.

Es liegt nahe darauf hinzuweisen, daß sich hier, sofern B anderweitig bestimmt werden kann, auch eine Methode zur Messung von Kontaktspannungen anbietet.

Es geht es darum, die kristallographische Orientierung der Facettenflächen zu bestimmen. Auch das ist verhältnismäßig leicht möglich, weil sich die Facettenreflexe der Ordnung $q > 0$ bei einer Spannungsänderung nur entlang der kürzesten Abstände zwischen den Reflexen der Fe(111)-Fläche bewegen. Das bedeutet, wie die Abbildung 23 veranschaulicht, daß die

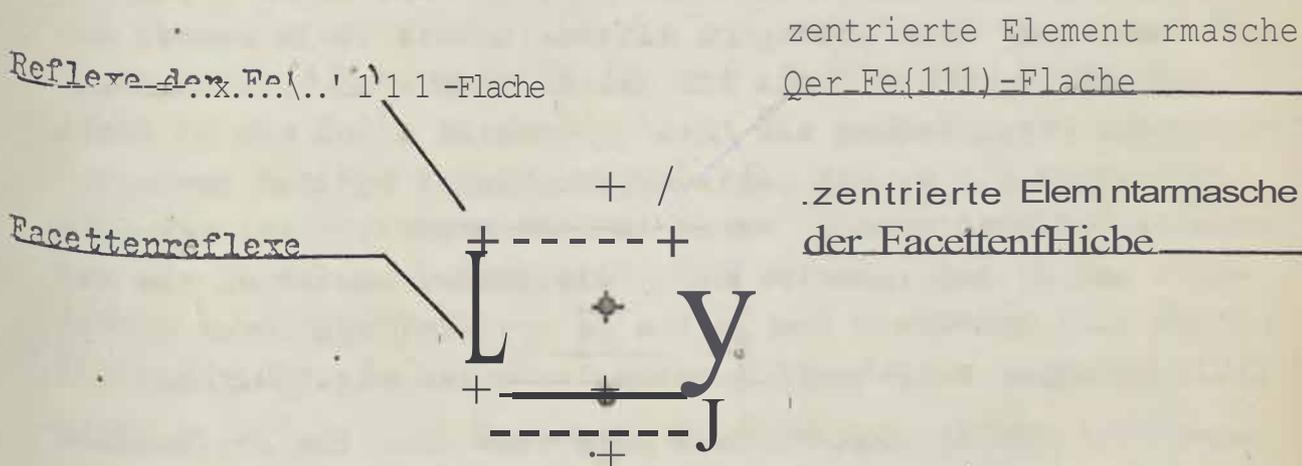


Abb. 23 Zur Bestimmung der kristallographischen Orientierung der Facettenflächen

Die reziproken zentrierten Elementarmaschen der Fe(111)-Fläche und der Facettenflächen in einer Abmessung übereinstimmen müssen. Demnach besitzen die Facettenflächen zwei gleiche reziproke Achsenabschnitte, d.h.; beispielsweise $h' = k'$. Den dritten reziproken Achsenabschnitt l' haben wir mit Hilfe des experimentell gefundenen Neigungswinkels $B = 15,4^\circ$ berechnet:

$$(122), (212), (221) \cdot$$

Wir schließen daraus, daß die Facetten dreiseitige Pyramiden sein können.

3.1.4.2. Intensitätsspektren

Die in eine bestimmte Richtung gestreute Intensität I ist nach

$$I \propto |F|^2 \cdot |G|^2 \quad (3.13)$$

vom Strukturfaktor $|F|^2$ und vom Gitterfaktor $|G|^2$ abhängig. Entsprechend der kinematischen Theorie, die sich auf die Vorstellung gründet, daß die einfallende Strahlung nur schwach mit der Materie wechselwirkt und infolgedessen nur Einzelstreu-Prozesse betrachtet werden müssen, gewinnt man die Strukturamplitude F durch Überlagerung der Einzelstreuwellen, die von den Atomen einer "Elementarzelle" ausgehen. Dazu sind Kenntnisse über die Atomformamplituden und die Orte der streuenden Atome in der Zelle notwendig; deren geometrische Anordnung der Atome bedingt Phasenunterschiede, die zu den charakteristischen Interferenzen führen. Unter "Elementarzelle" verstehen wir in diesem Zusammenhang ein Volumen, das in der Oberfläche durch die Vektoren \mathbf{U} und \mathbf{a}_i und senkrecht dazu durch die Eindringtiefe des elastischen Wellenfeldes begrenzt wird. Schließlich muß noch über alle Elementarzellen summiert werden, die zur Beugung beitragen, d.h. die innerhalb der Kohärenzzone liegen. So erhält man die Gitteramplitude G . Da in LEED-Experimenten die linearen Ausdehnungen kohärent streuender Bereiche etwa von der Größenordnung 10^2 R bis 10^3 R sind, der Strahldurchmesser jedoch 10^6 R bis 10^7 R beträgt, ergibt sich die Gesamtintensität durch Überlagerung der einzelnen Beiträge dieser Bereiche. Der Gitterfaktor $|G|^2$ beschreibt somit in erster Linie die Lage der Reflexe, wohingegen der Strukturfaktor $|F|^2$ die Reflexintensitäten als Funktion von Energie und Richtung der Primärelektronen widerspiegelt.

Tatsächlich tritt jedoch zwischen den langsamen Elektronen und den Atomen des Festkörpers eine starke Wechselwirkung auf, weshalb man nicht erwarten kann, daß $|F|^2$ nach der kinematischen Theorie die Bestimmung von Zahl, Art und Lage der Atome in der Elementarzelle aus den experimentellen

I(EP)-Kurven ohne Einschränkungen zuläßt. Für eine komplette Analyse der Oberflächenstrukturen wäre es vielmehr notwendig, von vornherein den ganzen Kristall als Streukörper zu betrachten, d.h. die von einer Elementarzelle gestreute Welle unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung, einschließlich unelastischer Effekte und Gitterschwingungen, zu berechnen. Eine solche dynamische Streutheorie erfordert einen großen Rechenaufwand und gegenwärtig kann sie noch nicht routinemäßig zur Strukturanalyse von Festkörperoberflächen herangezogen werden.

Trotzdem besteht die Möglichkeit, die kinematische Näherung zur Deutung von Intensitätsspektren zu benutzen, wenn es gelingt, sich auf den kinematischen Teil der gebeugten Intensitäten zu beschränken.

Es ist in diesem Abschnitt unser Anliegen, durch Anwenden der kinematischen Theorie auf die gemessenen Intensitäts-Energie-Spektren aus der Lage, der Form und der Höhe primärer Bragg-Peaks Informationen über

den Abstand d_i zwischen Atomschichten senkrecht zur Oberfläche im oberflächennahen Bereich und die mittlere potentielle Energie E_0 im Kristall,

• die Eindringtiefe e langsamer Elektronen und

- die effektive Debye-Temperatur eD

zu gewinnen.

Darüber hinaus sind diese Intensitätsspektren geeignet, um kritische Vergleiche zwischen einer dynamischen Theorie und dem Experiment zu ziehen. Diesem Aspekt kommt insofern besondere Bedeutung zu, weil nur durch eine vollständige Strukturanalyse der sauberen und der bedeckten Oberflächen typischer Übergangsmetalle, wie Eisen, der Cherrisorptionsprozeß quantitativ besser verstanden werden kann.

In der Diskussion der Beugungsbilder im Abschnitt 3.1.4.1.

Wurde an Hand der Schwefelausscheidung darauf hingewiesen, daß es nicht möglich ist, allein aus der Reflexlage auf eine saubere

bere Oberfläche zu schließen; denn die Schwefelatome ordnen sich in diesem Beispiel mit derselben lateralen Periodizität wie die Eisenatome in der $\{111\}$ -Ebene an. Die Anwesenheit der Schwefelatome auf der Einkristalloberfläche äußert sich über den Strukturfaktor $|F|^2$ in einer geänderten Reflexintensität, die bereits beim Betrachten des Leuchtschirmes mit dem Auge wahrgenommen werden kann. Während die saubere $Fe(111)$ -Fläche bei senkrechtem Einfall der Primärelektronen eine dreizählige Symmetrie der Reflexintensitäten erzeugt, die aus der dichtgepackten Stapelfolge ABCABC ... der Atome senkrecht zur Oberfläche resultiert (Abb. 24), erscheinen die Reflexe der (1×1) -S-Struktur bei derselben Energie etwa gleich hell.

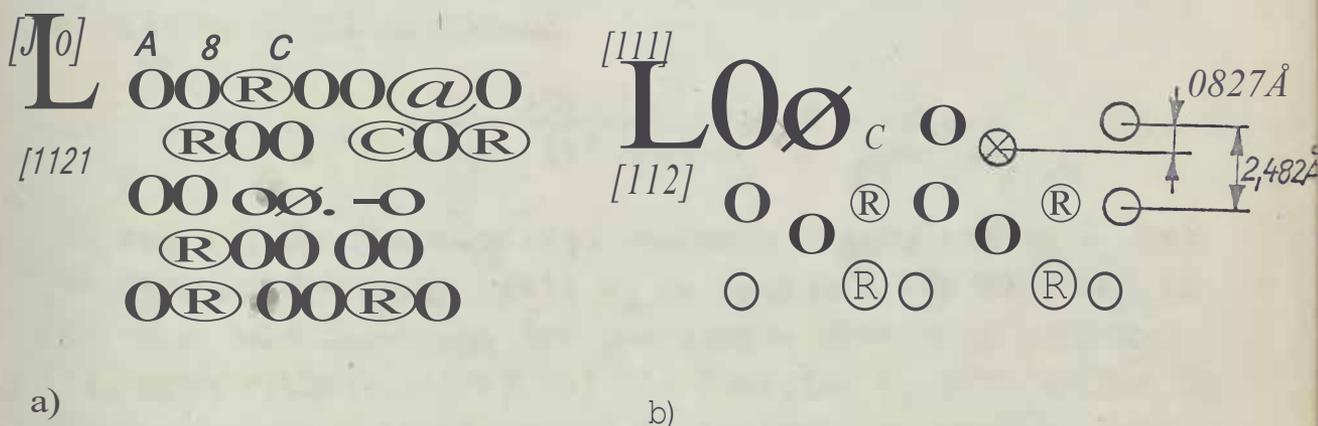


Abb. 24 Schichtfolge in $Fe[111]$ -Richtung
 a) Draufsicht auf eine $Fe(111)$ -Fläche,
 b). Querschnitt senkrecht zur $Fe(111)$ -Fläche

Dies wird infolge der begrenzten Eindringtiefe der langsamen Elektronen die unterschiedliche Nahordnung in der dritten Dimension erfaßt. Nach der dreidimensionalen kinematischen Theorie sollten wir Intensitätsmaxima nur dann erwarten, wenn auch die dritte Laue-Bedingung oder die ihr äquivalente Braggsche Beziehung erfüllt ist, die für den ordentlich reflektierten 00 -Reflex

$$2 \cdot d_j \cdot \cos \theta' = \lambda \quad (3.14)$$

lautet. d_j bezeichnet den Abstand zwischen gleichwertigen j -Schichten senkrecht zur Oberfläche, θ' den Einfallswinkel

kel der Primärelektronen und l die ganzzahlige Beugungsordnung.

Erhebt man die Braggsche Formel (3.14) z.B. an Hand des Intensitätsspektrums für die saubere Fe (111)-Fläche in Abbildung 25, stellt man fest, daß die berechneten Peaklagen (senkrechte Striche) von den gemessenen systematisch abweichen. Diese Verschiebung zu geringeren Energien wird durch ein positives periodisches Potential im Metall verursacht, das näherungsweise auf die mittlere innere potentielle Energie E_0 führt. Es bewirkt insbesondere bei langsamen Elektronen, daß man nicht mehr mit dem gleichen Brechungsindex und gleichen Wellenlängen außerhalb und innerhalb des Kristalles rechnen darf. Die entsprechend korrigierte Bragg-Formel liefert die zue-Schnittene Großgleichung

$$E_1 = \frac{15024}{4(d_l/R)} \frac{1}{\cos^2 \theta} \text{ eV} - \frac{E_0}{\cos^2 \theta} \quad (3.15)$$

Für die auf das Vakuumniveau bezogenen Energiewerte E_1 der primären Bragg-Peaks, wobei d_l in Rngstrom (\AA) einzusetzen ist. Wenn wir annehmen, daß das innere Potential konstant ist, dann stehen nach (3.15) die Energien E_1 in direktem Zusammenhang zum Schichtabstand d_l im oberflächennahen Bereich. Stellt man nun die experimentellen Energiewerte als Funktion von $1/\cos^2 \theta$ graphisch dar, kann man aus dem Anstieg der Geraden d_l und aus ihrem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse E_0 ermitteln.

Es soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, daß es falsch wäre, diese Ergebnisse als exakt zu betrachten; denn es ist selbst bei richtiger Unterscheidung zwischen primären und sekundären Bragg-Peaks zweifelhaft, ob man solche Informationen eindeutig aus einem einzigen Intensitätsprofil ohne dynamische Analyse gewinnen kann.

In der Abbildung 26 sind die Intensitätsspektren des 00-Reflecks, wie wir sie an der sauberen Fe(111)-Oberfläche und an der D(h:1)-S-Struktur gemessen haben, wiedergegeben. Die Orientie-

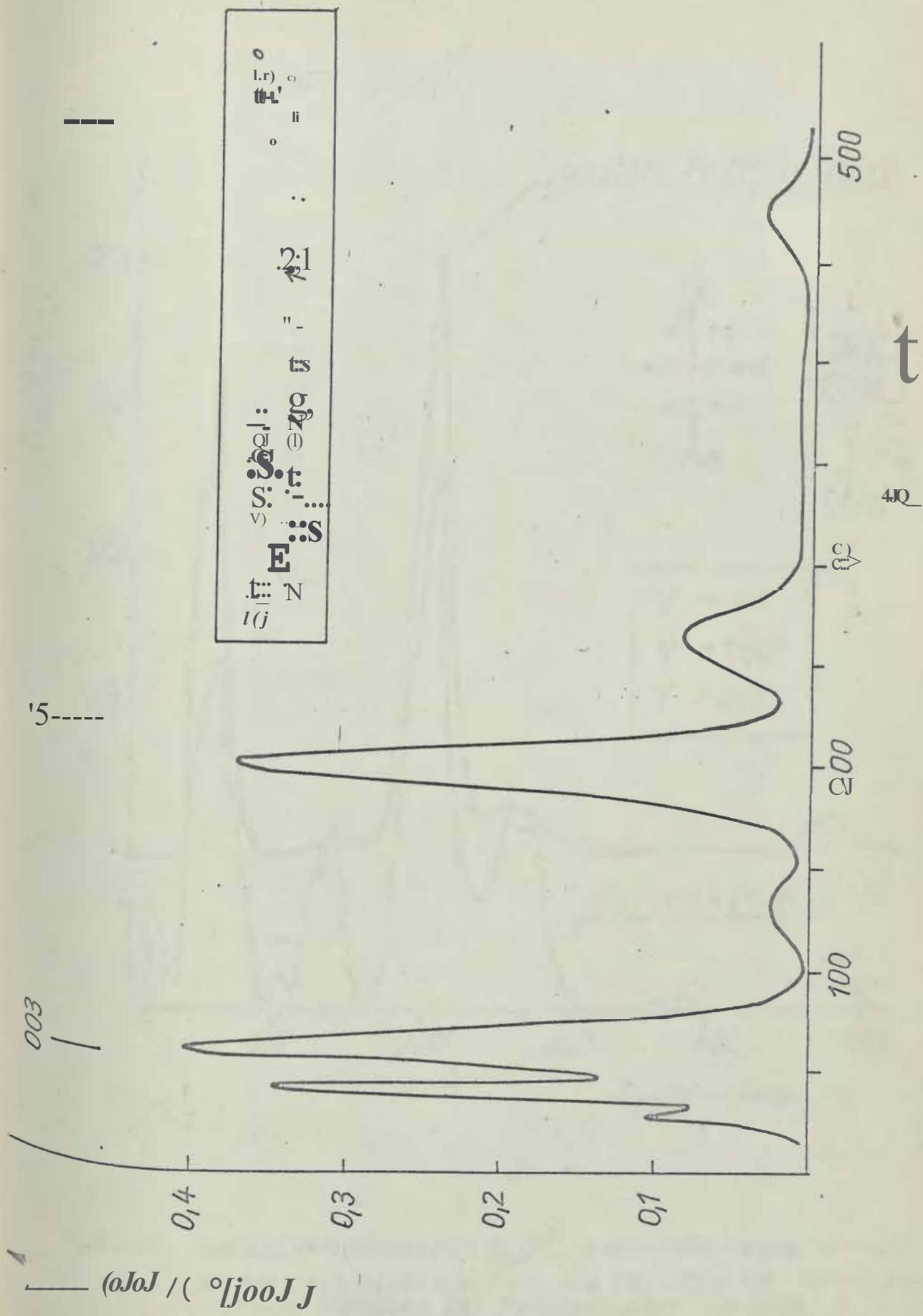
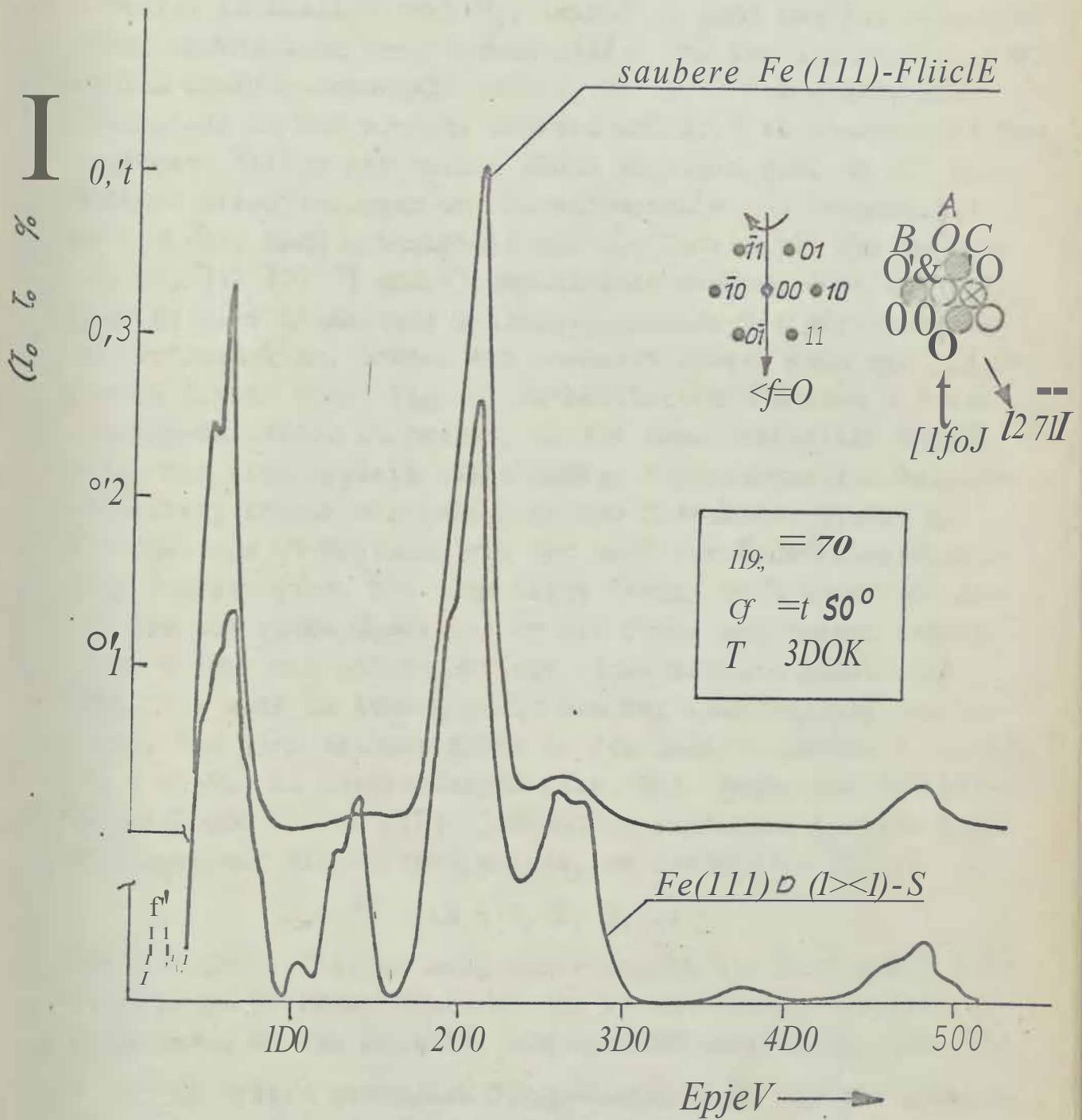


Abb. 25 Relative Intensität I_{00}/I_0 des 00-Reflexes einer sauberen Fe(111)-Fläche als Funktion der Primärelektronenenergie EP (I_0 = primärer Strahlstrom)



Äbbo 26 Relative Intcnsitat I_{00}/I_0 des 00-Reflexes der sauberen Fe(111)-Fläche und der Fe(111)p(1x1)-S-Struktur als Funktion der Primärelektronenenergie E_p (I_0 = primärer Strahlstrom)

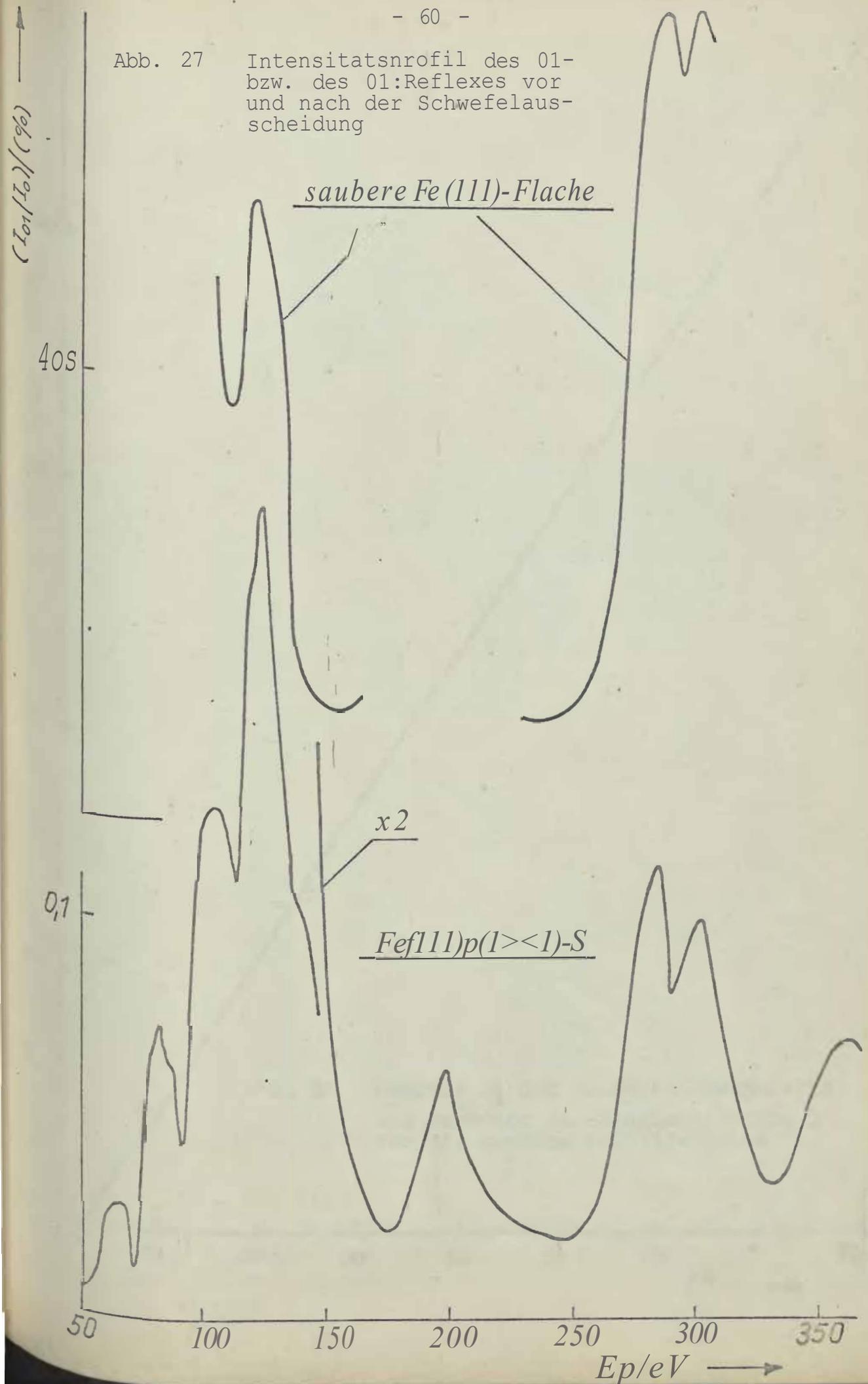
ung der (111)-Fläche bezüglich des einfallenden Elektronenstrahles (Einfallswinkel θ_0 , Azimut φ) geht aus der schematischen Darstellung des Beugungsbildes und dem ihm zugeordneten realen Oberflächenmodell hervor. In A, B und C sind die Eisenatome in der ersten, zweiten und dritten Atomschicht bezeichnet. Welche der beiden nicht äquivalenten, um 60° gedrehten Orientierungen der Elementarzelle dem Beugungsbild entspricht, kann prinzipiell aus der Intensität der Reflexe 10, 01, 11, 10, 01 und 11 geschlossen werden, doch ist dazu bereits eine dynamische Betrachtungsweise des Streuprozesses erforderlich. Obwohl wir versucht haben, auch die I(EP)-Kurven dieser nicht regular reflektierten Strahlen mit dem Faraday-Kollektor zu messen, um die experimentellen Ergebnisse für eine spätere vollständige Strukturanalyse bereitzustellen, können wir lediglich das Intensitätsprofil des 01- bzw. des 10-Reflexes vor und nach der Schwefelausscheidung angeben (Abb. 27). Das liegt daran, weil unser Kollektor nur auf einem Großkreis um die Probe geschwenkt werden kann, so daß nur solche Reflexe einer Messung zugänglich sind, die sich in Abhängigkeit von der Spannung auf ihm bewegen. Wir sind deshalb nicht in der Lage, zwischen $\varphi = +90^\circ$ und $\varphi = -90^\circ$ zu unterscheiden (Abb. 26). Wegen der Schichtfolge ABCABC... in Fe[111]-Richtung entfallen jeweils drei Atomlagen auf eine Gitterperiode, so daß wir in (3.14)

$$l = 3n \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

gesetzt haben. Die den Beugungsordnungen $l = 3, 6$ und 9 entsprechenden primären Bragg-Maxima im Intensitätsspektrum des 00-Reflexes wurden mit 003, 006 und 009 bezeichnet (Abb. 25). Weiterhin treten sekundäre Bragg-Maxima auf, die auf dynamische Effekte (Mehrfachstreuung) zurückzuführen sind.

Aus der Darstellung $E_1(l^2)$ für die saubere Eisenoberfläche in Abbildung 28 ermittelten wir eine Gitterkonstante von $2,50 \text{ \AA}$ senkrecht zur Oberfläche im oberflächennahen Gebiet. In den Fehlergrenzen stimmt diese Gitterkonstante mit derjenigen des Volumens überein, die mit $2,48 \text{ \AA}$ angegeben wird.

Abb. 27 Intensitätsprofil des 01- bzw. des 01:Reflexes vor und nach der Schwefelausscheidung



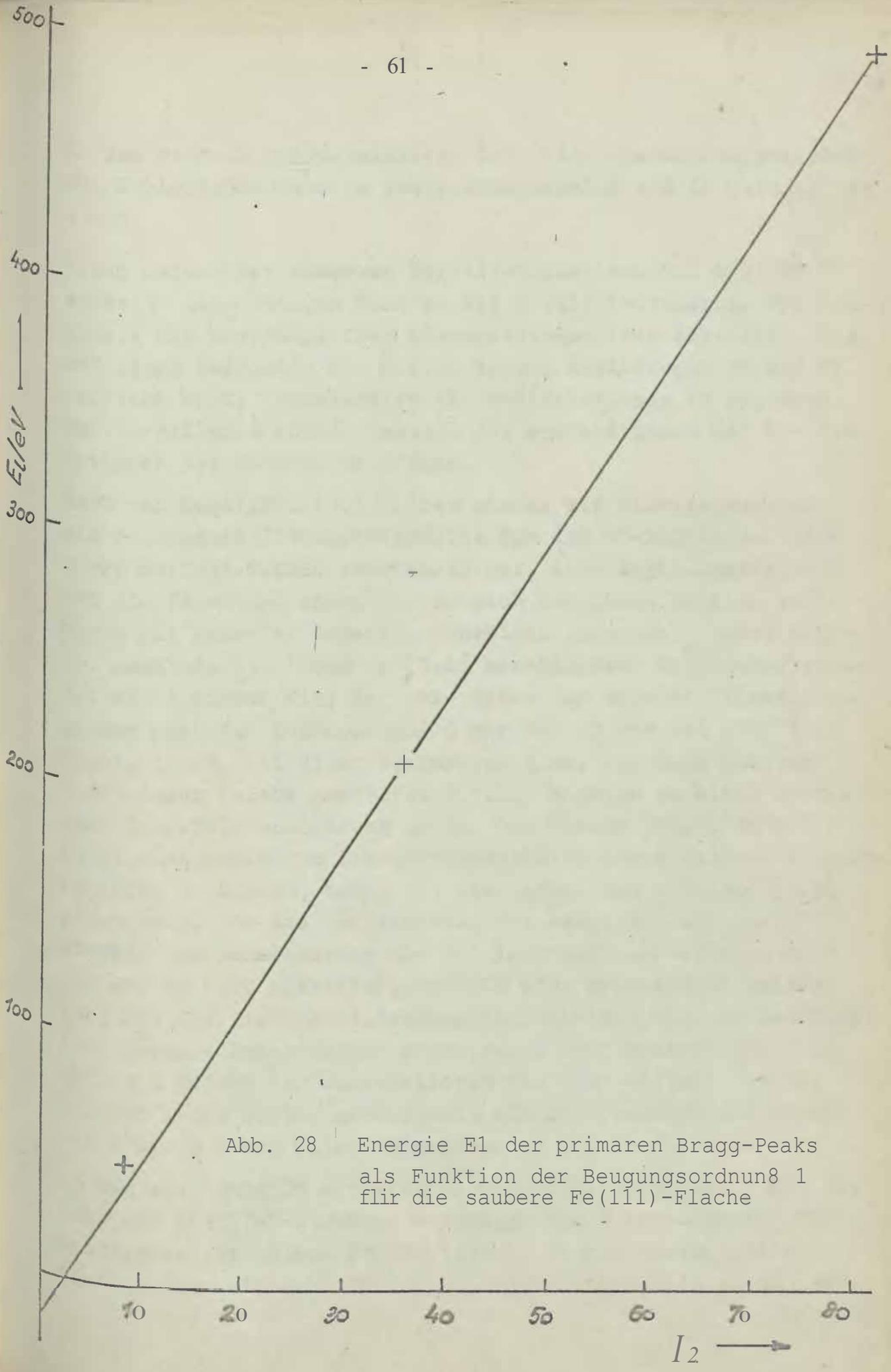


Abb. 28 Energie E_1 der primären Bragg-Peaks als Funktion der Beugungsordnung l_2 für die saubere Fe(111)-Fläche

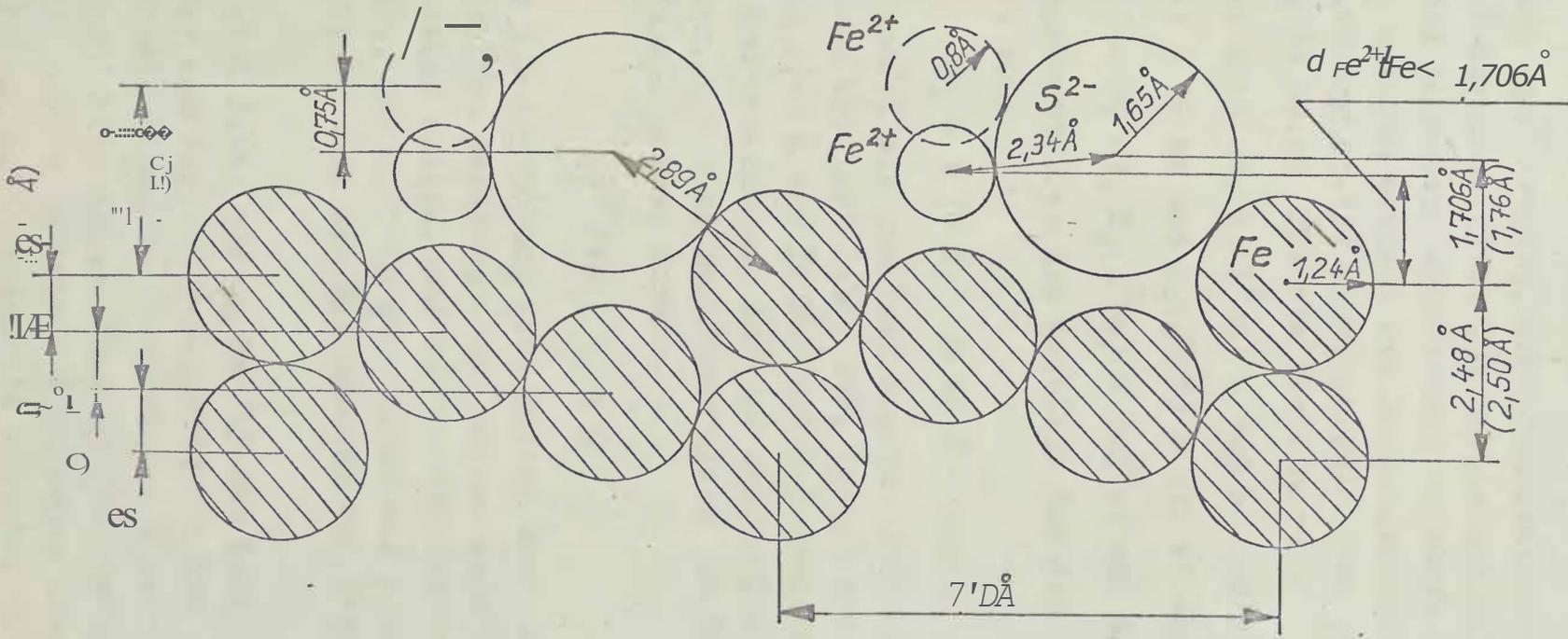
Es ist deshalb wahrscheinlich, daß kein Unterschied zwischen den Schichtabständen im Oberflächenbereich und im Volumen besteht.

Durch Heizen der sauberen Fe(111)-Fläche bei 600 bis 700 °C entsteht nach wenigen Minuten die p(1x1)-S-Struktur. Sie verändert die ursprünglichen Intensitätsspektren erheblich, was bei einem Vergleich der Kurven in den Abbildungen 26 und 27 deutlich wird. Insbesondere die Li-Iodifikationen im Spektrum des 00-Reflexes können deshalb als empfindliches Maß für die Reinheit der Oberfläche dienen.

KATO und KOBAYASHI [1.7] haben bisher als einzige Autoren ein gemessenes Intensitätsprofil für den 00-Reflex der sauberen Fe(111)-Fläche veröffentlicht, doch legen unsere Kurven die Vermutung nahe, daß es sich bei ihnen um eine teilweise mit Schwefel bedeckte Oberfläche gehandelt haben sollte. Auch die von ihnen in [1.6] beschriebene Reinigungsprozedur weist darauf hin; denn sie haben das Rekristallisationsgelingen nach dem Ionenbeschuss 5 min bis 15 min bei 450 °C durchgeführt, bei einer Temperatur also, die nach unserer ...; Ergebnisse (siehe Abschnitt 3.1.2.) bereits zu einer merklichen Schwefelausscheidung an der Oberfläche führt. Um die zusätzlichen Tu-A-Intensitätsspektrum der p(1x1)-S-Struktur zu klären zu können, haben wir wie LANDEH. und ROTH [305] angenommen, daß die Hauptanteile der gebeugten Intensität starker von benachbarten als von identischen Atomlagen her kommen. Es wird plausibel, weshalb eine monoatomare Bedeckung mit der gleichen lateralen Periodizität wie das Substrat eine primäre Bragg-Maxima geben kann; denn bedingt durch den größeren Radius der Schwefelionen wird ihr Abstand von der Sehe. A des Eisens größer sein als der zwischen den Schichten. und B sowie allen folgenden.

In der Abbildung 29 schlagen wir ein mögliches Modell für die Lage der p(1x1)-S-Struktur bezüglich der Elementarzelle des Substrates vor. Diese Konstellation ist aus energetischer Sicht wahrscheinlich, weil die Adsorptionsstellen in den Po-

Abh. 10
 Prof. Dr. H. H. ...
 Physik
 19...



Erläuterung: - hier Fe^{2+} und S^{2-} sind die entsprechenden Ionenradien im FeS angegeben
 - IIIe eingeklammerten Abszisse sind aus dem Intensitätsprofil in Abbildung 26 abgeleitet.

tentialmulden über den Atomen der C-Schicht zwischen je drei benachbarten Eisenatomen der A-Schicht angenommen wurden.

Wir haben nun versucht, im Intensitäts-Energie-Profil der (1x1)-S-Struktur (Abb. 26) diejenigen Maxima auszuwählen, die einen linearen Zusammenhang zwischen ihrer energetischen Lage E_l und dem Quadrat der Beugungsordnung l^2 entsprechend der Gleichung (3.15) widerspiegeln. Das gelingt, wie die Abbildung 30 zeigt, für die Wertepaare

$$E_1(l^2=4) = 48 \text{ eV}, \quad E_2(l^2=9) = 109 \text{ eV} \text{ und } E_3(l^2=16) = 198 \text{ eV};$$

$$E_1(l^2=4) = 5 \text{ eV} \text{ und } E_2(l^2=9) = 132 \text{ eV} \text{ sowie}$$

$$E_1(l^2=4) = 64 \text{ eV}, \quad E_2(l^2=9) = 143 \text{ eV} \text{ und } E_3(l^2=16) = 263 \text{ eV}.$$

Dann repräsentieren die Anstiege der drei Geraden Schichtabstände von

$$d_l = 1,76 \text{ \AA}, \quad 1,60 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad 1,54 \text{ \AA}.$$

Wenn Schwefel als zweifach negativ geladenes Ion (S^{2-}) an der Oberfläche vorliegt (Abb. 29), können wir über seinen Ionenradius von 1,65 \AA wie im FeS und den Atomradius des Eisens von 1,24 \AA den senkrechten Abstand beider Schichten für den Fall berechnen, daß sich das Schwefelion und das Eisenatom als harte Kugeln gerade berühren:

$$d_{Fe}^{2-} = 1,71 \text{ \AA}.$$

Mit nur 3 % Abweichung wird dieser Wert durch den ersten experimentellen bestätigt. Die beiden anderen (1,60 \AA und 1,54 \AA) sind kleiner und deuten deshalb auf positive Eisenionen hin, die sich in den Lücken von jeweils drei Schwefelionen direkt über den Eisenatomen der B-Schicht befinden müßten.

Daß es sich dabei nur um Fe^{2+} -Ionen handeln kann, folgt unmittelbar aus der (1x1)-Überstruktur des Schwefels; denn Fe^{3+} -Ionen würden wegen der notwendigen elektrischen Neutralität der Schicht eine andere Überstruktur bewirken. Damit die zweifach positiv geladenen Eisenionen aber in den Lücken Platz finden, muß der Abstand zwischen Fe^{2+} und S^{2-} 2,34 \AA betragen. Er ist somit um 4 % kleiner als im kompakten FeS.

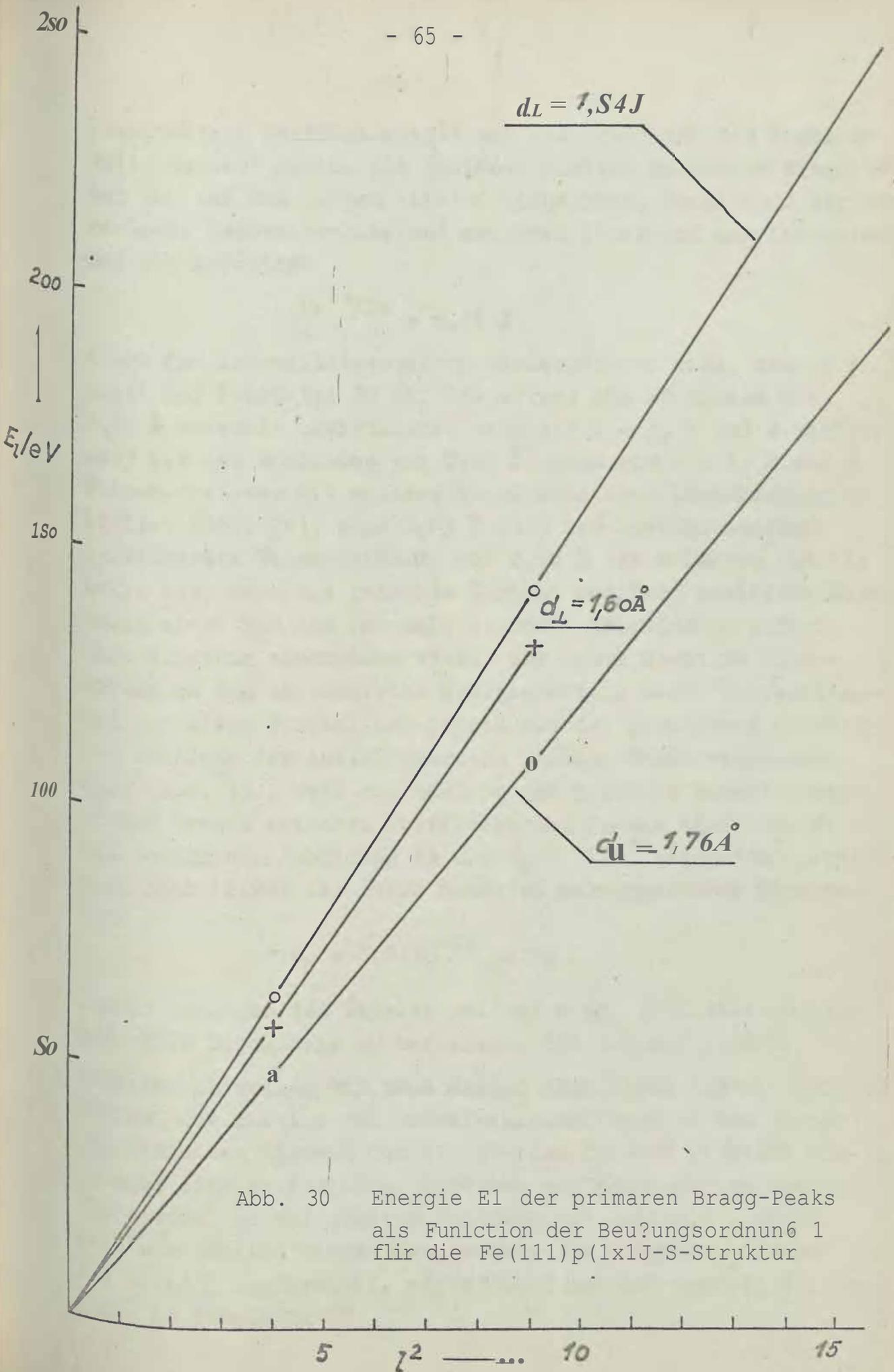


Abb. 30 Energie E_1 der primären Bragg-Peaks als Funktion der Beugungsordnung l für die Fe(111)p(1x1J-S-Struktur

Eine weitere Denkmöglichkeit auf der Grundlage des Kugelmodells besteht darin, die zweifach positiv geladenen Eisenionen nur auf den Lilcken sitzend anzunehmen, zumal auch der berechnete senkrechte Abstand zwischen ihnen und den Eisenatomen der A-Schicht

$$d_{Fe^{2+}/Fe} = 2,46 \text{ j}$$

durch das Intensitätsspektrum wiedergegeben wird; denn mit Hilfe der Peaks bei 50 eV, 210 eV und 486 eV finden wir 2,50 j entweder unmittelbar, wenn wir $l = 3, 6$ und 9 wählen, oder als das Dreifache von $0,83 \text{ j}$, wenn wir $l = 1, 2$ und 3 setzen. Da aber die saubere Oberfläche dieselben Peaklagen liefert (Abb. 26), also $0,83 \text{ j}$ auch der Abstand zwischen benachbarten Eisenschichten und $2,50 \text{ j}$ der zwischen identischen ist, kann die gedachte Schicht zweifach positiver Eisenionen nicht aus dem Intensitätsprofil erschlossen werden; ihre Existenz anzunehmen steht aber auch nicht im Widerspruch zu den beobachteten Energieverteilungen. Nicht zu vereinbaren ist diese Vorstellung jedoch mit der gemessenen positiven Änderung der Austrittsarbeit infolge Schwefelausscheidung (Abb. 15), weil sie nämlich auf negative Schwefelionen an der Grenze zwischen Oberfläche und Vakuum hinweist. Mit den Werten aus Abbildung 15 und $N_S = 7 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ ergibt sich nach (2.20) das durch Schwefel hervorgerufene Dipolmoment

$$\mu_S = 0,7 \cdot 10^{-28} \text{ As cm.}$$

Da die Ladungen des Dipoles bekannt sind, gestattet es, die effektive Dipollänge zu berechnen. Sie beträgt $0,02 \text{ j}$.

Schließlich wollen wir noch darauf hinweisen, daß die Nebenmaxima, die infolge der Schwefelausscheidung an den niederenergetischen Flanken des 210 eV- und des 486 eV-Peaks entstehen, eine geringfügige Änderung des Abstandes zwischen der ersten und der zweiten Eisenschicht andeuten konnten.

Wenn wir nämlich diesen Nebenmaxima die Beugungsordnungen 1, 2 und 3 zuschreiben, ergibt sich aus dem Anstieg der Gitterabstände in Abbildung 31

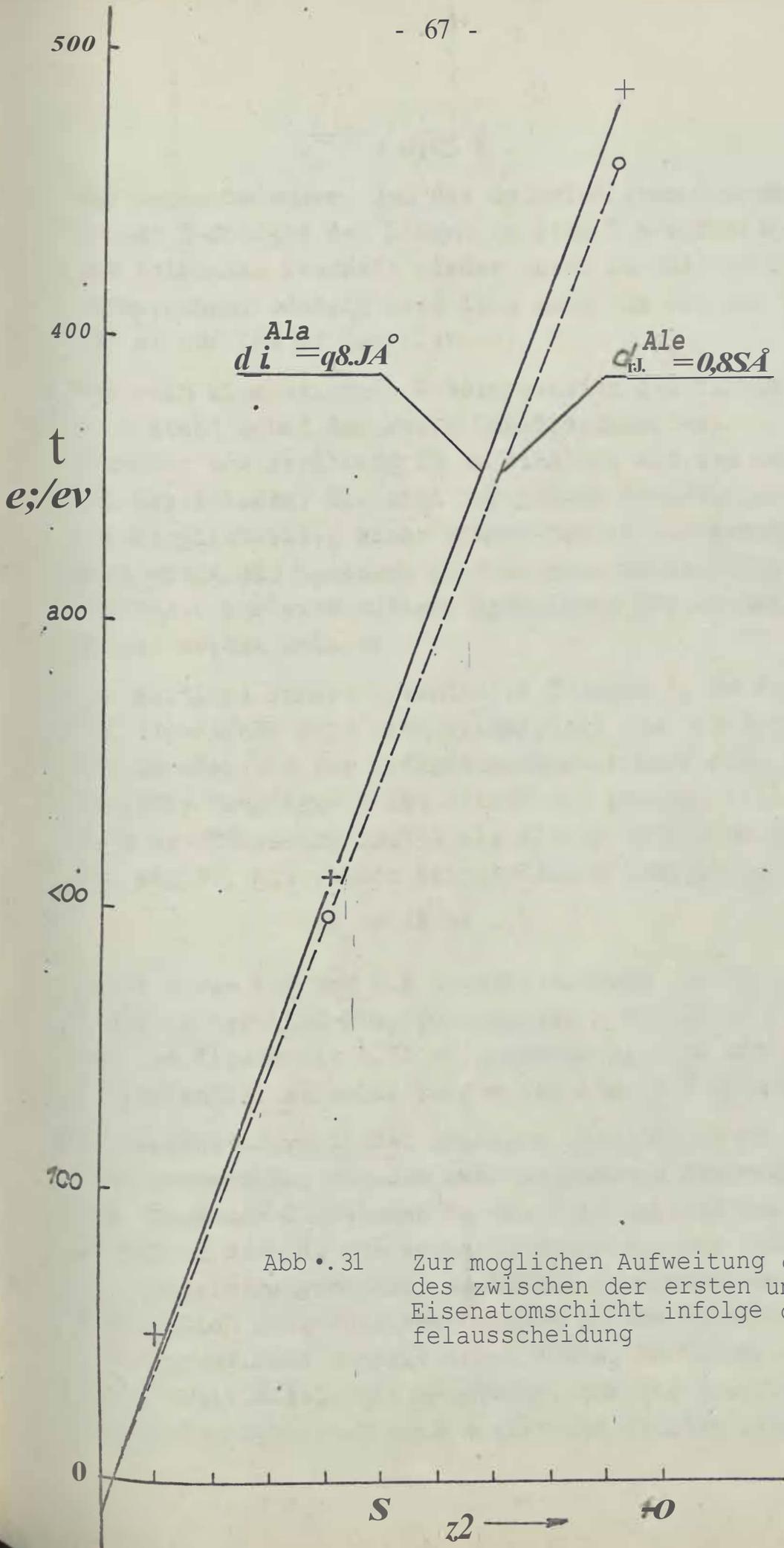


Abb • 31 Zur möglichen Aufweitung des Abstandes zwischen der ersten und zweiten Eisenatomschicht infolge der Schwefelausscheidung

$$d_{\perp}^{A/B} = 0,85 \text{ \AA} .$$

Das würde bedeuten: daß die Schwefelionen den Abstand von der A- zur B-Schicht des Eisens um etwa 29% aufweiten, vrnhingegen die folgenden Abstände wieder denen im Volumen des Eisens entsprechen. Deshalb sind auch nach wie vor die Peaks bei 210 eV und 486 eV dominierend.

Bei rein kinematischer Interpretation der Intensitätssoektren steht somit das reale Oberflächenmodell der p(1x1)-S-Struktur aus Abbildung 29 im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Wir sind uns jedoch bewußt, daß wegen der Unzulänglichkeiten einer kinematischen Auswertung dieses Modell nicht als bewiesen gelten kann, sondern vielmehr als Hypothese für eine spätere dynamische Strukturanalyse aufgefaßt werden sollte.

Die mittlere innere potentielle Energie E_0 an der sauberen Fe(111)-Fläche läßt sich prinzipiell aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse in Abbildung 28 bestimmen. Die Genauigkeit ist allerdings gering, weil sie sich nach der Beziehung (3.15) als kleine Differenz großer Zahlen ergibt. Mit dieser Einschränkung ermittelten wir

$$E_0 = 12 \text{ eV} .$$

Dabei wurde von uns die Austrittsarbeit der "Dispenser"-Kathode in der LEED-Elektronenquelle mit 1,67 eV [3.6] und die des Eisens mit 4,71 eV angenommen, d.h. mit einem Kontaktpotential zwischen beiden von etwa 3 V gerechnet.

Die Halbwertsbreite der primären Bragg-Peaks steht in direktem Zusammenhang mit der sehr begrenzten Eindringtiefe λ_e der langsamen Elektronen in den Kristall. Um diesen experimentellen Befund, der zunächst nicht mit der Vorstellung von Einzelstreuprozessen an isolierten Atomen des Gitters ertraglich ist, auch theoretisch zu berücksichtigen, wurde die kinematische Theorie durch JONES, McKINNEY und TEBB [3.7] modifiziert. Sie nehmen an, daß die zur Oberfläche parallelen Schichten zwar wieder aus einzelnen streuenden Atomen

men bestehen, daB aber das primare Wellenfeld eine vom Abstand von der Oberfläche abhängige Dämpfung erfährt. Demgemäß berücksichtigen sie auch die erneute Schwächung der gestreuten Elektronen beim Verlassen des Kristalles.

Ohne auf Einzelheiten der theoretischen Ableitung einzugehen, sei hier nur das Ergebnis

$$\Delta E_1 \approx \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{4/u}{\cos^2 \vartheta_0}} \sqrt{E_1} \quad [3.8] \quad (3.16)$$

flir die Halbwertsbreite ΔE_1 der primären Bragg-Peaks der l -ten Beugungsordnung im Intensitätsspektrum des 00-Reflexes angegeben. Sie ist als Breite eines halben Peaks nach Subtraktion des Untergrundes zu verstehen. Neben der Wesentlichen Abhängigkeit von der Wurzel aus der Elektronenenergie E_1 , die zu diesen Peaks gehört, treten in (3.16)

- der Dämpfungskoeffizient $1/u$,
- der Einfallswinkel der Primärelektronen ϑ_0
- die Plancksche Konstanten und
- die Ruhmasse des Elektrons m_e

auf •

Der Dämpfungskoeffizient $1/u$ ist identisch mit der reziproken Eindringtiefe λ_e . Sie kennzeichnet diejenige Tiefe im Kristall, in der die Intensität des einfallenden Elektronenstrahles um den Faktor $1/e$ abgenommen hat.

Die Abbildung 32 zeigt die gemessenen Peakbreiten ΔE_1 als Funktion der Peakenergien E_1 flir den 00-Reflex der sauberen $Pe(111)$ -Fläche, wie wir sie aus der Abbildung 25 entnommen haben. Man kann in grober Näherung eine Proportionalität zwischen ΔE_1 und $E_1^{1/2}$ feststellen und aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse bei $E = 1 \text{ eV}$

$$\Delta E_1 = 1,5 \text{ (eV)}^{1/2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{4}{\cos^2 \vartheta_0}}$$

finden. Mit $\vartheta_0 = 7,5^\circ$ und $(\hbar^2/2m_e)^{1/2} = 1,951 \cdot 10^{-10} \text{ (eV)}^{1/2} \text{ m}$

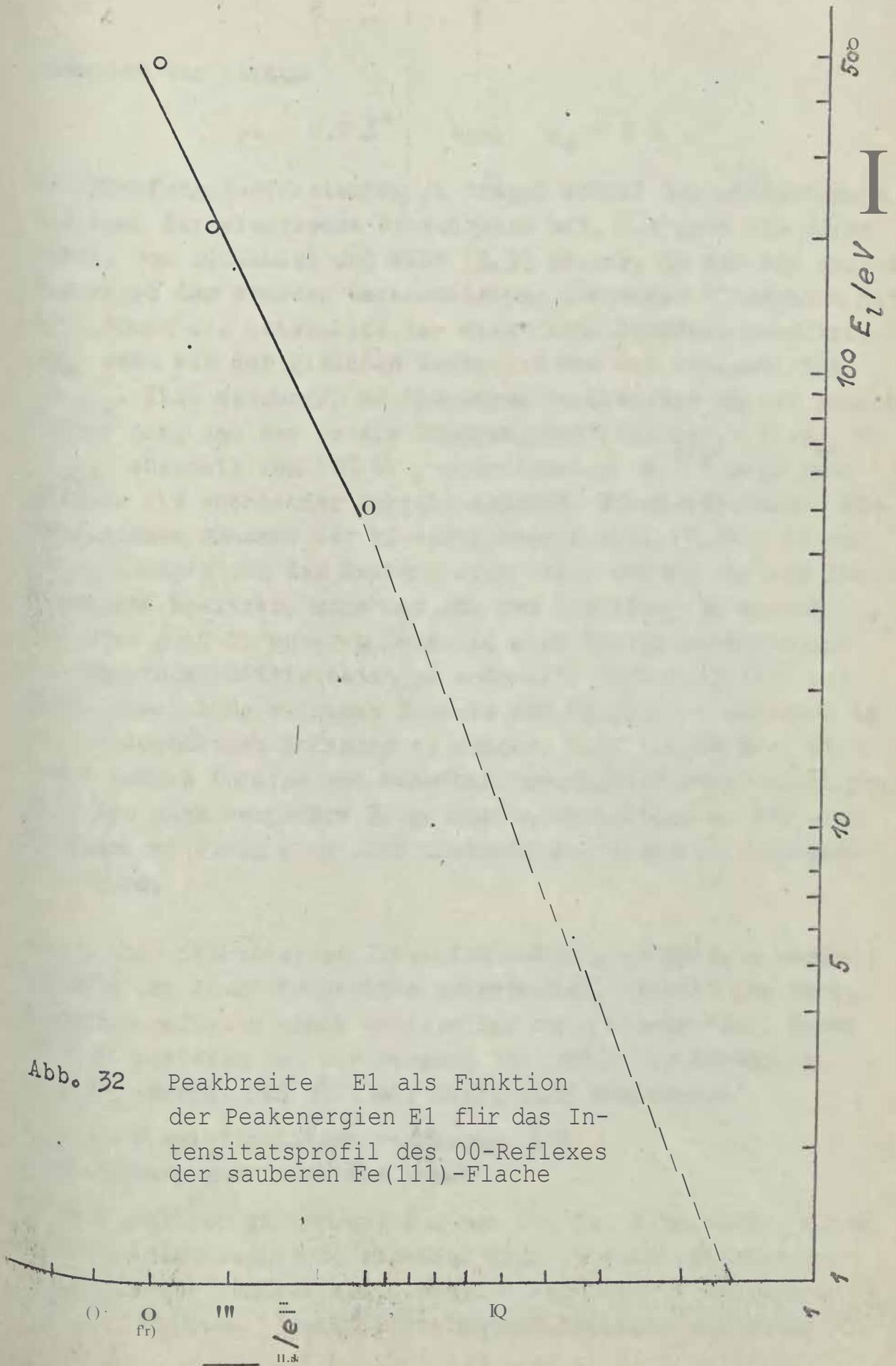


Abb. 32 Peakbreite ΔE_1 als Funktion der Peakenergien E_1 für das Intensitätsprofil des 00-Reflexes der sauberen Fe(111)-Fläche

erhalten wir daraus

$$\mu \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{bzw.} \quad e \quad 5 R \cdot$$

Zum Dämpfungskoeffizienten μ tragen sowohl der unelastische als auch der elastische Streuprozess bei. Das geht aus einer Arbeit von SCHILLING und WEBB [39] hervor, in der sie zeigen, daß wegen der starken Wechselwirkung langsamer Elektronen mit den Atomen des Kristalles der elastische Dämpfungskoeffizient μ_{el} etwa von der gleichen Größe ist wie der unelastische μ_{unel} . Ihre Messungen an flüssigem Quecksilber weisen jedoch darauf hin, daß der totale Dämpfungskoeffizient $\mu = \mu_{el} + \mu_{unel}$ oberhalb von 100 eV proportional zu $E^{1/2}$ oder noch stärker mit wachsender Energie abnimmt. Diese Ergebnisse widersprechen demnach der kinematischen Formel (3.16), in der μ unabhängig von der Energie sein soll. Obwohl wir nur drei Meßpunkte besitzen, kann man aus der Abbildung 33 entnehmen, daß sich auch in unserem Beispiel eine Energieabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten μ andeutet. Offensichtlich ist diese Abweichung zwischen Theorie und Experiment wiederum in der kinematischen Näherung zu suchen; denn die beobachteten Peaks können infolge von Mehrfachstreuungseffekten sowohl primäre als auch sekundäre Bragg-Maxima enthalten, so daß eine Peakverbreiterung auch ohne unelastische Streuung verständlich wird.

Die bisher diskutierten Intensitäts-Energie-Spektren wurden jeweils bei Zimmertemperatur aufgenommen, weshalb aus ihnen Temperatureffekte nicht unmittelbar zu erkennen sind. Diese Effekte bestehen bei der Beugung langsamer Elektronen hauptsächlich darin, daß sich mit steigender Temperatur

- die Reflexintensitäten verringern und die Untergrundintensität erhöht.

Um dies erklären zu können, muß man von der Vorstellung eines statischen Kristallgitters abgehen; denn tatsächlich schwingen die Atome des Festkörpers, entsprechend ihrer thermischen Energie, um ihre jeweilige Gleichgewichtslage. Die durch ein

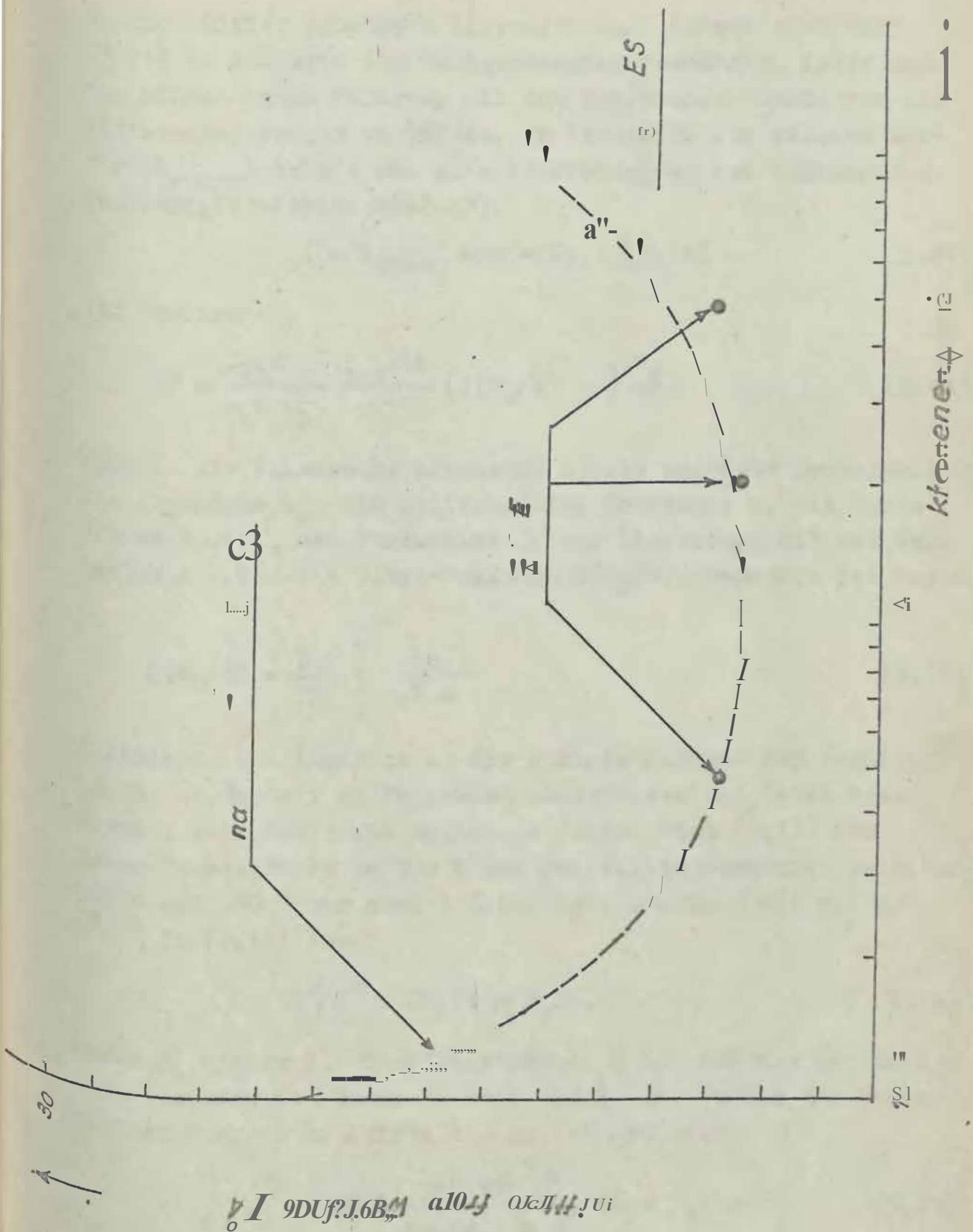


Abb. 33 Die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie (Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur)

solehes Gitter gebeugten Intensit ten I lassen sich nach [3.11] in Analogie zur Rontgenbeugung berechnen, indem man die kinematische Naherung mit dem Debyeschen Modell flir die Gitterochwingungen verknUpft. Im Vergleich zum starren Gitter (Istarr) erhalt man eine Schwachung um den sogenannten Debye-Waller-Faktor $\exp(-2W)$:

$$I_{-} = I_{\text{starr}} \exp(-2W) \quad [3.12] \quad (3.17)$$

Der Exponent

$$2W = \frac{12h^2 T}{m_a k \theta_D^2} \frac{\cos^2 \theta}{\lambda^2} \left[f(\theta_D/T) + \frac{1}{4} \frac{\theta_D}{T} \right] \quad (3.18)$$

enthalt die Plancksche Konstante h , die absolute Temperatur T , die Atommasse m_a , die Boltzmannsche Konstante k , die Debye-Temperatur θ_D den Streuwinkel θ der Elektronen mit der Wellenlange λ und die Debye-Funktion $f(\theta_D/T)$. Letztere ist durch

$$f(\theta_D/T) = \frac{T}{9n_0} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (3.19)$$

definiert. Den Ausdruck in der eckigen Klammer der Formel (3.18) werden wir im folgenden naherungsweise gleich.Eins setzen, weil der dabei begangene Fehler nach [3.13] flir Debye-Temperaturen um 200 K und Kristalltemperaturen zwischen 300 K und 600 K nur etwa 1 % betragt. Ersetzen wir weiter h^2/λ^2 in (3.18) durch

$$h^2/\lambda^2 = 2m_e(E + E_0) \quad (3.20)$$

Wo in m_0 wieder die Elektronenmasse, E die auf des Vakuum...iveau bezogene Elektronenenergie und E_0 der Betrag der potentiellen Energie im Kristall sind, ergibt sich

$$2W = \frac{24 \cos^2 \theta}{(m_a/m_e) k \theta_D^2} (E + E_0) T \quad (3.21)$$

Wenn man nun die Intensitat I eines Reflexes als Funktion de Temperatur T bei konstanter Primarelektronenenergie E

miBt und in der Form $\ln(I/I_{starr})$ über T darstellt, kann man aus dem Anstieg der Geraden die effektive Debye-Temperatur $\Theta_D = e^{ff}$ bestimmen. Das ist in der Abbildung 34 für die ordentlich gestreute Intensität des 00-Reflexes und drei Primarenergien geschehen. Die mittlere innere potentielle Energie wurde mit $E_0 = 17$ eV angenommen.

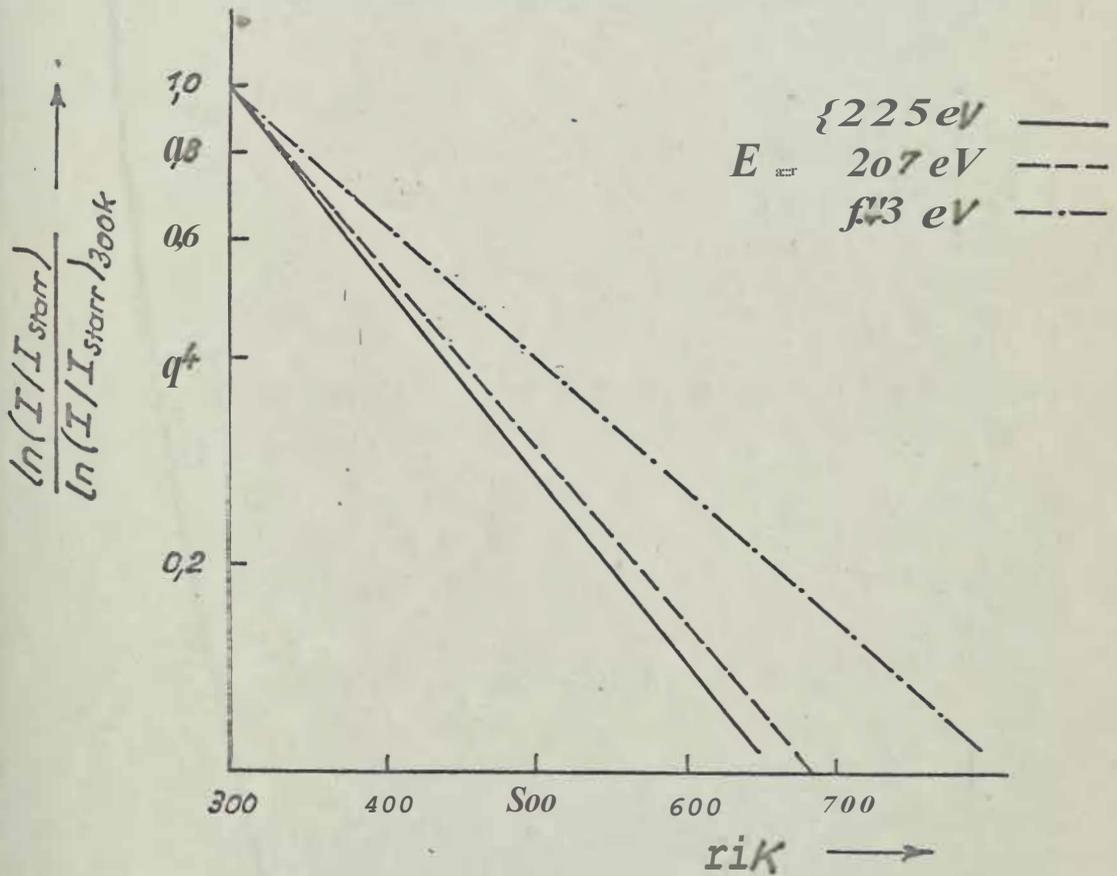


Abb. 34 $\frac{\ln(I/I_{starr})}{\ln(I/I_{starr})_{300K}}$ als Funktion der Temperatur T für die Primarelektronenenergien $E = 143$ eV, 207 eV und 225 eV (e^{ff} mit $E_0 = 11$ eV aus dem Anstieg ermittelt)

u die Kurven besser miteinander vergleichen zu können, haben die Ordinatenwerte zusätzlich auf $\ln(I/I_{starr})_{300K}$ normiert. Experimentell wurde der Zusammenhang $I(T)$ in zwei Schritten gefunden. Nachdem die oberflächlich saubere Fe(111)-Probe jeweils auf etwa 650 K erwärmt worden war, haben wir mit Hilfe eines XY-Koordinatenschreibers während der Abkühlung in einem

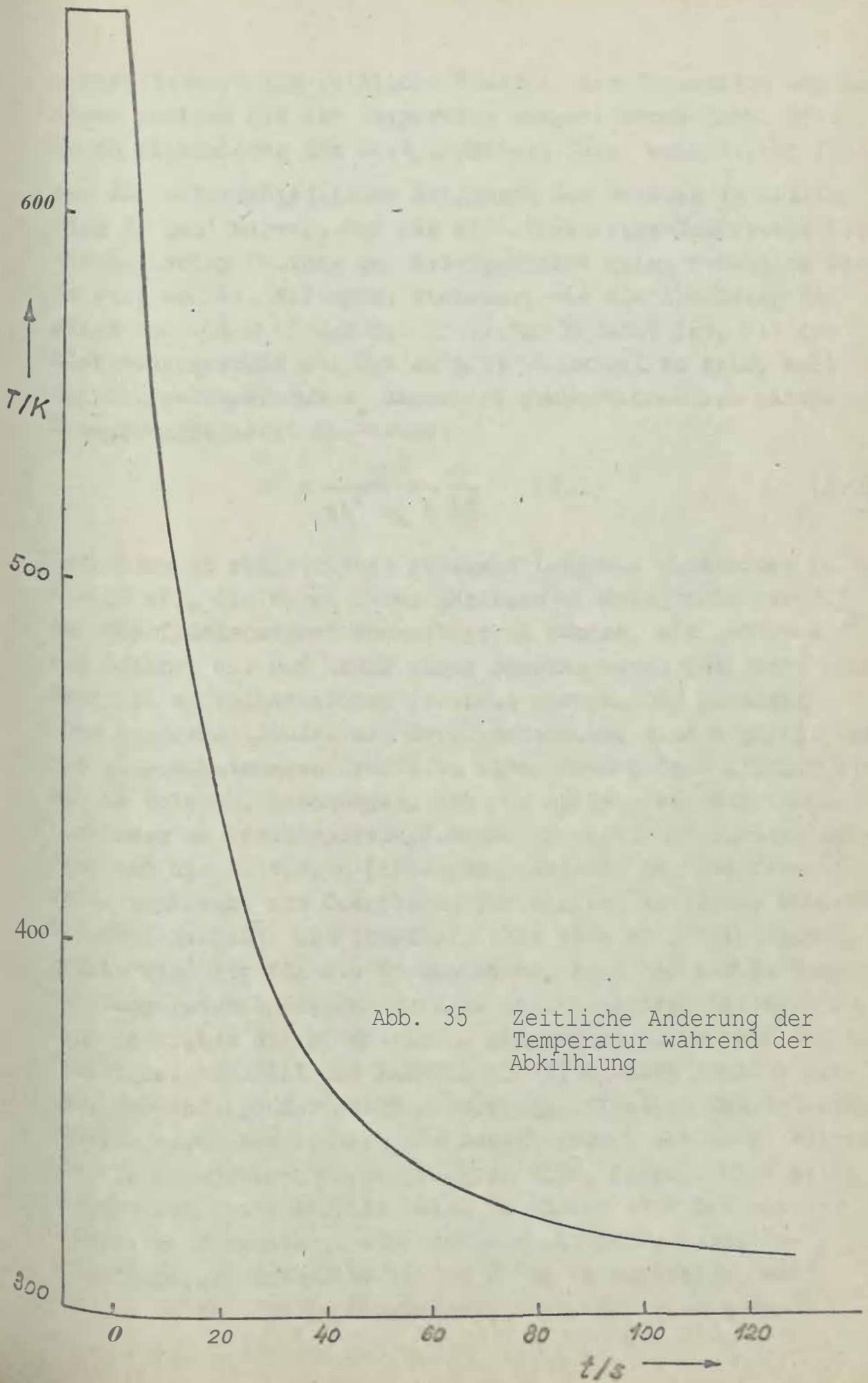


Abb. 35 Zeitliche Änderung der Temperatur während der Abkühlung

ersten Versuch die zeitliche Änderung der Intensität und in einem zweiten die der Temperatur aufgezeichnet (Abb. 35). Durch Eliminieren des Zeitparameters folgt unmittelbar $I(T)$.

Aus den unterschiedlichen Neigungen der Geraden in Abbildung 34 geht hervor, daß die effektive Debye-Temperatur bei kinematischer Deutung der Meßergebnisse keine konstante Größe sein sollte. Sie nimmt viel mehr, wie die Abbildung 36 zeigt und wie auch aus der Literatur bekannt ist, mit der Elektronenenergie zu. Das scheint plausibel zu sein, weil die Debye-Temperatur Θ_D umgekehrt proportional zum mittleren Schwankungsquadrat der Atome

$$\overline{u^2} = \frac{3h^2}{4\pi^2 m a k} T \quad [2.2] \quad (3.22)$$

ist. Demnach registrieren genügend langsame Elektronen (z.B. $E = 50$ eV), die wegen ihrer geringen Eindringtiefe nur mit den Oberflächenatomen wechselwirken können, ein größeres $\overline{u^2}$ als solche, die auf Grund ihrer höheren Geschwindigkeit hauptsächlich an Volumenatomen gestreut werden. Die größeren Schwingungsamplituden der Oberflächenatome sind möglich, weil die zwischenatomaren Kräfte an einer Grenzfläche kleiner sind als im Volumen. Rechnungen, die zur Analyse von Schwingungszuständen an Festkörperoberflächen durchgeführt wurden, zeigen, daß die mittleren Schwankungsquadrate der Oberflächeatome senkrecht zur Oberfläche für einfach kubische, kubisch flächenzentrierte und Ionenkristalle etwa zwei- bis viermal größer sind als für die Volumenatome. Auch bei der Erklärung der temperaturabhängigen Effekte im LEED-Intensitätsspektrum kann letztlich die kinematische Analyse nicht vollständig befriedigen. SOMORJAI und FARRELL [3.14] konnten nämlich zeigen, daß infolge der Mehrfachstreuung effektive Debye-Temperaturen auftreten können, die sowohl größer als auch kleiner als die kinematisch vorhergesagten sind. Deshalb wird es im allgemeinen nicht möglich sein, in einfacher Weise aus der effektiven Debye-Temperatur auf die mittleren quadratischen Schwingungsamplituden der Atome zu schließen, wie das in der Röntgenbeugung tun kann. Nur eine sorg-

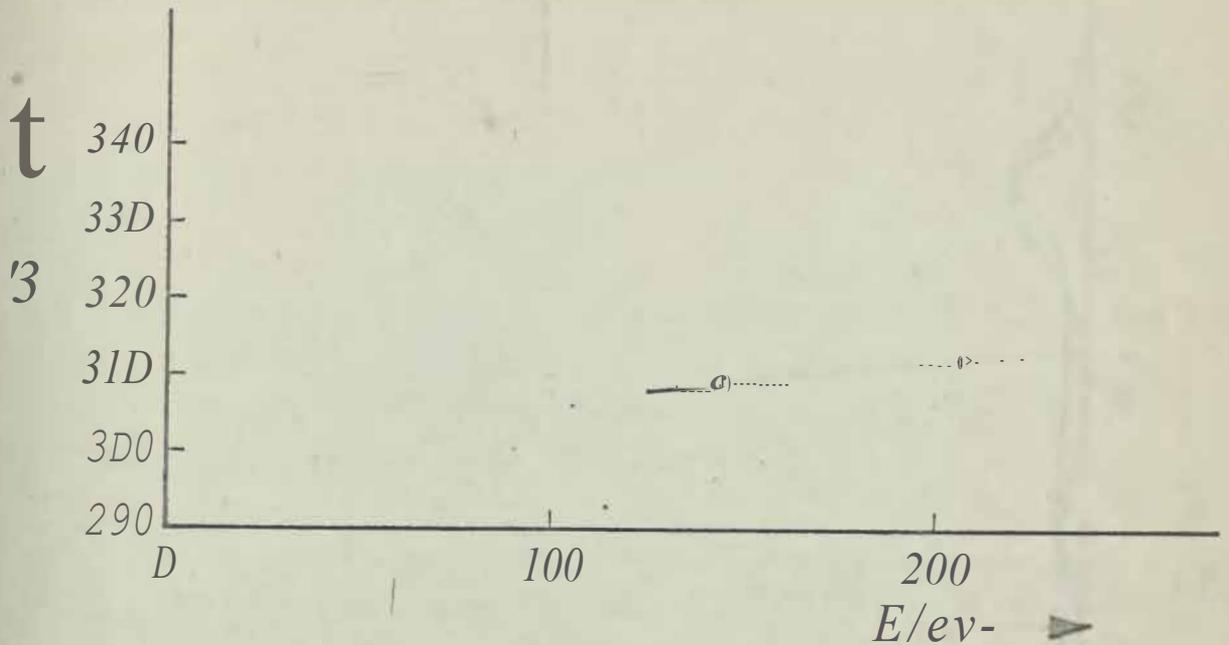


Abb. 36 Die effektive Debye-Temperatur OD als Funktion der Elektronenenergie E (abgeleitet aus Abbildung 34)

faltige Analyse des Streumechanismus, der zur Bildung des speziellen Bragg-Peaks führt, gestattet es, die ermittelte Debye-Temperatur auf die Schwingungen der Oberflächenschicht zurückzuführen.

Ahnlich wie QUINTO und andere [3.15], die die Temperaturabhängigkeit der gebeugten Intensitäten einer Al(100)-Fläche untersuchten, finden wir jedoch einen linearen Anstieg der Debye-Temperatur mit der Energie (Abb. 36). Das kann nach [3.16] so interpretiert werden, daß die Bragg-Maxima im wesentlichen nur durch Einzelstreuereignisse entstehen und daß folglich die kinematische Näherung in unserem Beispiel gut erfüllt sein sollte.

Wir haben in diesem Kapitel den Informationsgehalt und die kinematischen Deutungsmöglichkeiten der LEED-Intensitätsverteilungsspektren am Beispiel der sauberen und der mit Schwefel bedeckten Eisen(111)-Probe dargestellt. Dabei wurden auch die Schwierigkeiten und Grenzen sichtbar, die einer vollständigen Bestimmung der Atomlagen in der Oberfläche solange entgegen-

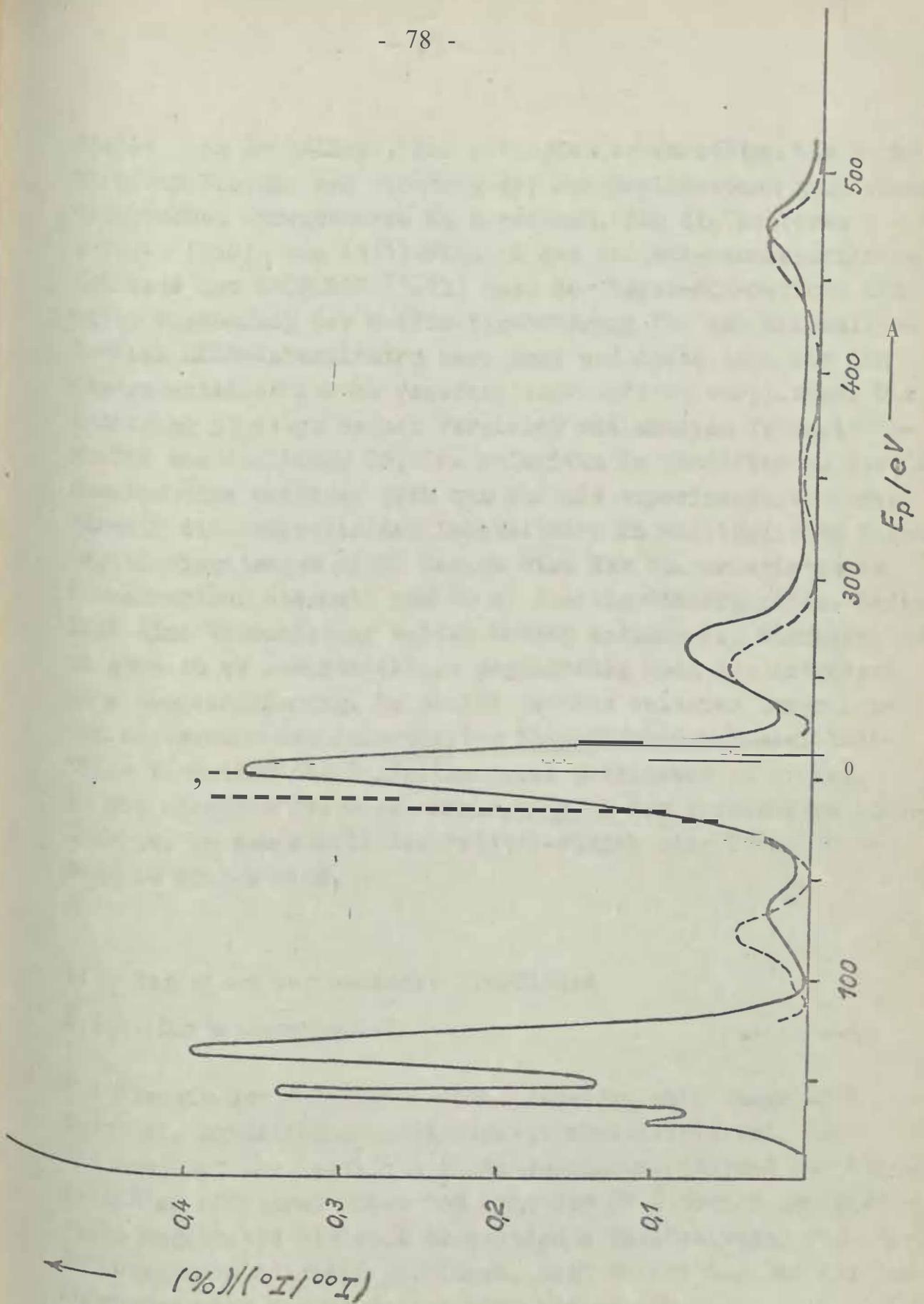


Abb. 37

Vergleich zwischen dynamischer Beugungstheorie und Experiment am Beispiel der sauberen Fe(111)-Fläche
---: gemessene Kurve aus Abbildung 24,
- - -: von STORBECK [3.17] berechnete Kurve

stehen, bis es gelingt, die gebeugten Intensitäten als Funktion von Energie und Richtung der Primärelektronen nach einer dynamischen Streutheorie zu berechnen. Für die sauberen (100)-, (110)- und (111)-Flächen des kubisch-raumzentrierten -Eisens hat STORBECK [3.17] nach der Layer-KKR-Methode und unter Verwendung der Muffin-tin-Näherung für das Kristallpotential LEED-Intensitäten berechnet und diese dann mit den experimentellen Kurven verschiedener Autoren verglichen. Die Abbildung 37 zeigt seinen Vergleich mit unserem Intensitätsprofil aus Abbildung 25. Die relativen Intensitäten an der Ordinatenachse beziehen sich nur auf die experimentelle Kurve, während die theoretischen Intensitäten in willkürlichen Einheiten eingetragen sind. Danach wird der charakteristische Kurvenverlauf oberhalb von 70 eV richtig wiedergegeben. Lediglich eine Verschiebung beider Kurven entlang der Energieachse um etwa 10 eV beeinträchtigt gegenwärtig noch die insgesamt gute Übereinstimmung. Es bleibt deshalb weiteren Experimenten an verschieden orientierten Eisenflächen bei gleichzeitiger Variation des Einfallswinkels überlassen zu prüfen, ob die Ursachen für diese Diskrepanz in der verwendeten LEED-Theorie, in dem Modell der Fe(111)-Fläche oder in der Messung zu suchen sind.

3.2. Oxydation der sauberen Oberfläche

3.2.1. Oxydationskinetik

Die Kinetik der Bildung von Oxidschichten wird maßgeblich durch die Oxydationsgeschwindigkeit charakterisiert; denn sie bestimmt das zeitliche Schichtwachstum. Während für Oxidschichten mit einer Dicke von mehr als 50 Å sowohl experimentelle Ergebnisse als auch theoretische Vorstellungen zur Oxydationsgeschwindigkeit vorliegen, sind solche Angaben für das Anfangsstadium der Oxydation noch lückenhaft.

Wir haben deshalb die Adsorption von Sauerstoff auf der Fe(111)-Fläche in Abhängigkeit von Druck, Zeit und Temperatur

mittels der Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES), der Interferenz elastisch gestreuter langsamer Elektronen (LEED) und Messungen von Andermigen der Austrittsarbeit (WFC) untersucht.

3.2.1.1. AES-Messungen

Die AES ist insofern für kinetische Studien besonders geeignet, weil sie nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative chemische Analyse der Atome in einem bestimmten Oberflächenbereich ermöglicht. Darüber hinaus sind in der Form der Peaks und in deren Verschiebung entlang der Energieachse Informationen über Änderungen der chemischen Bindung enthalten.

3.2.1.1.1. Schichtdicken bis zu einer Monoschicht

Nach RIVIERE [3.10] hängt der Auger-Elektronen-Strom I_A der durch einen Auger-Übergang WXY in einem bestimmten Element ergibt, nach der Beziehung

$$I_A = I_p \cdot G \cdot r \cdot EP \cdot N \cdot (E_{wx}:y) \cdot (E_p, E_w) \cdot r_{wXY} \quad (3.23)$$

Von

dem primären Strahlstrom I_p am Ort des Kristalles, dem Geometriefaktor G , in den der Einfallswinkel der Primärelektronen und die Oberflächenrauigkeit eingehen, dem Rückstreufaktor r bei der Primärenergie EP , der den Einfluß einer zusätzlichen Ionisation durch rückgestreute Elektronen berücksichtigt, der Zahl N der Atome pro Volumen, der mittleren Austrittstiefe ' C ' der Auger-Elektronen mit der Energie E_{wy} zum Übergang WXY, dem Wirkungsquerschnitt für die Ionisation eines inneren Atomniveaus mit der kritischen Ionisationsenergie E_w durch Elektronen der Energie EP und von

- der Wahrscheinlichkeit ω_{WCT} für die Emission eines Auger-Elektrons des Überganges WCT (Auger-Elektronen-Ausbeute)

ab.

Der Rückstreu.faktor r nimmt bei Primarenergien E zwischen 2 keV und 5 keV Werte von etwa 1,05 bis 1,20 an [L3.10]. In diesem Zusammenhang konnten MEYER und VRAKKING [3.18] zeigen, daß durch adsorbierte Monoschichten der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel und Chlor auf sauberen Silizium- und Germaniumoberflächen der Rückstrefaktor der Unterlage nahezu nicht geändert wird. Deshalb sollte es beim Auftreten solcher Adsorbatschichten auf der Fe(111)-Fläche auch möglich sein, in (3.23) mit dem Rückstrefaktor des Substrates zu rechnen.

Die Auger-Elektronen-Ausbeute J_{WXY} - w ist über die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons

$$w = (1 + aZ^{-4})^{-1} \quad [3.19] \quad (3.24)$$

Von der Ordnungszahl Z der Elemente und von einer Konstanten a abhängig, die

für K-Elektronen den Wert $a = 1,12 \cdot 10^6$ und

für L3-Elektronen den Wert $a = 6,4 \cdot 10^7$ annimmt.

Bei der Anregung mit Primärelektronen einer Energie von ungefähr 2 keV sind strahlende Übergänge pro K-Schalenloch bis zur Ordnungszahl $Z = 14$ und pro L-Schalenloch bis zur Ordnungszahl $Z = 38$ zu vernachlässigen, weil die Wahrscheinlichkeit dafür 0,03 nicht übersteigt

In unseren AES-Untersuchungen wurden die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Eisen nachgewiesen, für die nur die K- bzw. L-Auger-Elektronen-Spektren betrachtet werden sollen. Somit können wir im folgenden mit

$$\prod_{y;y} \omega_{WXY} \quad 1$$

rechnen. Die Emissionswahrscheinlichkeit J_{WCT} für den Auger-

Übergang Wxf. läßt sich experimentell bestimmen, indem man unter Berücksichtigung der Spektrometereigenschaften die Höhen aller Auger-Signale zur gleichen Ionisationsenergie E_w aufsummiert. Der Anteil des Signales zum Übergang WXY am Gesamtsignal drückt dann unmittelbar die gesuchte Wahrscheinlichkeit σ_{WXY} aus.

Zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes σ wird in der Literatur eine Reihe theoretischer und empirischer Ausdrücke angegeben, von denen wir die Formel von WORTHINGTON und TOMLIN [3.20]

$$\sigma(E_p, E, U) = \frac{2n}{E_w^2} e^4 b \frac{1}{U} \ln \left(\frac{1,65 + 2,55 U^{-4}}{\exp(1-U)} \right) \quad (3.25)$$

Und die von GRYZINSKI [3.21]

$$\sigma_{(j)}(E_p, E_w) = n_w \frac{n}{E_w} \frac{4}{U} \frac{1}{[U+1]^{3/2}} \left[1 + 3(1 - \frac{1}{2}U) \ln(2,7 + (U-1)^{1/2}) \right] \quad (3.26)$$

nennen wollen. Die Elektronenladung e und die Ionisationsenergie E_w sind in Gaußschen CGS-Einheiten einzusetzen. Die Größe U ist als Abkürzung für E_u/E_w zu verstehen und wird häufig als "reduzierte Energie" bezeichnet.

In (3.25) nimmt b die Werte
 0,35 für K-Elektronen bzw.
 0,25 für L-Elektronen an;

In (3.26) berücksichtigt V die Zahl der Elektronen auf der zu ionisierenden Schale W .

Aus beiden Formeln folgt, daß der Wirkungsquerschnitt bei $U=1$ Null wird, im Bereich zwischen $U=2$ und $U=4$ ein Maximum erreicht und mit weiter wachsendem U allmählich abfällt. In der Abbildung 38, die wir der Arbeit [3.22] entnommen haben, werden die theoretischen Funktionen (3.25) und (3.26) mit experimentellen Ergebnissen verglichen, wobei auf denselben maximalen Wirkungsquerschnitt normiert wurde. Der Ausdruck von GRYZINSKI zeigt eine insgesamt bessere Übereinstimmung. Das wird beim Silber in der energetischen Lage des

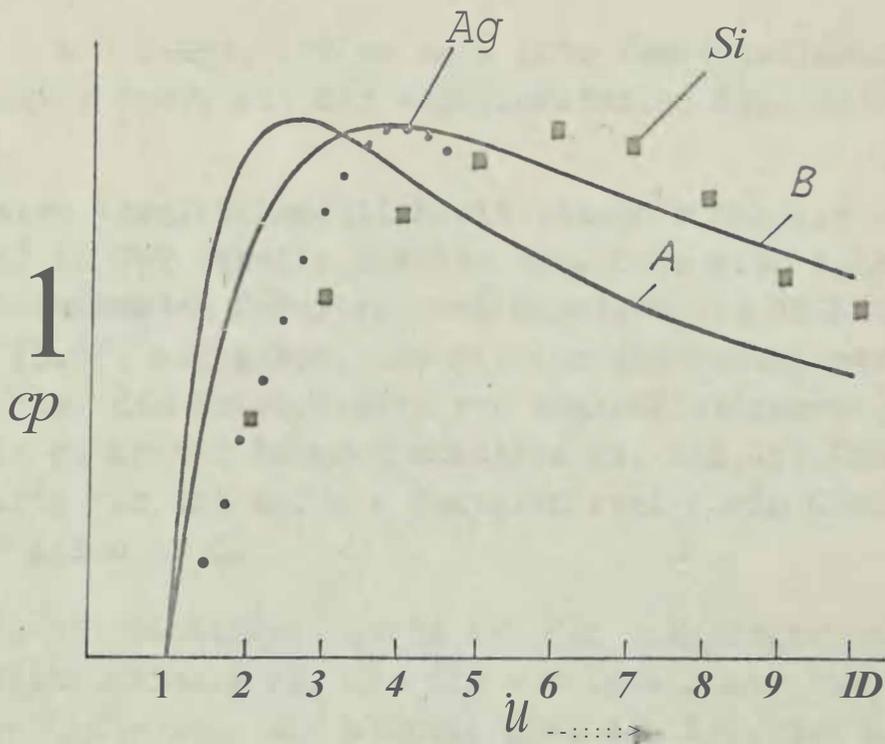


Abb. 38 Wirkungsquerschnitt σ_0 als Funktion der reduzierten Energie U nach [3.22]: experimentelle Ag- und Si-Punkte im Vergleich mit den theoretischen Kurven nach WORTHINGTON und TOMLIN (A) bzw. GRYZINSKI (B)

Maximums und beim Silizium im Abfall für höhere Werte der reduzierten Energie deutlich. Deshalb haben wir im folgenden die Wirkungsquerschnitte für die Ionisation eines inneren Atomniveaus mit Hilfe der Formel (3.26) berechnet.

Es wäre vorteilhaft, durch geeignete Wahl der Primärenergie E_p für möglichst viele Bindungsenergien E_w in der Nähe des Maximums von σ_0 zu arbeiten; denn dann ist der Auger-Elektronenstrom I_A am größten und seine Änderung von Element zu Element am kleinsten. Neuere Messungen des Wirkungsquerschnittes σ_0 als Funktion der reduzierten Energie U zeigen aber eine Verschiebung des Maximums zu höheren U -Werten hin, wodurch sich der starke Anstieg von σ_0 auf den Bereich zwischen $U = 1$ und $U = 4$ ausdehnt [3.22]. Aus diesem Grunde haben wir E_p so gewählt, daß wir für alle in Betracht kommenden E_w oberhalb von $U = 4$ liegen, also dort, wo σ_0 nun langsam abnimmt. Wie aus der Abbildung 38 hervorgeht, in der das Maximum für Sili-

zium bei $U = 6$ liegt, ist so eine gute Übereinstimmung der theoretischen Kurve mit den experimentellen Ergebnissen zu erwarten.

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit zwischen Theorie und Experiment ist in der Tabelle 2 enthalten. Hier sind neben den von uns berechneten σ -Werten auch Meßwerte von GERLACH und DUCHARME [3.23] angegeben, die sie für die reduzierte Energie $U = 4$ aus den Intensitäten von Auger-Elektronen gewonnen haben. Die genannten Autoren schätzen ab, daß die Wirkungsquerschnitte nicht bis auf die Faktoren zwei (für Kohlenstoff) bzw. vier genau sind.

Die vielleicht wichtigste Größe bei einer quantitativen chemischen Analyse mittels AES ist die mittlere Austrittstiefe der Auger-Elektronen. Sie kennzeichnet den Weg, den solche Elektronen mit der Energie E_{WXY} im Mittel zurücklegen können, ohne einen Energieverlust zu erleiden. Es ist möglich, die Werte der Arbeit [3.10] von RIVIERE zu entnehmen, in der er diesen Zusammenhang auf Grund einer Vielzahl von Messungen verschiedener Autoren dargestellt hat. Dabei fällt auf, daß λ zwischen $E = 50$ eV und $E = 500$ eV ein breites Minimum durchläuft und sich nur von 5 \AA auf $7,5 \text{ \AA}$ ändert. Für viele Auger-Übergänge, die in diesem Bereich liegen, bedeutet das nahezu gleiche Austrittstiefen der Auger-Elektronen.

Mathematisch ist λ als Proportionalitätsfaktor der Differentialgleichung

$$-dn = \frac{n}{\lambda} ds \quad (3.27)$$

definiert, die die Verringerung der Auger-Elektronen n beim Durchgang durch eine Schicht der Dicke ds beschreibt. Wenn man, wie wir, einen Zylinder-Spiegel-Analysator (CMA) benutzt, muß man beachten, daß nur Elektronen im Winkelbereich 0° bis 36° bezüglich der Oberflächennormalen nachgewiesen werden. Ihr Weg s durch die Schicht entspricht dann nicht der Schichtdicke x , sondern es besteht die einfache Beziehung

$$s = \frac{x}{\cos \alpha_0} \quad (3.28)$$

in der fUr noch 1.1!4herungsweise $f'_{\theta} = 42,3^{\circ}$ verwendet wurde. Mit Hilfe von (3.28) ersetzen wir ds in (3.27) und erhalten als Lösung

$$n = n_0 \exp(-x/\lambda \cos \alpha_0). \quad (3.29)$$

Die maximale Anzahl n_0 von Auger-Elektronen kann nachgewiesen werden, falls, die dampfende Schicht verschwindet. Bei wachsender Schichtdicke x sinkt n proportional zur Austrittswahrscheinlichkeit $\exp(-x/\lambda \cos \alpha_0)$.

Werden die Auger-Elektronen in der Schicht selbst erzeugt, so müssen wir die Beiträge der einzelnen Monolagen unter Berücksichtigung der schwachenden Wirkung der darüber liegenden aufsummieren. In das Gesamtsignal geht deshalb das Integral der Funktion $n(x)$ über die Schichtdicke x ein. Daraus folgt, daß wir bei einer kompakten Probe mit homogener Elementverteilung so rechnen dürfen, als ob die Auger-Elektronen ohne Energieverlust aus einem Volumen der mittleren Dicke

$$\int_0^x \exp(-x'/\lambda \cos \alpha_0) dx' = \lambda \cos \alpha_0 (1 - \exp(-x/\lambda \cos \alpha_0)) \quad (3.30)$$

austreten. Für diesen Fall gilt die zitierte Formel (3.23), jedoch ist in ihr noch nicht der Nachweiswinkel α_0 des Spektrometers in der Form des Faktors $\cos \alpha_0$ enthalten.

Wenn wir es mit Schichten zu tun haben, deren Dicke x mit λ vergleichbar wird, müssen wir anstelle von (3.30)

$$\int_0^x \exp(-x'/\lambda \cos \alpha_0) dx' = \lambda \cos \alpha_0 (1 - \exp(-x/\lambda \cos \alpha_0)) \quad (3.31)$$

in (3.23) einsetzen.

Wenn die Dicke des wirksamen Volumens die mittlere Austrittstiefe $\lambda \cos \alpha_0$ beträchtlich ($x/\lambda \cos \alpha_0 \ll 1$) übersteigt, erhält man in (3.31) näherungsweise x , wodurch diejenige Abhängigkeit des Auger-Elektronen-Stromes I_A vom Nachweiswinkel α_0 des Spektrometers entfällt, die durch die Schwächung des Stromes im Material bedingt ist. In dieser Näherung wird die Schwächung des Stromes überhaupt vernachlässigt.

Tabelle 2 Wirkungsquerschnitte σ für die Ionisation der nachgewiesenen Oberflächenelemente (EP = 2,5 keV). Zum Vergleich sind auch experimentelle Wirkungsquerschnitte σ^D angegeben, die GERLACH und DUCHAFIL/IE [3.23] bei U = 4 bestimmt haben.

Element	Z	A.ES-Übergang	r_w eV	E_{wnl} eV	r_{iv}	u	σ $\cdot 10^{-10}$ cm ²	σ^D $\cdot 10^{-10}$ cm ²	σ^D / σ
C	6	KL ₂ , 3L ₂ , 3	12s4	273	2	8,80	2,7 ₂	3,2	1
	7	KL ₂ , 3L ₂ , 3	399	381	2	6,27	1,61	1,4	0,13
O	8	1CL ₂ , 3L ₂ , 3	532	510	2	4,70	0,986	1,2	0,78
S	16	L ₂ , 3 ^M L ₂ , 3 ^M L ₂ , 3	165 164	149 148	6	15,24	17,4		0,95
Pe	26	L _{3M} 4, 5 ^M 4, 5	710	703			0,7		0,31

Bei der Analyse dünner Adsorbatschichten liegen aber häufig die Bedeckungen noch unter einer Monoschicht, auf die die Beziehung (3.23) mit x statt n nicht angewendet werden dürfte, weil der minimale Wert für x gerade die Dicke einer Monoschicht ist.

Es kommt weiterhin, daß sich dünne Schichten meist auf einer Substratoberfläche befinden, und wir folglich keinen homogenen Festkörper vor uns haben. Wir mußten deshalb den Einfluß des Substrates auf den Rückstrefaktor berücksichtigen; denn die Zahl der rückgestreuten Elektronen, die eine zusätzliche Ionisation bewirken können, hängt von der Ordnungszahl Z ab.

Es bleibt (3.23) in abgewandelter Form selbst bei geringen Oberflächenkonzentrationen gültig. Im Bereich bis zu einer Monoschicht ersetzen wir lediglich N_x durch die Zahl der Atome pro Fläche N_L und sind näherungsweise berechtigt, wie MEYER

VRAKking in [3.18] gezeigt haben, mit dem Rlickstreufaktor des Substrates zu rechnen.

Teilt man schließlich den Auger-Elektronen-Strom der Oberflächenschicht I_{AL} durch den des Substrates I_{AS} fallen der Primärstrahlstrom I_P , der Geometriefaktor G und der Rückstreufaktor r in brauchbarer Näherung heraus, und wir erhalten

$$\frac{I_{AL}}{I_{AS}} = \frac{N_L}{N \tau \cos \alpha_0} \frac{\phi_L}{\phi_S} \frac{\gamma_L}{\gamma_S} \quad (3.32)$$

Wählen wir als Einheitslänge senkrecht zur Oberfläche die Dicke einer Monoschicht ein, dann wird

$$\frac{N_L}{N \tau c} = \frac{0}{\phi_M} \quad (3.33)$$

Wobei 0 der Bedeckungsgrad ist und ϕ_M die mittlere Austrittstiefe, gemessen in Monoschichten.

In der Tabelle 2 haben wir die Wirkungsquerschnitte der nachgewiesenen Oberflächenelemente für die Ionisation eines inneren Atomniveaus W mit der Energie E_W zusammengestellt, wie sie nach (3.26) berechnet werden können. Weiterhin sind die Auger-Elektronen-Ausbeuten O_{Wx} angegeben, die wir experimentell bestimmt haben. Die Energie E_P der L_3 -Elektronen beträgt 2,5 keV.

Daneben falls in der Tabelle 2 enthaltene Wirkungsquerschnitt für die L_3 -Elektronen des Eisens wurde wie folgt ermittelt. 1. Zwei kompakten Eisenoxidproben aus Fe_3O_4 bzw. Fe_2O_3 mit der Zusammensetzung $N_O/N_{Fe} = 4/3$ bzw. $3/2$ haben wir mittels AES die APPH-Verhältnisse von Sauerstoff und Eisen gemessen und in Abbildung 39 als Funktion von N_O/N_{Fe} dargestellt. Wenn wir annehmen, daß wegen der geringen Unterschiede der Ionisationsenergien E_{Fe} von Sauerstoff ($E_{Fe} = 532$ eV) und von Eisen ($L_3 = 710$ eV), die Rückstreufaktoren r der beiden Elemente in der Ordnung nahezu gleich sind, und sich die mittleren Austrittstiefen ϕ_{Fe} (510 eV) / ϕ_{O} (703 eV) wie $510/703$ verhalten [3.23], können wir das Peakhöhenverhältnis mit Hilfe von (2.7) in der Form.

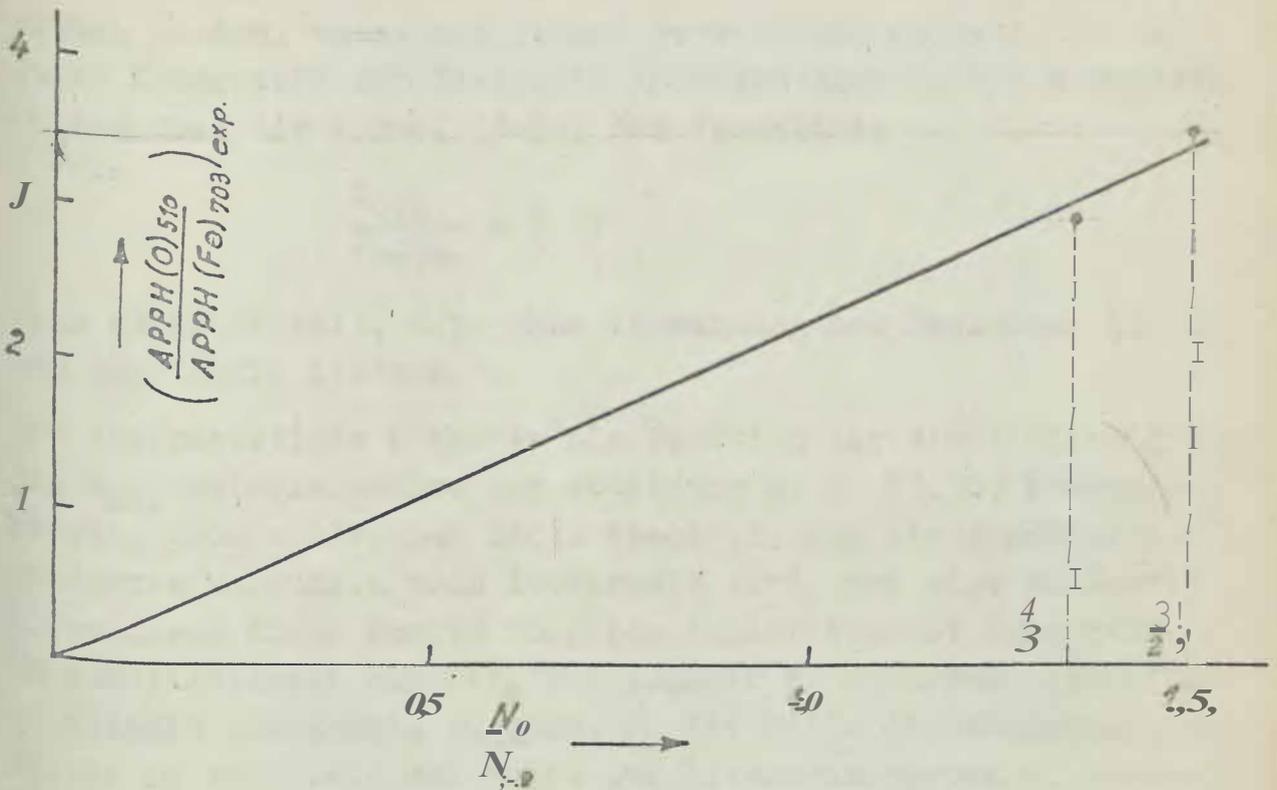


Abb. 39 Auger-Peakhöhenverhältnis von Sauerstoff und Eisen als Funktion der Zusammensetzung N_{O}/N_{Fe}
 (Messpunkte sind Mittelwerte mehrerer Messungen)

$$\frac{APPH(O) 510}{APPH(Fe) 703} = \frac{21Q}{703} \sqrt{\frac{510}{J_{Fe}}} \frac{N_{O}}{N_{Fe}} \cdot \frac{0}{Fe} \frac{J'_{O}}{t_{Fe}} \quad (3.34)$$

Schreiben. Mit den Daten aus Abbildung 39 und mit dem berechneten σ_{Fe} aus Tabelle 2 erhalten wir so $\sigma_{Fe} = 0,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$.

Wir kehren zurück zur Formel (3.32). Durch Einsetzen von (3.33) entsteht die Beziehung:

$$e = M \cos^2 X \cdot \frac{I_{AL}}{I_{AS}} \frac{s}{t_L} \frac{t_S}{t} \quad (3.35)$$

Sie stellt eine Näherungsformel dar, die es uns gestattet, mittels des gemessenen Signalverhältnisses I_{AL}/I_{AS} zwischen der oberflächenschicht und dem Substrat den Bedeckungsgrad σ abzuschätzen, falls wir r (EW:zy) und das Verhältnis s/t kennen. Die Ionisationswirkungsquerschnitte und die Emissionswahrscheinlichkeiten σ können der Tabelle 2 ent-

nommen werden, wobei wir jedoch hervorheben wollen, daß im Falle Sauerstoff auf Eisen die Messungen an den kompakten Oxiden über die Formel (3.34) das Verhältnis

$$\frac{I_{O_{1s}}}{I_{Fe_{2p}}} = 3,67$$

rein experimentell, d.h. ohne Verwendung der Beziehung (3.26) von GRYZINSKI, liefern.

Die Austrittstiefe λ konnte als Funktion der kinetischen Energie E_{kin} beispielsweise aus Abbildung 21 in [3.10] entnommen werden, doch sollte man dabei beachten, daß die gegenwärtig bekannten Meßpunkte noch lückenhaft sind, und eine genäherte Kurve durch diese Punkte folglich fehlerbehaftet sein kann. Um zuverlässigere quantitative Angaben zu erhalten, erscheint es deshalb zweckmäßig zu sein, λ mit Hilfe einer Eichmessung selbst zu ermitteln und nicht auf Literaturangaben zurückzuführen.

Zu diesem Zweck haben wir das Flächenverhältnis

$$\frac{(APPH(O)_{510})}{APPH(Fe)_{703 \text{ exp.}}} = 0,32$$

an einer sauerstoffbedeckten Eisenprobe gemessen, die im LEED-Bild eine vollständig ausgebildete $p(1 \times 1)-0$ -Struktur zeigte; denn sie repräsentiert einen Deckungsgrad von $\theta = 1$.

Unmöglich ist es, die mittlere Austrittstiefe λ für die kinetische Energie $E_{kin} = 703 \text{ eV}$ zu finden. Dabei begeht man jedoch einen Fehler, der darin besteht, daß das experimentell gemessene Verhältnis $(APPH(O)_{510}/APPH(Fe)_{703})_{exp}$; stets größer ist als das, welches man in (3.35) einzusetzen hat; denn IAS ist das Auger-Signal des sauberen Eisensubstrates und nicht, wie im Experiment, das durch eine Monoschicht Sauerstoff gereinigt wurde.

Die Wirkung der Adsorptionsschicht wird erfaßt, wenn man gemäß (3.29) das Substratienal in (3.32) mit der Elektronenaustrittswahrscheinlichkeit $\cos \theta_0$ multipliziert:

$$\left(\frac{I_{AL}}{I_{AS}} \right)_{\text{exp.}} = \frac{N_L}{N_S \tau \cos \alpha_0 \exp(-ih \cos \alpha_0)} \cdot \frac{\phi_L}{\phi_S} \frac{\gamma_L}{\gamma_S} \cdot \quad (3.36)$$

Ist die Schichtdicke x klein im Vergleich zur mittleren Austrittstiefe C , können wir den Nenner in (3.36) entwickeln und bereits quadratische Glieder vernachlässigen. So erhalten wir näherungsweise die Formel

$$\left(\frac{I_{AL}}{I_{AS}} \right)_{\text{exp.}} \approx \frac{N_L}{N_S (\tau/d_M) \cos \alpha_0 (1 - x/\tau \cos \alpha_0)} \cdot \frac{\phi_L}{\phi_S} \frac{\gamma_L}{\gamma_S}, \quad (3.37)$$

Wie im Grenzfall bis zur Dicke einer Monoschicht $x = d_M$ gilt. In ihr haben wir die Zahl N der Substratatome pro Volumen durch N_S ersetzt, wobei N_S die Flachendichte ist.

Saf eine monoatomare Bedeckung in Form einer $p(1 \times 1)$ Struktur vorliegt, können wir das experimentelle Signalverhältnis $(I_{AL}/I_{AS})_{\text{exp.}}$ auch in der Form

$$\left(\frac{I_{AL}(1 \times 1)}{I_{AS}} \right)_{\text{exp.}} = \frac{N_L}{N_S (d_M) \cos \alpha_0 (1 - q N_S)} \cdot \frac{\phi_L}{\phi_S} \frac{\gamma_L}{\gamma_S} \quad (3.38)$$

schreiben. Der Wirkungsquerschnitt q für die Schwächung des Substratsignales beim Passieren der Adsorptionsschicht läßt sich finden, indem wir (3.38) mit (3.37) für $x = d_M$ vergleichen:

$$q = \frac{d_M}{N_S \tau \cos \alpha_0} \quad (3.39)$$

Wir annehmen, daß jede Monoschicht in gleicher Weise schwächt und wirkt, kann (3.38) mit dem aus (3.39) bekannten q auch den Fall eines Bedeckungsgrades, der kleiner als Eins ist, verallgemeinert werden:

$$\left(\frac{I_{AL}}{I_{AS}} \right)_{\text{exp.}} = \frac{N_L}{N_S \tau_M \cos \alpha_0 (1 - q N_L)} \cdot \frac{\phi_L}{\phi_S} \frac{\gamma_L}{\gamma_S} \quad (3.40)$$

$$= \frac{N_L}{N_S \tau_M \cos \alpha_0 (1 - N_L / N_S \tau_M \cos \alpha_0)} \cdot \frac{\phi_L}{\phi_S} \frac{\gamma_L}{\gamma_S} \quad (3.41)$$

Wieder als Abkürzung für τ_M eingeführt und im Nenner die in Monoschichten gemessene mittlere Austritts-

tiefe der Auger-Elektronen. Da N_L/N_8 der Bedeckungsgrad ϵ ist, erhalten wir schließlich

$$\theta = \tau_M \cos \alpha_0 \frac{(I_{AL}/I_{AS}) \exp. (\phi_S/\phi_L) (\gamma_S/\gamma_L)}{1 + (I_{AL}/I_{AS}) \exp. (\phi_S/\phi_L) (\gamma_S/\gamma_L)} \quad (3.42)$$

Für sehr kleine Signalverhältnisse geht diese Formel in die Beziehung (3.35) über. Bei einem Sauerstoffbedeckungsgrad $\epsilon_0 = 1$, wie ihn die $p(1 \times 1)$ -0-Struktur widerspiegelt, haben wir nun die Möglichkeit, τ_M zu bestimmen:

$$\frac{I}{dM} = \frac{1}{\cos \alpha_0} \left\{ \frac{I_{AS}}{A(1 \times 1) \exp. \int_0^{t_0} Ws' ds + 1} \right\} \quad (3.43)$$

bzw.

$$\tau_M(E_{WXY}=703 \text{ eV}) = \frac{1}{\cos \alpha_0} \frac{ft(\text{APPH}(\text{Fe})703)}{A(1 \times 1) \exp. \int_0^{t_0} Ws' ds + 1} \quad (3.44)$$

Mit den Zahlenwerten ergibt sich

$$\tau_M = 12,6 \text{ MS}$$

Wenn wir die Dicke einer Monoschicht senkrecht zur $\{111\}$ -Ebene des Eisens $\epsilon = 0,827 \text{ \AA}$ einsetzen,

$$\tau_M = 10,4 \text{ R}$$

Dieser Wert ordnet sich gut in die Meßpunkte der Kurve aus Abbildung 21 in [3.10] ein, die bei $E = 700 \text{ eV}$

$$\tau_M = 10 \text{ R}$$

ausweist

Die so kalibrierte Formel (3.42) ist geeignet, um den Bedeckungsgrad ϵ , beispielsweise hervorgerufen durch Sauerstoffadsorption oder Ausscheidungen, bis zur Dicke einer Monoschicht zu bestimmen.

Das Ergebnis stellt eines der wenigen Beispiele dar, in denen es bisher gelungen ist, mittels der Auger-Elektronen-Spektrometrie die absolute Oberflächenkonzentration von Adsorbaten anzugeben. Dabei wurde konsequent darauf geachtet, alle in

die Endformel (3.42) eingehenden Größen selbst zu messen oder wie im Falle der Ionisationswirkungsquerschnitte nach einer experimentell weitgehend bestätigten theoretischen Formel (3.26) zu berechnen.

Gegenwärtig wird die AES-Methode hauptsächlich für die qualitative chemische Analyse eingesetzt, indem lediglich die beobachteten Auger-Elektronen-Energien mit katalogisierten verglichen werden. Es ist aber auch die Tendenz erkennbar, wegen der Proportionalität zwischen dem Auger-Elektronen-Strom und der Zahl der angeregten Atome in steigendem Maße relative Mengenangaben über eine Spezies auf der Oberfläche zu machen.

30 2° 1.1.1.1. Abhängigkeit des Sauerstoffbedeckungsgrades θ_0 von den makroskopischen Variablen Druck P_t , Zeit t und Temperatur

Der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Auger-Peakhohenverhältnis $(APPH(O)_{510}/APPH(Fe)_{703})_{8xp}$ und dem Sauerstoffbedeckungsgrad θ_0 ist durch die Formel (3.42) gegeben. Sie wurde im Abschnitt 3.2.01.1.0 unter mehreren vereinfachenden Annahmen abgeleitet und mit Hilfe einer $p(1 \times 1)-O$ -Struktur kalibriert. Sowohl die Annahmen als auch die Kalibrierungsmessung enthalten Fehlerquellen, deren Einfluß auf den Bedeckungsgrad gegenwärtig noch nicht genau bekannt ist oder nur grob geschätzt werden kann. Diese Tatsache läßt es naheliegend erscheinen, in den folgenden Rechnungen die Beziehung (3.42) näherungsweise durch eine lineare Abhängigkeit zu ersetzen, wodurch die Fehler insgesamt nur unerheblich wachsen sollten, der Zusammenhang zwischen θ_0 und der Meßgröße aber wesentlich einfacher ist.

Verwendet man anstelle von (3.42) den Ausdruck (3.35), d.h., vernachlässigt man die schwachende Wirkung der Adsorptatome auf das Substratsignal ganzlich, werden die berechneten Bedeckungswerte größer. Dabei sind die Fehler zu Beginn der Adsorption klein und erreichen bei $\theta_0 = 0,3$ etwa 6%. Mit der ad-

00rbierten Menge vergrößern sie sich weiter, so daß wir schließlich für eine Monoschicht 14 % finden. Der Nachteil dieser Näherung besteht darin, daß sie gerade in einem Bereich gut ist, in dem wir wegen großer Ablesefehler für die Dosis und das APH-Signalverhältnis nur wenige Meßpunkte besitzen.

Eine unserem Meßbereich besser angepaßte Näherung erhalten wir, wenn wir von Anfang an mit einer konstanten Schwächung des Substralsignales durch eine monoatomare Adsoltschicht rechnen.

Dann wird in (3.37) $x =$ und wir bekommen

$$e = (r_{\text{mos}} \alpha_0 - 1) \left(\frac{4.4.L}{AS \exp. W, DL} \right) \frac{6S}{T} \quad (3.45)$$

Denn haben wir die korrekte Formel (3.42) durch eine Gerade annähert, die die Punkte $e = 0$ und $e = 1$ miteinander verbindet.

Die nach (3.45) berechneten Bedeckungsgrade sind dann im Bereich bis zu einer Monoschicht kleiner als die tatsächlichen, wobei die größten Abweichungen zwischen $0 < \theta < 0,3$ liegen. Bei $e_0 = 0,3$ beträgt der Fehler infolge der Näherung 10 %. Er mit dem Bedeckungsgrad und verschwindet voraussetzungsgemäß bei $\theta = 1$. Deshalb haben wir im folgenden die gemessenen APH-Verhältnisse mit Hilfe der Formel (3.45) in die entsprechenden Sauerstoffbedeckungsgrade umgerechnet.

In Abbildung 40 sind die experimentellen Ergebnisse, gewonnen an einer Probe, die sich auf Zimmertemperatur ($T = 300 \text{ K}$) befand, dargestellt. Wir haben sowohl das gemessene Auger-Peak- h_{Oh} enverhältnis ($\text{APH}(\text{o})510/\text{APH}(\text{Fe})703$) als auch den ihm entsprechenden Bedeckungsgrad θ in Abhängigkeit von der Dosis D für verschiedene Drücke zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ Torr und $4 \cdot 10^{-8}$ Torr aufgetragen. Die Dosis ist in Einheiten von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr \cdot s = 1 Langmuir (L) angegeben, wobei die untere Kurve eine lineare und die obere eine zu

$$\sqrt{1 + 2AK_A D} - 1$$

Die obere Kurve besitzt eine lineare Teilung. Man erkennt, daß der Bedeckungsgrad in diesem Druckbereich nur von der Dosis abhängt und unabhängig von der Druckschwächung ist. Die untere Kurve zeigt die typische Form der empirischen Funktion

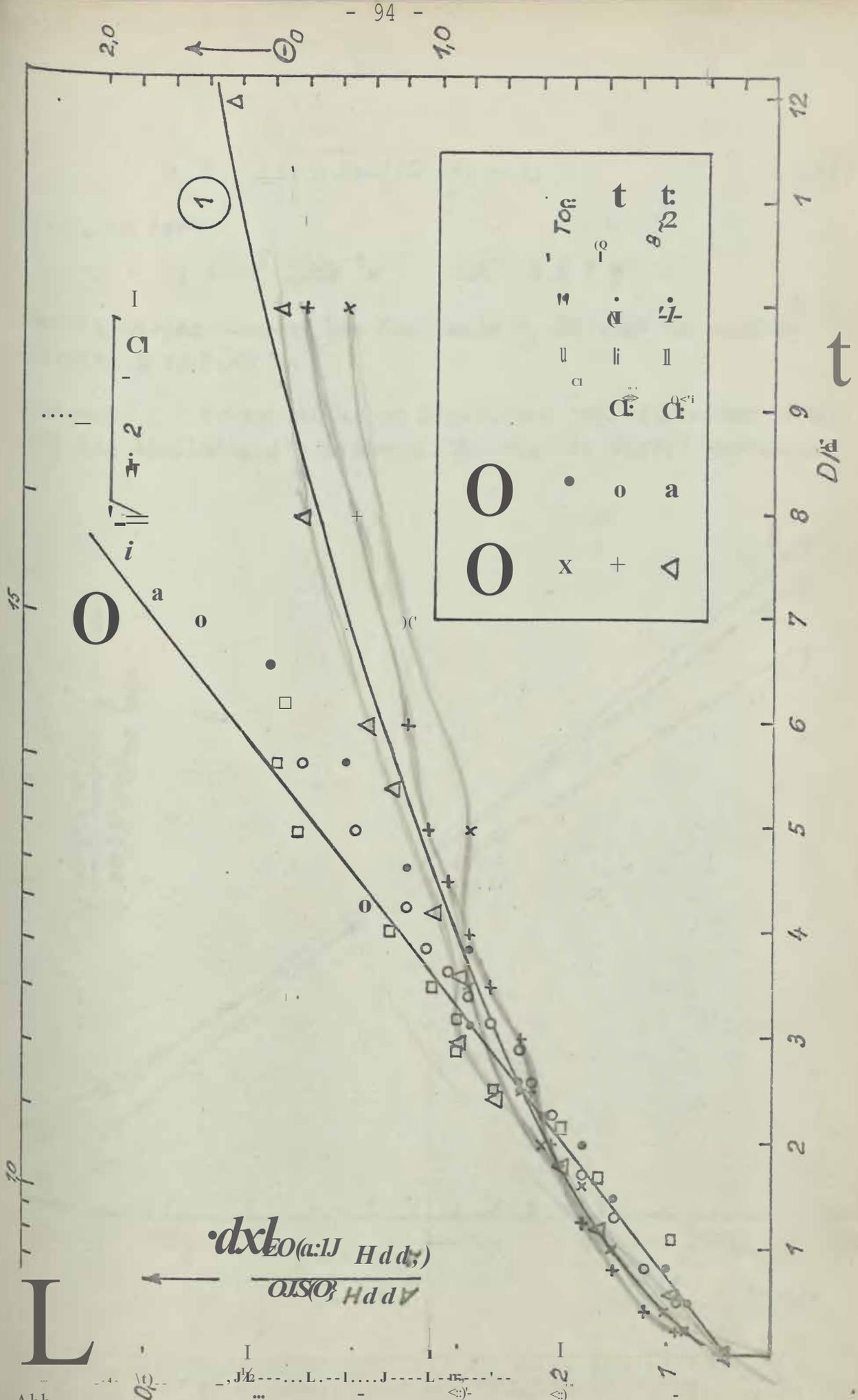


Abb. 40

Auger-Peakhohenverhältnis von Sauerstoff und Eisen als Maß des Bedeckungsgrades θ_0 in Abhängigkeit von der Dosis $D = pt$ für verschiedene Drücke

$$e_0 = \frac{1}{A} [Y_1 + 2AK_1(D_0 + D) - 1] \quad \text{c.,1t-6)}$$

folgt in der

$$K'_A = 10^6 \text{ Torr-ls-l} \quad \text{und} \quad A = 7,50$$

gewählt werden müssen. Die Konstante D_0 beträgt in unserem Beispiel etwa 0,26 L.

Inwieweit die experimentellen Ergebnisse reproduzierbar sind, die Abbildung 41 veranschaulichen. Die Kurven wurden an

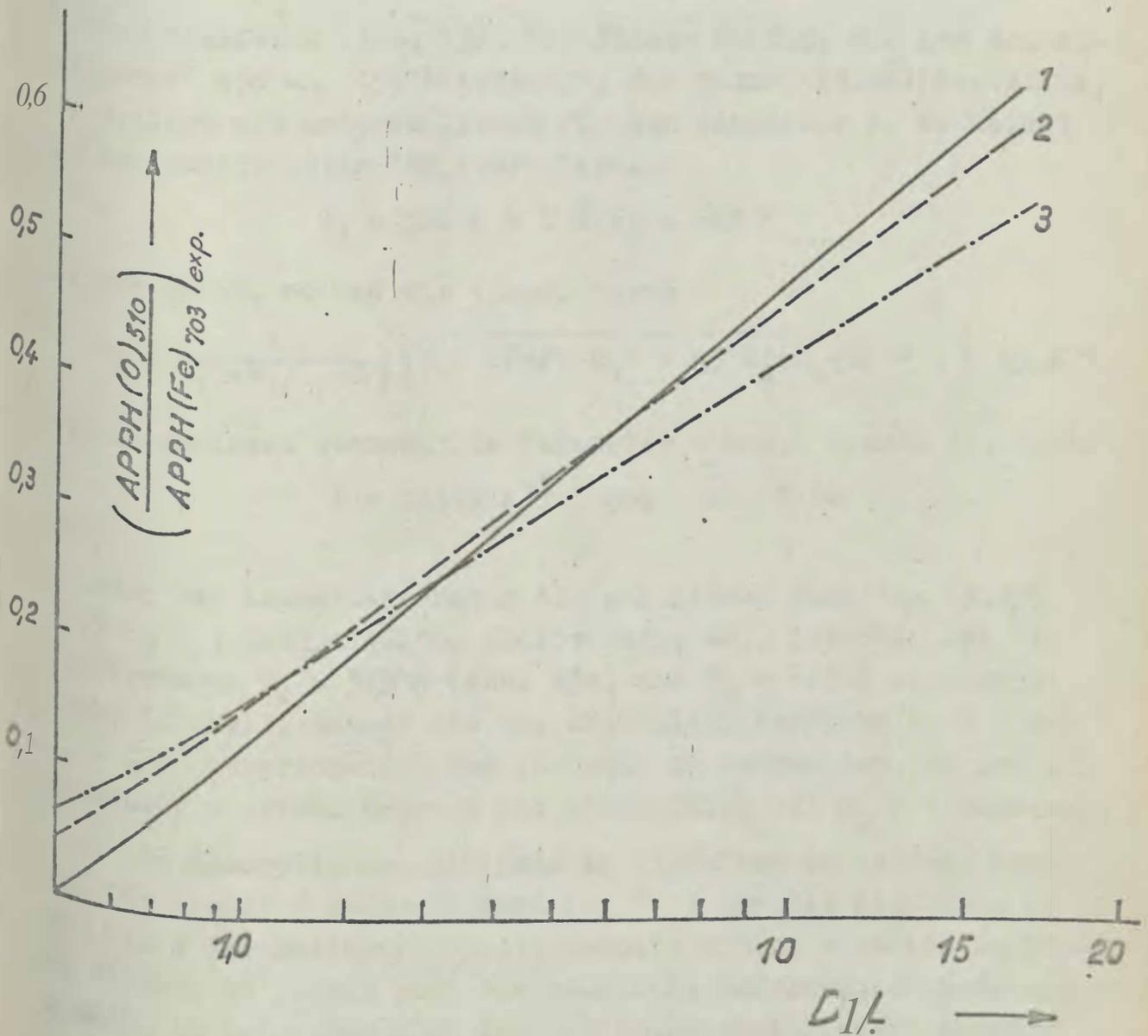


Abb. 41 Peakhöhenverhältnis als Funktion von $(V_1 + 2AK_1 D - 1)$ für drei voneinander unabhängige Versuche
($T_1 = 300 \text{ K}$, $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$)

zwei Kristallen bzw. an ein und demselben Kristall nach erneuer In-situ-Präparation der sauberen Oberfläche gewonnen. Es fällt auf, daß nur die Kurve 1 durch den Nullpunkt verläuft, also nur in diesem Beispiel zu Beginn der Adsorption die saubere Oberfläche vorgelegen haben kann. Wir werden in der folgenden quantitativen Analyse auf diese Messung zurückgreifen, weshalb wir sie mit Angabe der Meßfehler noch einmal in der Abbildung 42 herausgezeichnet haben.

An einer zweiten Probe haben wir diese Messungen bei konstantem Druck ($p_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ Torr) und unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (Abb. 43). Wir finden wieder, wie aus den Abbildungen 43a und 43b hervorgeht, die Formel (3.46) bestätigt, allerdings mit anderen Werten für den Parameter A_0 . Er wächst in dem untersuchten Temperaturbereich

$$T_1 = 300 \text{ K} \leq T \leq T_3 = 623 \text{ K}$$

linear mit T , so daß wir (3.46) durch

$$\theta_0 = \frac{m(T-T_1)}{n} \left\{ \sqrt{1 + 2[m(T-T_1) + n] K_A (D_0 + D)} - 1 \right\} \quad (3.47)$$

allgemeinern können. Die Parameter m und n nehmen die Werte

$$m = 0,113 \text{ K}^{-1} \quad \text{und} \quad n = 7,50$$

Wie man sieht, ist die empirische Funktion (3.47) über $\theta_0 = 1$ hinaus gültig (Abb. 42), ist dies bei den Temperaturen $T_2 = 373 \text{ K}$ (Abb. 43a) und $T_3 = 623 \text{ K}$ (Abb. 43b) der Fall. Besser ist es, die beiden Bereiche $\theta_0 < 1$ und $\theta_0 > 1$ zu unterscheiden und für sich zu betrachten, so daß ein Übergang aus zwei Geraden mit einem Knick bei $\theta_0 = 1$ entsteht. Um den Adsorptionsmechanismus im einzelnen zu kennen, kann man für kleine Bedeckungsgrade ($\theta_0 < 1$) aus der Abbildung 43 mit Hilfe der Beziehung (3.47) bereits einige wichtige Schlüsse ziehen. So lassen sich die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades im folgenden auch Adsorptionsgeschwindigkeit genannt,

$$\frac{d\theta_0}{dt} = \frac{K_A p}{\sqrt{1 + 2[m(T-T_1) + n] K_A (D_0 + D)}} \quad (3.48)$$

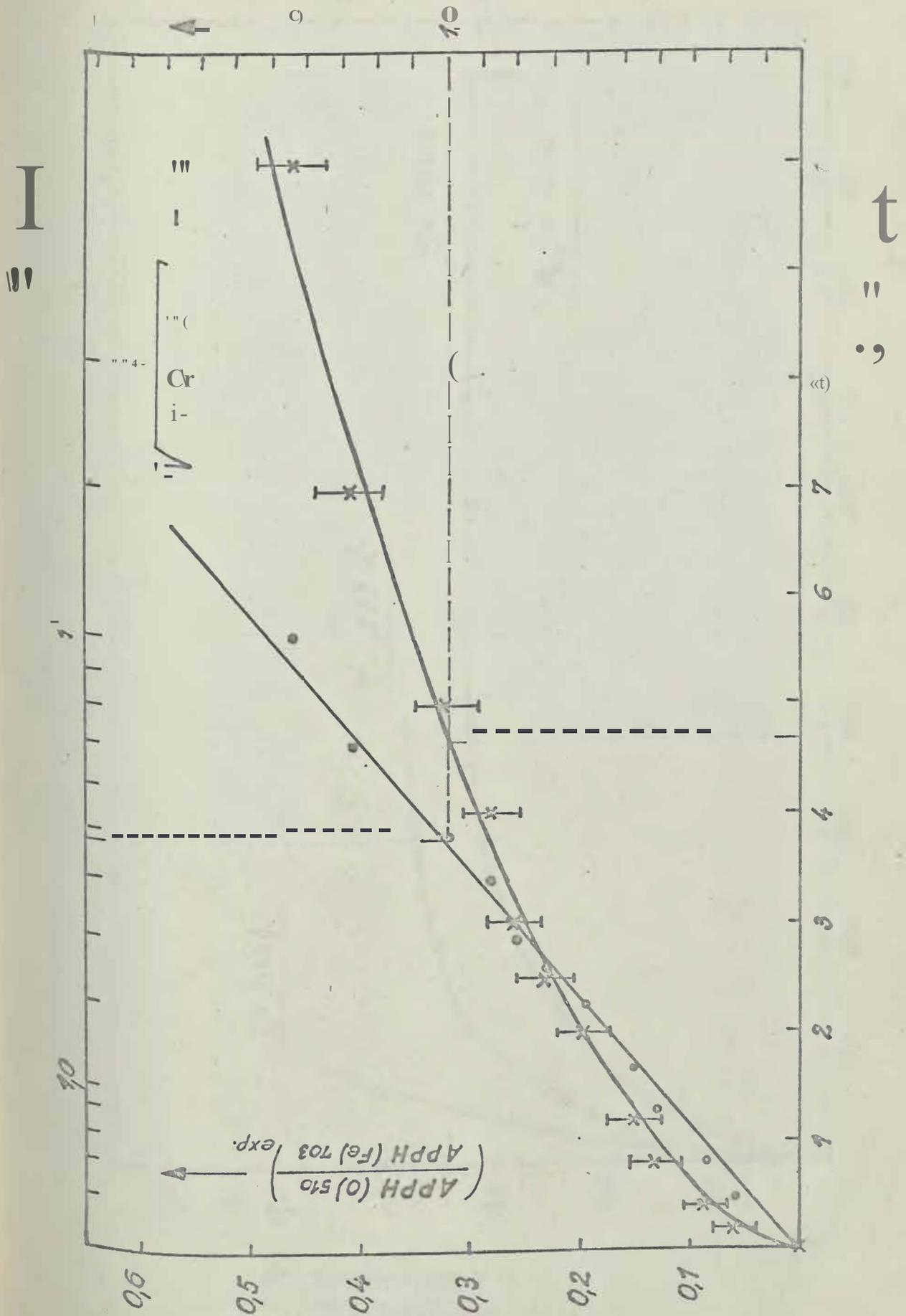


Abb. 42 Kurve 1 aus Abbildung 41 mit Angabe der Ablesefehler

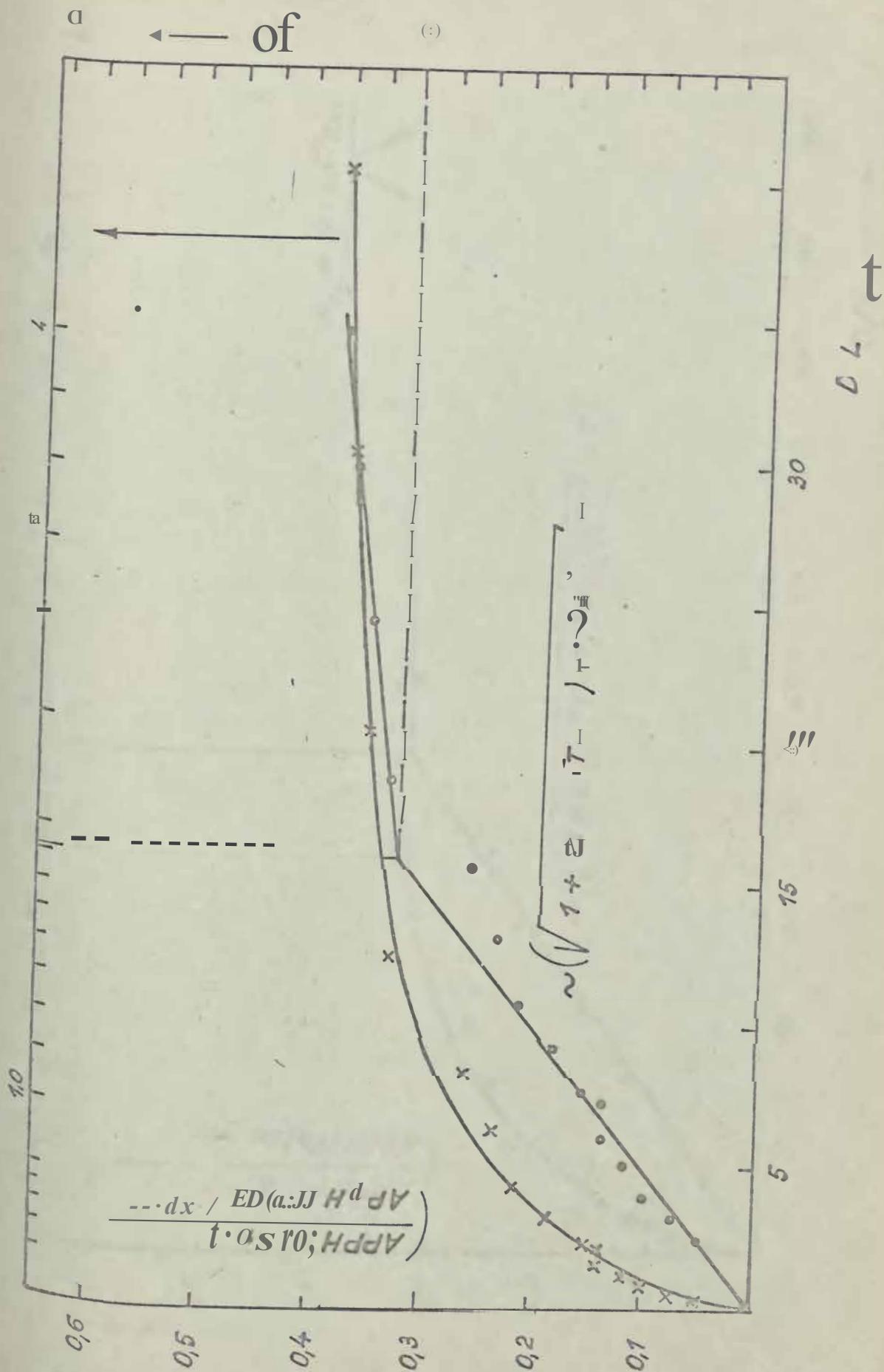
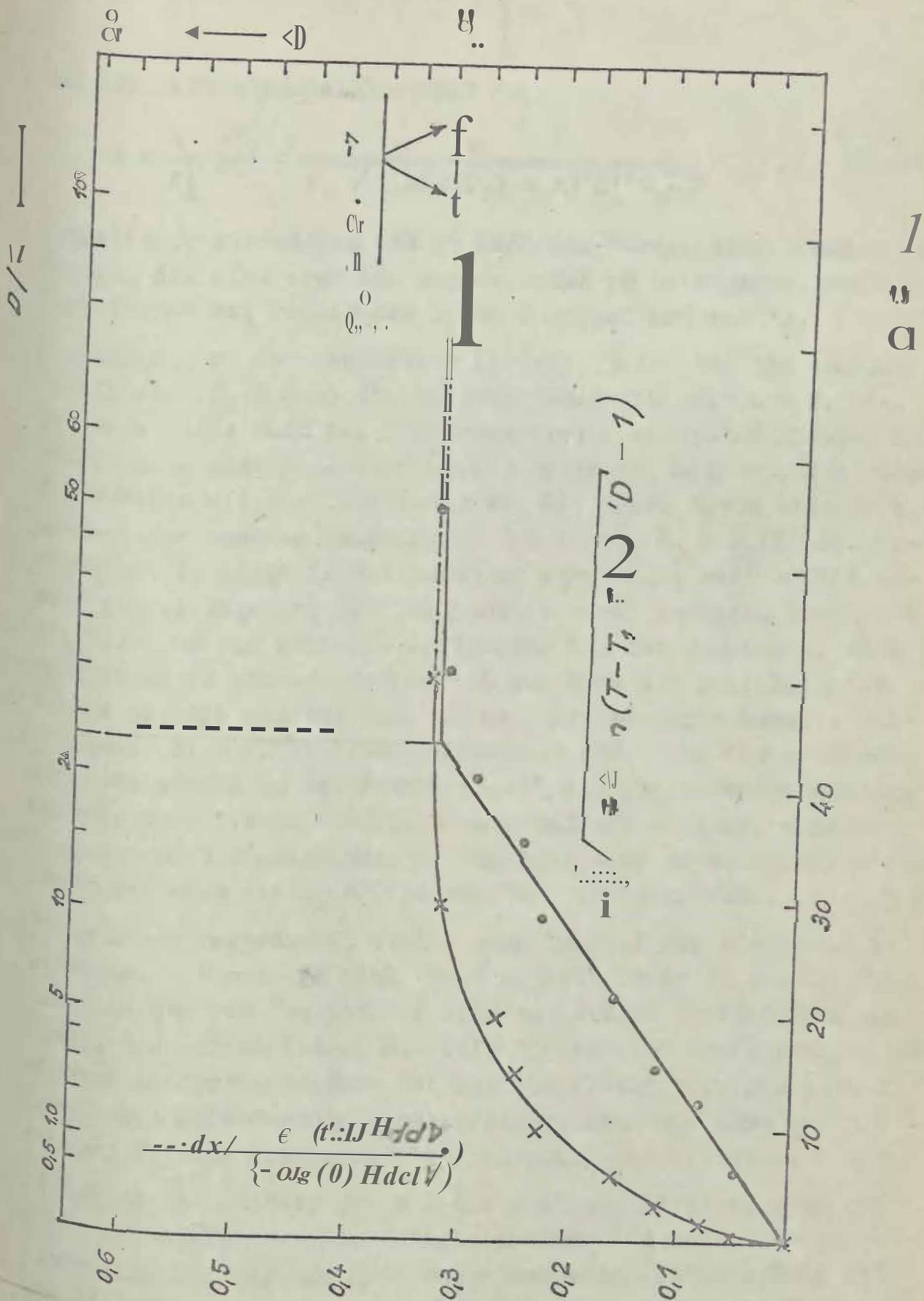


Abb. 43a

Darstellung des Peakhöhenverhältnisses und des Be-
deckungsgrades als Funktion von D bzw.

$cV_{1+2} [m(T-T_0) + n] KAD^{-1}$ filr $T_2 = 373 \text{ K}$ ($P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$)



t^{bb} • 43b

Darstellung des Peakhohenverhaltnisses und des Be-
deckungsgrades als Funktion von D bzw.

$$(V1+2[m(T-T_1)+n]KAD-1) \text{ fUr } T_3 = 623 \text{ K}$$

$$p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

Und die Haftwahrscheinlichkeit

$$s = \frac{1}{K_A'} \frac{d\theta_0}{dD} = \frac{1}{\sqrt{1 + 2[m(T-T_1) + n] K_A'(D_0+D)}} \quad (3.49)$$

formeln ausdrücken und an Hand der Kurven diskutieren. Es genügt, die eine oder die andere Größe zu betrachten, weil die Experimente bei konstantem Druck durchgeführt wurden.

Unabhängig von der Temperatur liefert (3.49) für die saubere Oberfläche ($D_0 + D = 0$) die Haftwahrscheinlichkeit $s = 1$. Dieser Wert wurde auch bei Zimmertemperatur am System Eisen-Sauerstoff durch andere Autoren [3.25] gemessen, doch nimmt er möglicherweise mit der Temperatur ab. Wir haben davon Abstand genommen, aus unseren experimentellen Kurven $\theta_0 = \theta_0(D)$ den Anstieg der Tangente im Nullpunkt zu ermitteln, weil wir in unmittelbarer Umgebung des Nullpunktes nicht genügend Meßpunkte besitzen, um die geringen Änderungen mit der Temperatur sicher nachweisen zu können. Darüber hinaus sind die prinzipiellen Fehler, die man bei sehr kleinen Expositionen begeht, relativ groß. Eine Haftwahrscheinlichkeit $s < 1$ auf der sauberen Oberfläche kann in der Formel (3.49) dadurch erreicht werden, daß wir nach diesem Oberflächenzustand ein kleines, unserer Messung nicht zugängliches D_0 zuordnen. Der experimentelle Verlauf wird aber mit $D_0 = 0$ hinreichend wiedergegeben.

Wenn man D vergrößert, erhöht sich laufend die adsorbierte Gasmenge, wodurch die Zahl nicht abgesättigter Valenzen, die eine Bindung von Fremdatomen oder -molekülen ermöglichen, abnimmt. Die auftretenden Moleküle finden also immer weniger geeignete Adsorptionsplätze auf der Oberfläche vor. Das gilt insbesondere für die Chemisorption, denn sie läßt sich nur an solchen Stellen erfolgen, die noch nicht besetzt sind.

Steigt bei konstanter Dosis D die Proben temperatur, dann gelangt es vergleichsweise weniger ankommenden Molekülen, ihre kinetische Energie und die freiwerdende Adsorptionswärme an Adsorbens abzugeben, was für die Adsorption jedoch notwendig ist. Infolgedessen sinkt die Haftwahrscheinlichkeit.

Besonders augenscheinlich ist die Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit bei erhöhter Proben­temperatur, sobald $\theta_0 = 1$ erreicht wird. Bei 623 K geht θ sogar gegen Null, d.h., es existiert ein Grenzwert des Bedeckungsgrades, der auch durch weitere Sauerstoffexposition nicht überschritten werden kann. Offensichtlich sind in diesem Falle nach einer Dosis von etwa 25 Lattice freien Adsorptionsplätze der Eisenoberfläche besetzt, und ein Rafting von Sauerstoff auf dem Adsorbatkomplex ist aus energetischer Sicht nicht möglich. Da es sich bei der Adsorptionsschicht tatsächlich um eine monoatomare Bedeckung mit $\theta_0 = 1$ und nicht um eine dichtere Sauerstoffpackung handelt, konnte durch Kalibrierung der AES-Ergebnisse entschieden werden. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die Abschnitte 3.2.1.2. und 3.2.2., in denen mit Hilfe von LEED Untersuchungen der beschriebene Oberflächenzustand durch eine $p(1 \times 1)-0$ -Struktur charakterisiert wird, die den Bedeckungsgrad $\theta_0 = 1$ widerspiegelt.

Bei $T_2 = 373$ K deutet sich $\theta_0 = 1$ ebenfalls durch einen Knick in der Kurve von Abbildung 43a an, doch läuft die Adsorption, ähnlich wie bei Zimmertemperatur, über diesen Zustand hinaus. Es werden weitere Adsorptivatome gebunden, die sich auf die Lücken der Adsorptionsschicht setzen konnten, wodurch eine gleichsam dichteste Kugelpackung entstehen sollte. Ein Einbau in die Lücken ist zunächst nicht wahrscheinlich, weil die Adsorptivatome größer sind als die Lücken und sich dann im LEED-Bild aus der $p(1 \times 1)-0$ -Struktur die Periodizität der dichtesten Kugelpackung entwickeln müsste.

Wenn man eine so bedeckte Oberfläche erwärmt, verschwindet die $p(1 \times 1)-0$ -Struktur, aber der Bedeckungsgrad $\theta_0 > 1$ bleibt erhalten. Wie unsere Strukturuntersuchungen im Abschnitt 3.2.2.2.2. zeigen, entstehen durch Diffusion von Eisenionen in die Adsorbat­schicht [3.26] Anfangsphasen von Oxideno

3.2.1.1.1.2. Vergleich der Ergebnisse mit einem theoretischen Modell

Um aus den Untersuchungsergebnissen des Adsorptionsvorganges quantitative Aussagen über den Bindungszustand des Adsorpts gewinnen zu können, ist ein theoretisches Modell über den Adsorptionsvorgang notwendig.-

Die Adsorptionsbindungen erstrecken sich, je nach Größe und Art der Wechselwirkungskräfte zwischen dem Adsorpt und dem Adsorbens, von der reinen van der Waalsschen Bindung bis zur totalen chemischen Bindung oder, was dasselbe ist, vom Physisorptionszustand über den Chemisorptionszustand bis zur chemischen Verbindung.

Es ist bekannt, daß die Chemisorptionskomplexe zwischen Sauerstoff und den Übergangsmetallen, zu denen auch Eisen gehört, einen Grenzfall zur chemischen Bindung hin darstellen; denn die Chemisorptionsenergien stimmen nahezu mit den Bildungsenergien der Oxide überein. Deshalb wird man diese Adsorptionszustände nur schwer voneinander unterscheiden können, es sei denn, man zieht Strukturvergleiche heran (siehe 3.2.2.2.).

Weil sich solche Chemisorptionskomplexe in der Regel selbst bei sehr tiefen Temperaturen noch außerordentlich schnell bilden, muß die dazu notwendige Aktivierungsenergie extrem klein sein, weshalb man auch von einer "nichtaktivierten Adsorption" spricht [3.27]. In der Abbildung 44 ist die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls $\frac{1}{2}$ (Kurve 1) und die zweier Atome X (Kurve 2) als Funktion des Abstandes von der Metall-Oberfläche M dargestellt. Mit der Annahme, daß die O_2 -Moleküle zunächst in einem Physisorptions-Vorläuferzustand schwach gebunden sind, aus dem sie entweder desorbieren oder nach erfolgter Dissoziation in den Chemisorptionszustand übergehen, ergibt sich die ausgezogene Potentialkurve für die dissoziative Adsorption eines zweiatomigen Moleküls. Ob es sich dabei um eine aktivierte oder nichtaktivierte Adsorption handelt, hängt davon ab, ob sich der Schnittpunkt der Kurven 1 und 2 über oder unter der Nulllinie befindet.

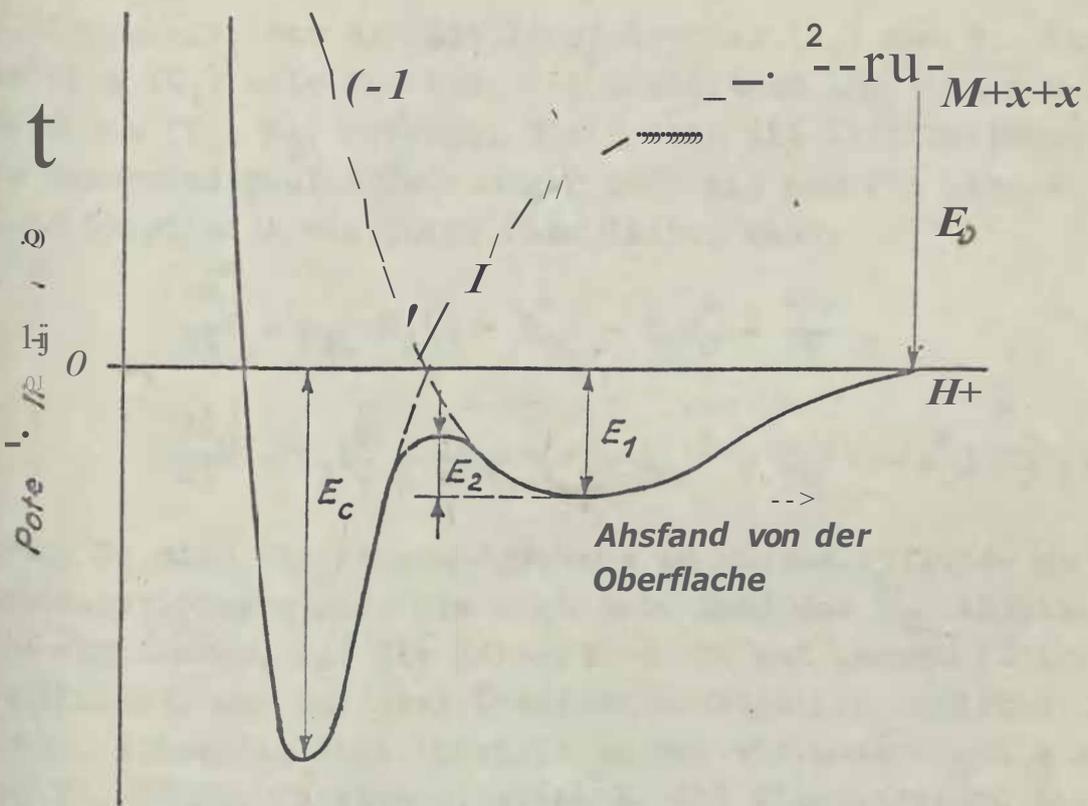
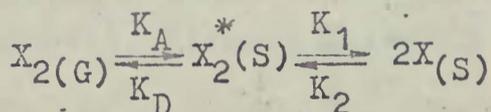


Abb. 44 Potentielle Energie für die Physisorption (Kurve 1), dissoziative Chemisorption (Kurve 2) und nichtaktivierte Adsorption mit Vorlauferszustand (E_1 = Physisorptionsenergie, E_2 = Aktivierungsenergie, E_0 = Chemisorptionsenergie, E_n = Dissoziationsenergie)

Besitzen die physisorbierten Moleküle die Energie E_2 , die wir wegen der nichtaktivierten Adsorption im folgenden "Schwellenenergie" nennen wollen, können sie in atomarer Form chemisorbiert werden; erreicht ihre Energie den Wert der Physisorptionsenergie E_1 , dann können sie desorbieren. Welcher der beiden Prozesse überwiegt, hängt maßgeblich von einem Wahrscheinlichkeitsfaktor über den Übergang vom Vorlauferszustand in den Chemisorptionszustand ab.

Der beschriebene Adsorptionsmechanismus kann schematisch auch durch die Gleichung



anschaulicht werden. Die Großen K sind ein Maß für die Ge-

Schwindigkeit, mit der die Physisorption (KA) und die Chemisorption (K1) ablaufen bzw. die Desorption aus diesen beiden Zuständen (KD, 2) erfolgt. Sie treten als Koeffizienten in den Geschwindigkeitsgleichungen auf, die man für eine einheitliche Oberfläche wie folgt formulieren kann:

$$aT \frac{d\theta}{dt} = p \left(K_A (1 - \theta) - K_D \theta \right) \quad (3.50)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = K_{100} \frac{z}{z - \theta} e^{-\frac{z\theta}{z - \theta}} (1 - \theta)^2 - K_2 (1 - \theta)^2 \quad (3.51)$$

θ_0 und θ_{00} sind die Bedeckungsgrade im Physisorptions- und im Chemisorptionszustand, die sich beim Gasdruck p_x ergeben. Es wird angenommen, daß die Adsorption nur auf leeren Plätzen stattfindet, und daß zwei Oberflächenatome pro adsorbiertes Molekül notwendig sind. Deshalb müssen wir unter θ die Abkürzung für $2N_1/N_s$ verstehen, wobei N_L die Flachendichte der adsorbierten Moleküle und N_s die der Adsorptionsplätze bezeichnet.

p_x hängt über die Beziehung

$$p_x = \frac{2}{z} \frac{N_s}{N_s - \theta} p_{x,KA}$$

Von der mittleren flächenspezifischen Wahrscheinlichkeit $p_{x,KA}$ läßt sich direkt aus der kinetischen Gastheorie ergibt, und von einem Wahrscheinlichkeitsfaktor für das Haften, dem Kondensationskoeffizienten α_A , ab. Der Faktor 2 berücksichtigt, daß jede adsorbierte Molekül zwei Adsorptionsplätze benötigt. Die Geschwindigkeitskonstante K_A erhalten wir somit

$$K_A = \frac{2}{L} \frac{p_A}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (3.52)$$

Worin m die Gasmolekülmasse, k die Boltzmann-Konstante und T die Gastemperatur sind. Wir nehmen an, daß alle in der Zeit t auf die Fläche treffenden Moleküle schwach gebunden werden,

Wodurch wir $\sigma_A = 1$ setzen können. Mit den Zahlenwerten

$$N_8 = 0,7 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2 \text{ in der Fe } \{111\}\text{-Ebene,}$$

$$m = 53 \cdot 10^{-24} \text{ g für das Sauerstoffmolekül und}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

ergibt sich $K_A = 10^6 \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Daraus folgt ziemlich genau, daß die während einer Exposition mit der Dosis $D = 1 \text{ L}$ auf die Eisen-(111)-Oberfläche treffenden Sauerstoffmoleküle auch auf ihr Platz finden und eine monomolekulare Bedeckung bilden.

Der Faktor $(1-\theta)$ berücksichtigt die wirksame freie Oberfläche. Die Geschwindigkeitskonstante

$$K_D = \delta \nu_D \exp(-E_1/RT) \quad [3.27] \quad (3.53)$$

enthält eine mit σ_A vergleichbare Größe, den Desorptionskoeffizienten, der die speziellen Eigenschaften des Systems erfaßt, sowie die Frequenz ν_D der Schwingung senkrecht zur Oberfläche, die Physisorptionsenergie E_1 , die Gaskonstante R und die Proben-temperatur T . Wir setzen nun voraus, daß die Moleküle im physisorbierten Zustand wegen der schwachen Bindung wie ein zweidimensionales Gas auf der Oberfläche beweglich sind und diejenigen von ihnen, die die notwendige Aktivierungsenergie E_1 für die Desorption besitzen, auch sofort desorbieren, d.h. während einer einzigen Schwingung senkrecht zur Oberfläche. Da wir mit $\theta = 1$ rechnen [3.27], und $(1-\theta)$ wird näherungsweise gleich Eins [3.28]

Die Geschwindigkeit dc/dt , mit der die Chemisorption abläuft, folgt aus Gleichung (3.51).

Die Geschwindigkeitskonstante K_1 läßt sich in Analogie zu (3.53) durch

$$K_1 = \sigma_C \nu_1 \exp(-E_2/RT) \quad [3.27] \quad (3.54)$$

beschreiben, worin σ_C der Kondensationskoeffizient und $\nu_1 = \nu \exp(-E_2/RT)$ die auf die Zeit bezogene Zahl der Zusammenstöße mit dem Substrat ist, bei denen die Schwellenenergie E_2 für den Übergang vom Vorläuferzustand in den Chemisorptionszustand überschritten wird.

Der Ausdruck

$$\frac{z - \theta_0}{z - \theta_0} (1 - \theta_0)^2 \quad [3.27] \quad (3.55)$$

kennzeichnet den verfügbaren freien Oberflächenanteil für die Unbewegliche dissoziative Adsorption an zwei Stellen} Während (1 - θ_0) - die Wahrscheinlichkeit für einen unbesetzten Platz ist, erfährt $\frac{z - \theta_0}{z - \theta_0} (1 - \theta_0)$ diejenigen freien Plätze, die einem solchen unbesetzten Platz benachbart sind. ist also die Zahl der erstnachsten Nachbarn in der Oberfläche.

Wesentlich einfacher wird die Geschwindigkeitsgleichung (3.51), Wenn wir, wie bei der Sauerstoffadsorption auf Eisen, die Desorptionsgeschwindigkeit aus dem Chemisorptionszustand vernachlässigen können ($K_2 = 0$).

Auf anfangs sauberen Metalloberflächen befinden sich die schwach gebundenen Moleküle in der Regel sehr rasch in einem Gleichgewichtszustand [3.29], der durch $d\theta_0/dt = 0$ und durch $\theta_0 = \theta_0^*$ gekennzeichnet ist.

Mit den Anfangsbedingungen

- $d\theta_0^*/dt = 0$,
- $(1 - \theta_0^*) = 1$ und
- $K_2 = 0$

erhalten wir aus (3.50) und (3.51)

$$\theta_0^* = \frac{p_{X_2} K_A}{K_D + K_1 \frac{z - \theta_0^*}{z - \theta_0^*} (1 - \theta_0^*)^2} \quad (3.56)$$

Einsetzen von (3.56) in (3.51) nimmt die Chemisorptionsgeschwindigkeit $d\theta_0/dt$ eine Form an, die EHRlich [3.29] für den Fall einer beweglichen Chemisorption ($z \rightarrow \infty$) bereits beschrieben hat. Wir integrieren diese Differentialgleichung unter Beachtung der Anfangsbedingung $\theta_0(t = 0) = 0$ und bekommen so die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades θ_0 im Chemisorptionszustand

$$e_0 + \frac{K_D}{K_1} (1 - z) \left(\frac{1}{1 - e_0} - 1 \right) - \frac{K_D}{K_1} z \ln(1 - e_0) = K_A P_{X_2} t \quad (3.57)$$

Diese Lösung gilt nur in den Grenzen $0 < \theta_0 < 1$. Sie berücksichtigt nicht, daß anfangs tatsächlich keine ungestarte Kristalloberfläche vorliegt, und daß während der Chemisorption eine heterogene Oberfläche entsteht.

Um festzustellen, wie genau die Wertepaare e_i und $(K_A P_{X_2} t)_i$ der experimentellen Kurven in Abbildung 43 durch den funktionalen Zusammenhang (3.57) wiedergegeben werden, wurde eine Variante der "Methode der kleinsten Quadrate" angewendet.

Wir haben die Quadratsumme der Differenzen zwischen den Beobachtungswerten $(K_A P_{X_2} t)_i$ und dem linken Teil der Formel (3.57) für die Werte e_i gebildet

$$L = \sum_{i=1}^n \left[(K_A P_{X_2} t)_i - F(\theta_i, K_A P_{X_2} t, z) \right]^2 \quad (3.58)$$

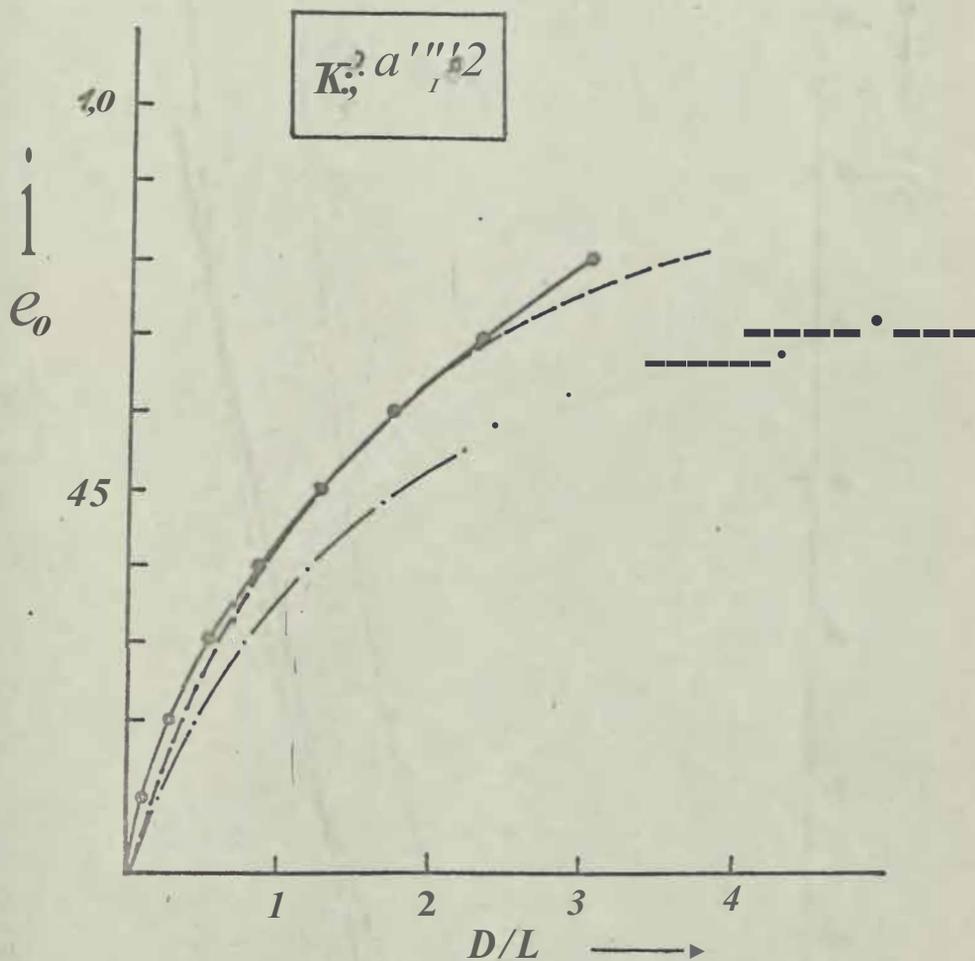
Und diese Summe durch Variation der noch unbekanntem Größe z zum Minimum gemacht. Es ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für den Parameter $K_A P_{X_2} t$, der dann diejenige theoretische Wert liefert, die der experimentellen am besten angepaßt ist:

tn
it:::

$$= \frac{(1 - \frac{1}{z}) \left[(K_A P_{X_2} t)_i \left(\frac{1}{1 - \theta_i} - 1 \right) - \theta_i \left(\frac{1}{1 - \theta_i} - 1 \right) \right] - \frac{1}{z} \left[(K_A P_{X_2} t)_i \ln(1 - \theta_i) - \theta_i \ln(1 - \theta_i) \right]}{(1 - \frac{1}{z})^2 (1 - \theta_i - 1)^2 - \frac{2}{z} (1 - \frac{1}{z}) \left(\frac{1}{1 - \theta_i} - 1 \right) \ln(1 - \theta_i) + \frac{1}{z^2} [\ln(1 - \theta_i)]^2} \quad (3.59)$$

(3.59) sind die gestrichelten Ausdrücke als Summen über alle Beobachtungspunkte zu verstehen.

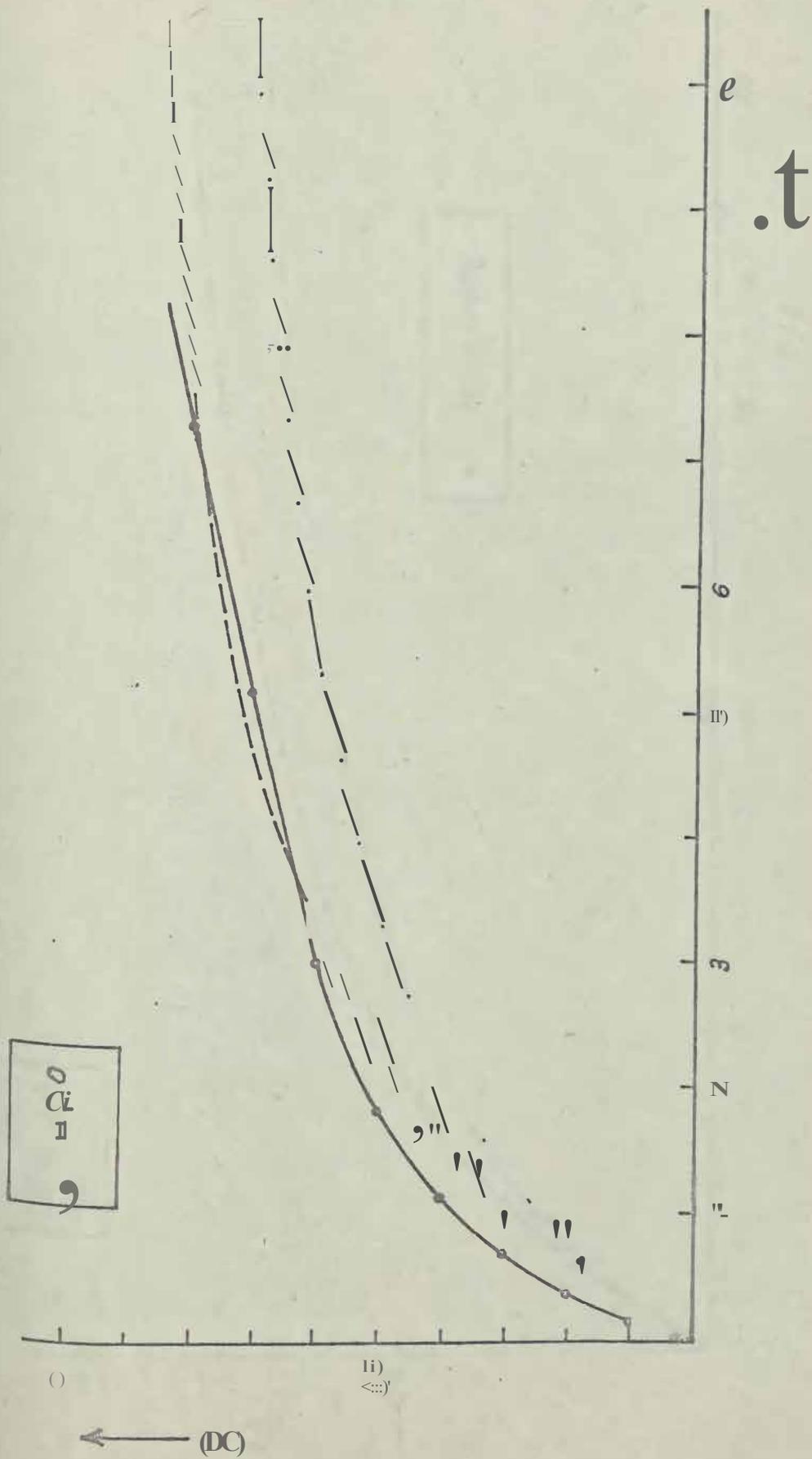
Das Ergebnis der Ausgleichsrechnung zeigen die Abbildungen 45a und b. In ihnen ist der Bedeckungsgrad θ_0 im Chemisorptionszustand als Funktion der Dosis $D = P_{X_2} t$ für den Fall unbeweglicher Chemisorptionskomplexe mit $z = 3$ bei den Probestemperaturen



a) $T_1 = 300 \text{ K}$

Abb. 45 Bedeckungsgrad e_0 im Chemisorptionszustand als Funktion der Exposition D

- gemessen;
- berechnet für unbewegliche Chemisorptionskomplexe mit $z = 3$
- nach (3.57) und
- · --- nach (3.66) (Grenzfall, wenn die Physisorption nur auf einer sauberen Oberfläche und nicht auf Chemisorptionskomplexen stattfindet)



bb. 45b T2 = 373 K

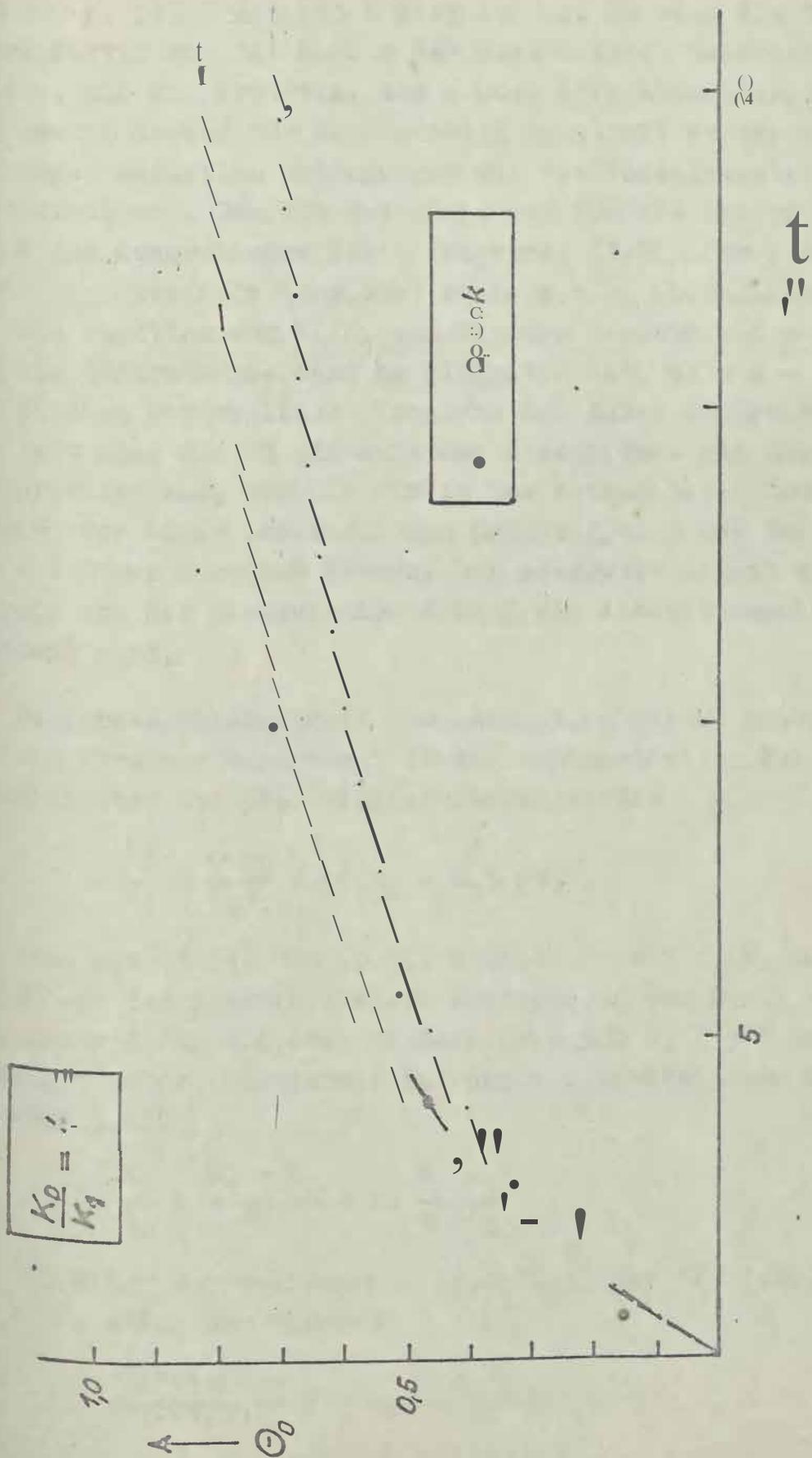


Abb. 45c $T_3 = 623 \text{ K}$

ren 300 K, 373 K und 623 K dargestellt. Da sich die theoretischen Kurven mit der Zahl z der erstnachsten Nachbarn nur wenig ändern, muß man erwarten, daß z über ihre Abweichungen von den gemessenen Kurven nur dann richtig ermittelt werden kann, wenn die experimentellen Bedingungen mit den Modellvorstellungen übereinstimmen. Deshalb haben wir nur für die Adsorption bei 623 K die Quadratsumme der Differenzen (3.58) für $z = 3$ und $z = 6$ (unbewegliche Komplexe) sowie $z = \infty$ (bewegliche Komplexe) als Funktion von K_D/K_1 zum Minimum gemacht und gefunden, daß die Quadratsumme dann am kleinsten ist, wenn $z = 3$ beträgt. Die Bildung unbeweglicher Komplexe bei hoher Temperatur schließt aber sofort die Existenz beweglicher bei niedrigeren Temperaturen aus, weshalb wir in dem betrachteten Temperaturbereich von einer unbeweglichen Chemisorption des Sauerstoffes auf Eisen sprechen können. Das Adsorptiv lagert sich so an, daß bei der Dissoziation drei freie Adsorptionsplätze benutzbar sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption steckt unter den gewählten Voraussetzungen nur in dem exponentiellen Faktor des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten

$$\frac{K_n}{K_1} = \frac{c_{fvn}}{c_C V_1} \exp[(E_2 - E_1)/RT] \quad (3.60)$$

das sich aus (3.53) und (3.54) ergibt. Da wir K_1/K_D nach (3.59) aus den experimentellen Wertepaaren von Dosis und Bedeckungsgrad für die drei Temperaturen 300 K, 373 K und 623 K berechnet haben, können wir nun durch Logarithmieren des Ausdrucks (3.60)

$$\ln \frac{K_1}{K_D} = \frac{E_1 - E_2}{RT} + \ln \frac{\sigma_C V_1}{\sigma V_D} \quad (3.61)$$

und bei einer Darstellung des $\ln(K_1/K_D)$ über $1/T$ (Abb. 46) aus dem Anstieg der Geraden

$$\frac{d \ln(K_1/K_D)}{d(1/T)} = \frac{E_1 - E_2}{R} \quad (3.62)$$

die Energiedifferenz ($E_1 - E_2$) 2 kcal/Mol

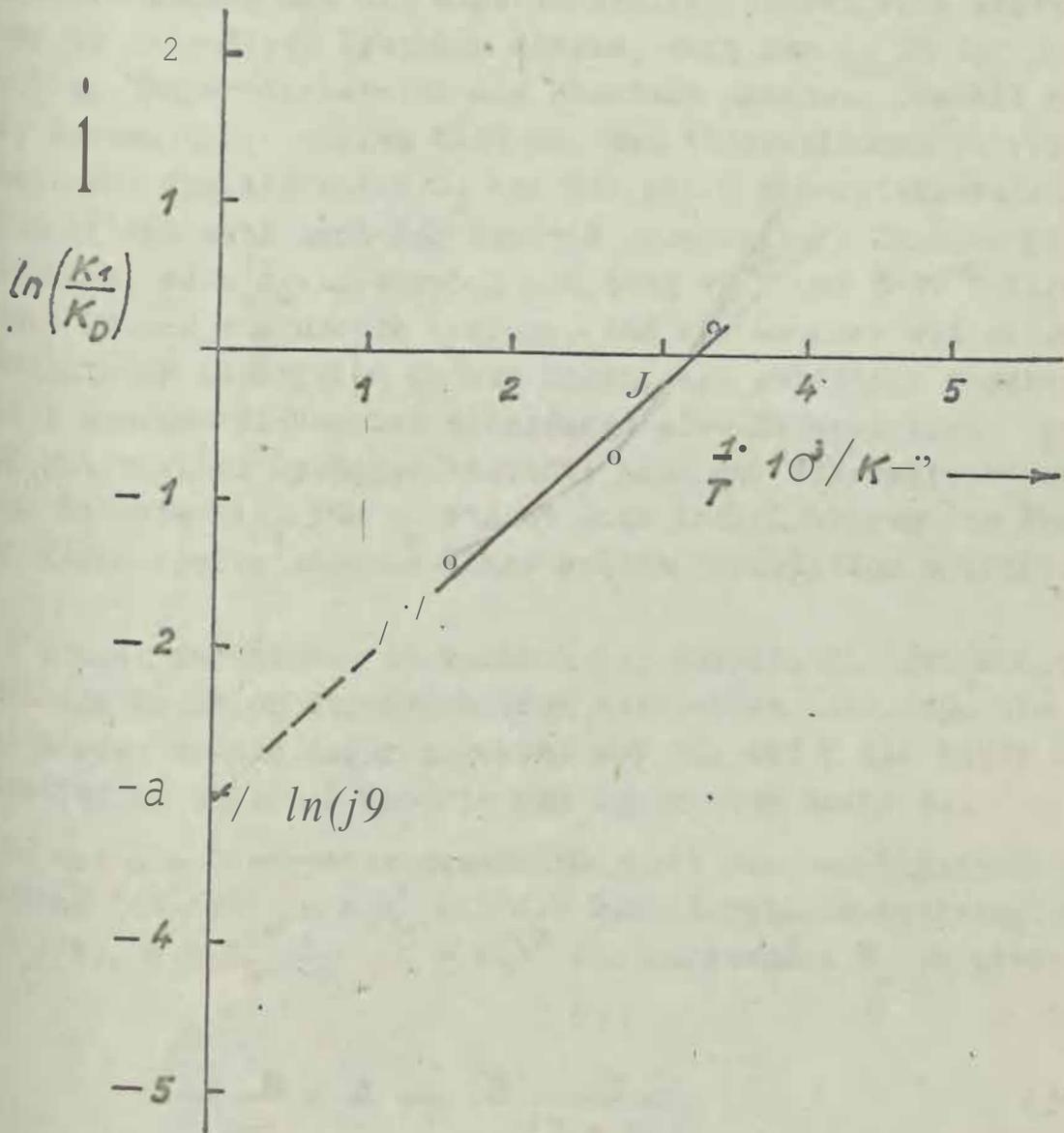


Abb. 46 Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffadsorption auf der Fe(111)-Fläche

Und aus dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den Faktor

$$\frac{a_C V_1}{e r L n} = 5 \cdot 10^{-2}$$

erhalten. Mit den Annahmen $J = 1$ und $V_n = V_1$ entspricht dieser Zahlenwert dem Kondensationskoeffizienten α_C .

Die in [3.27] sind Kondensationskoeffizienten bei $T_1 = 300$ K angegeben, die mit Hilfe der "Transition State Theorie" berech-

net wurden. Wie unsere Messungen am System Eisen-Sauerstoff in Ubereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen anderer Autoren an anderen Systemen zeigen, kann man α in dem untersuchten Temperaturbereich als konstant ansehen. Deshalb sind wir berechtigt, unseren Wert mit dem theoretischen zu vergleichen. Für das Adsorptiv O_2 und bei einer dissoziativen Adsorption bilden sich nach der Theorie unbewegliche Chemisorptionskomplexe, wenn α im Bereich zwischen 10^{-4} und $3 \cdot 10^{-2}$ liegt. Somit können wir unsere Aussage, daß wir es hier mit einer unbeweglichen Adsorption zu tun haben, als bestätigt ansehen.

Nicht auszuschließen ist allerdings eine Beweglichkeit, die aus aktivierten Sprüngen besteht; denn der theoretisch berechnete Wertebereich für α_0 ergibt sich lediglich aus der Annahme, daß keine Freiheitsgrade einer echten Translation existieren.

Wir kehren zurück zur Diskussion der Kurven, die den Bedeckungsgrad als Funktion der Exposition darstellen (Abb. 45a bis c), und werden Gründe dafür angeben, daß bei 623 K die beste Ubereinstimmung zwischen Theorie und Experiment auftritt.

Wenn man die Desorptionsgeschwindigkeit aus dem Physisorptions-

Ustadium $(d\theta_0/dt)_D = K_D \theta_0$ mit der Chemisorptionsgeschwindigkeit $(d\theta_0/dt)_1 = K_1 \theta_0 \frac{z}{z - \theta_0} (1 - \theta_0)^2$ für wachsendes θ_0 vergleicht

$$\frac{(d\theta_0/dt)_D}{(d\theta_0/dt)_1} = \frac{K_D}{K_1} \frac{z - \theta_0}{z} \frac{1}{(1 - \theta_0)^2}, \quad (3.63)$$

ergibt sich die Abbildung 47. Wir haben $z = 3$ gesetzt und die Temperatur als Parameter gewählt. Zu Beginn der Chemisorption ($\theta_0 = 0$) wird das Geschwindigkeitsverhältnis durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten K_D/K_1 bestimmt, das mit der Temperatur von 0,8 über 2,0 bis auf 4,1 ansteigt. Danach gehen physisorbierte Moleküle bei Zimmertemperatur und $\theta_0 = 0$ in den obersten Wahrscheinlichkeitszustand über, als daß sie desorbieren. Erst wenn die Temperatur höher wird, läuft die Desorption schneller ab.

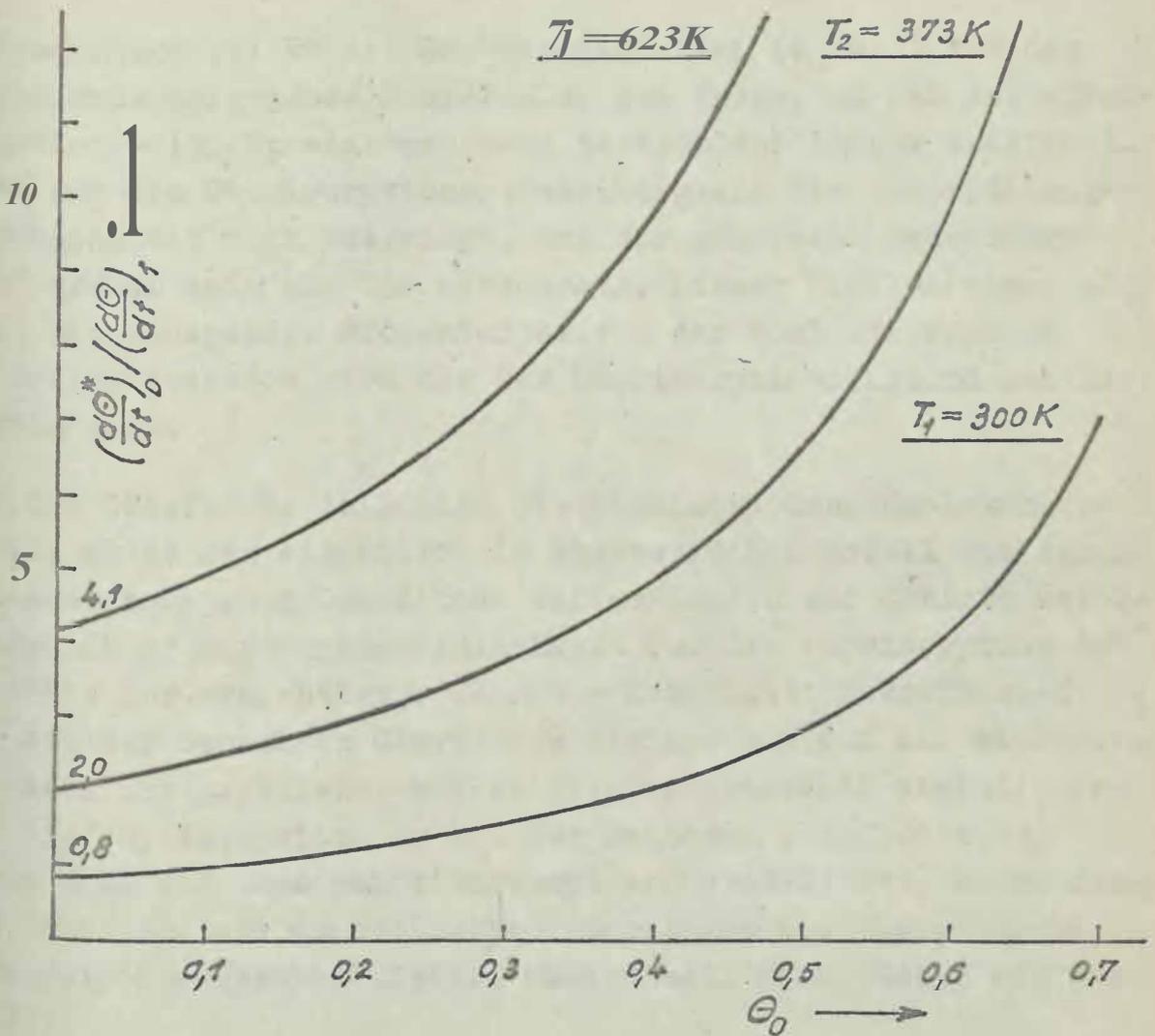


Abb. 47 Verhältnisse zwischen der Desorptionsgeschwindigkeit aus dem Physisorptionszustand und der Chemisorptionsgeschwindigkeit als Funktion des Bedeckungsgrades θ_0

Unsere AES-Messungen zur Adsorptionskinetik erfolgten diskontinuierlich, d.h., nach der EA-Position mit Sauerstoff wurde der Probenentwinder auf Ultrahochvakuum abgepumpt und erst dann das Auger-Signalverhältnis am Chemisorptionszustand gemessen. Bei diesem Vorgehen dauert es wenige Sekunden, bis der Adsorptionsdruck eingestellt bzw. das Ultrahochvakuum wieder erreicht ist. Da die Dosen $D = p \cdot t$ aber als Produkt aus konstantem Partialdruck p und seiner Dauer t berechnet wurden, also die Phasen des Druckanstiegs und des Abfalls vernachlässigt würden, sind alle gemessenen Dosen etwas zu klein.

Insbesondere bei kurzen Expositionszeiten ($\theta_0 \ll 1$) hat das Verhältnisma.13ig groÙe Dosisfehler zur Folge, so daÙ der Physisorptions-Gleichgewichtszustand tatsachlich langer existiert. Wenn nun die Chemisorptionsgeschwindigkeit die Desorptionsgeschwindigkeit noch Uberwieg, muÙ der gemessene Bedeckungsgrad groÙer sein als der berechnete. Dieser Einfluss nimmt ab, wenn mit steigender Probertemperatur der Vorlauferzustand schneller zerstort wird als der Chemisorptionszustand gebildet werden kann.

Ist die Oberflache teilweise mit Chemisorptionskomplexen bedeckt, muÙte man eigentlich im theoretischen Modell die Annahme einer homogenen Oberflache fallen lassen und Gebiete unterschiedlicher Haftwahrscheinlichkeit fUr die Physisorption der Molekule berUcksichtigen; denn der Kondensationskoeffizient α_A ist auf der bedeckten Oberflache kleiner als auf der sauberen. Da das nicht geschieht, wollen wir den Grenzfall diskutieren, daÙ die Physisorption nur auf der sauberen Oberflache und nicht auch auf Chemisorptionskomplexen stattfindet, um zu zeigen, wie eine extrem heterogene Oberflache die theoretische Chemisorptionsgeschwindigkeit beeinflusst. Dann muÙen wir fUr (3050)

$$\frac{d\theta_0^*}{dt} = p_{X_2} K_A (1 - \theta_0)(1 - \theta_0^*) - K_D \theta_0^* - \frac{d\theta_0}{dt} \quad (3.64)$$

erhalten mit (3.51) sowie denselben Annahmen

$$d\theta_0/dt = 0, \quad (1 - \theta_0) = 1, \quad K_D = 0$$

den neuen Bedeckungsgrad θ_0^* im Physisorptionszustand

$$\theta_0^* = \frac{p K_A (1 - \theta_0)}{K_A + K_1 \frac{z}{z - e_0} (1 - \theta_0)^2} \quad (3.65)$$

Unterteilt man (3.56) um den Faktor $(1 - \theta_0)$, ist also kleiner als im Falle der einheitlichen Oberflache. Nun setzen wir (3.65) in (3.51) ein und integrieren zwischen Null und θ_0^* , wobei e_0 kleiner als Eins bleiben muÙ. Das Ergebnis

$$\ln(1 - \frac{px}{2t}) + \frac{R_{11} (1 - \frac{1}{z}) J \left[\frac{1}{\langle 1 - 00 \rangle^2} - 1 \right] + \frac{R_{11} (1 - \frac{1}{z}) J \left[\frac{1}{L^2 - e_0} - 1 \right]}{L \cdot z} = K_{11} \cdot px^2 t \quad (3.66)$$

kann unmittelbar mit (3.57) verglichen werden. Die graphische Darstellung der analytischen Funktion (3.66) in den Abbildungen 45a bis c für $z = 3$ und dieselben KnfK1-Werte, die durch die Anpassung der Funktion (3.57) an die experimentellen Kurven bestimmt worden waren, macht die Tendenz deutlich. Indem wir mit einer einheitlich adsorbierenden Oberfläche rechnen, ergibt sich ein zu großer Bedeckungsgrad θ ; im Physisorptionszustand. Da er für den gesamten Prozess geschwindigkeitsbestimmend ist, wird auf diese Weise die theoretische Chemisorptionsgeschwindigkeit zu groß.

Die Abweichungen der nach (3.57) berechneten Kurven von den experimentellen werden mit steigender Temperatur geringer (Abb. 45a bis c). Folglich kann man bei höheren Temperaturen in guter Näherung so rechnen, wie es im Modell angenommen wurde; man kann den Einfluss der Chemisorptionsschicht auf den Bedeckungsgrad im Vakuumzustand vernachlässigen.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen experimentellen und theoretischen Zusammenhänge zwischen dem Bedeckungsgrad θ_0 und der Dosis $Px \cdot t$ enthalten auch Informationen über die bedeckungsgradabhängige Haftwahrscheinlichkeit s , die oft bei Untersuchungen zur Adsorptionskinetik diskutiert wird. Sie ergibt sich indem man den Anstieg der Kurven $\frac{d(\theta_0 / K_A)}{d(px \cdot t)} \cdot \theta_0 = s(\theta_0)$ als Funktion von θ_0 darstellt.

3.2.1.1.1.3. Chemische Verschiebungen im Auger-Elektronen-Spektrum infolge der Oxydation von Eisen

Zu einer qualitativen und quantitativen chemischen Analyse der Eisenoberfläche haben wir bisher die Lage und die Intensität der Auger-Elektronen-Peaks in der differenzierten Energieverteilungsfunktion benutzt. Unberücksichtigt geblieben ist jedoch eine mögliche Jönstruktur in der Peakform, die auf eine

Aufspaltung kernnaher Niveaus hinweist oder die Elektronenzustandsdichte in einem Band widerspiegelt. Beide Effekte werden maßgeblich durch chemische Oberflächenreaktionen hervorgerufen; damit mit der chemischen Bindung

- findet ein Ladungsübergang von einem Atom zum anderen statt, wodurch sich die Bindungsenergien der inneren Schalen ändern [3.30];
- Verschiebt sich die energetische Lage des Valenzbandes, wobei sich gleichzeitig seine Zustandsdichtenverteilung ändert.

Da aus ergeben sich sowohl geänderte Energien für bestimmte Auger-Übergänge als auch geänderte Übergangswahrscheinlichkeiten für diejenigen Auger-Prozesse, an denen das Valenzband beteiligt ist. Eine Feinstruktur im Auger-Elektronen-Spektrum kann also Informationen über den Grad der chemischen Reaktion liefern.

Wegen der Energieauflösung der gegenwärtig benutzten Auger-Elektronen-Spektrometer wurden bisher hauptsächlich Energieschiebungen bei Oxydationsprozessen untersucht, die häufig ¹⁰ eV und mehr betragen. Als Beispiele für die Oxydation von Metallen seien hier genannt:

- .. Aluminium QUINTO und ROBERTSON [3.31],
- .. Vanádium SZALKOWSKI und SOMORJAI [3.32]
- .. Magnesium SULEMAN und PATTINSON [3.33] sowie SALMERON und andere [3.34]
- .. Lithium CLAUSING und EASTON [3.35],
- .. Titan SOLOMON [3.36].

Speziell mit der Oxydation von Eisen haben sich SULEMAN und PATTINSON [3.33], SAVTCHENKO [3.37], LEYGRAF und EKELUND [1.12] ⁸⁰wie TJEDA und SHIMIZU [1.15] beschäftigt.

Das gemeinsame Ergebnis dieser Arbeiten ist, daß sich der 47 eV-**Peak, der durch einen $M_{2,3}$ -Übergang im reinen Eisen erzeugt werden kann, während der Sauerstoffadsorption in einen bei 47 eV und in einen bei 44 eV aufspaltet, wobei die Energiewerte** ^{von} Arbeit zu Arbeit geringfügig streuen. Die gleichen Peakverschiebung, nur in umgekehrter Reihenfolge, erhielten auch SEO

Und andere [3.38]. beim Abtragen einer Oxidpassivschicht auf Eisen mittels Ionenbeschusses.

Die Abbildung 48 zeigt die von uns gemessenen und bekannten Veränderungen des 47 eV-Peaks infolge wachsender Sauerstoff- x -position bei Zimmertemperatur. Als Maß für die adsorbierten Sauerstoffmengen sind die Verhältnisse der Auger-Peak-zu-Peak-Höhen (APPH) von Sauerstoff-510 eV und Eisen-703 eV angegeben. Der Ausgangszustand entspricht der sauberen Oberfläche und der Endzustand einer oxydierten, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sich das Signalverhältnis $APPH(O)510/APPH(Fe)703$ bei weiterer E_{xp} position nicht mehr erhöht.

SAVTCHEENKO [3.37], der diese Peakaufspaltung bei der Oxydation von Fe zu Fe_2O_3 beobachtet hat, führt folgende Erklärung an. In reinem Eisen liegt die maximale Elektronendichte des Valenzbandes etwa 2 eV unterhalb des Fermi-Niveaus [3.39], so daß sich bei einem primär ionisierten Zustand W mit der Bindungsenergie $E_W = 56$ eV die Emission der Auger-Elektronen aus dem Valenzband V nach der Beziehung

$$EA(WV) = E_W - E_1 - E_2 - W_{sp} \quad (61)$$

eine Auger-Elektronen-Energie $EA(M_{23VV}) = 47,5$ eV in bezug auf das Vakuumniveau des Spektrometers ergibt (Abb. 49a). E_1 und E_2 sind im Valenzband lokalisierte Energien, die hier gleichgesetzt werden konnten, und W_{sp} ist die Elektronenaustrittsarbeit des Spektrometers, die mit 4,5 eV angenommen wurde. Aus Untersuchungen mit der Methode ESCA (Elektronenspektrometrie zur chemischen Analyse) an kompakten Oxiden ist bekannt, daß zwei Maxima der Elektronendichte im Valenzband existieren, die 1 eV bis 1,5 eV und 4,5 eV bis 5 eV unterhalb der Fermi-Grenze liegen [3.40], [3.41]. Das erste Maximum wird hauptsächlich durch 3d-Elektronen des Eisens und das zweite durch 2p-Elektronen des Sauerstoffes gebildet. Zu ähnlichen Ergebnissen haben in jüngster Zeit auch Messungen mit der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektrometrie (UPS) an dünnen Schichten geführt [3.42].

Weiterhin durch die chemische Bindung das kernnahe Niveau der 3p-Fe-Elektronen von 56 eV auf etwa 58 eV verschoben wird,

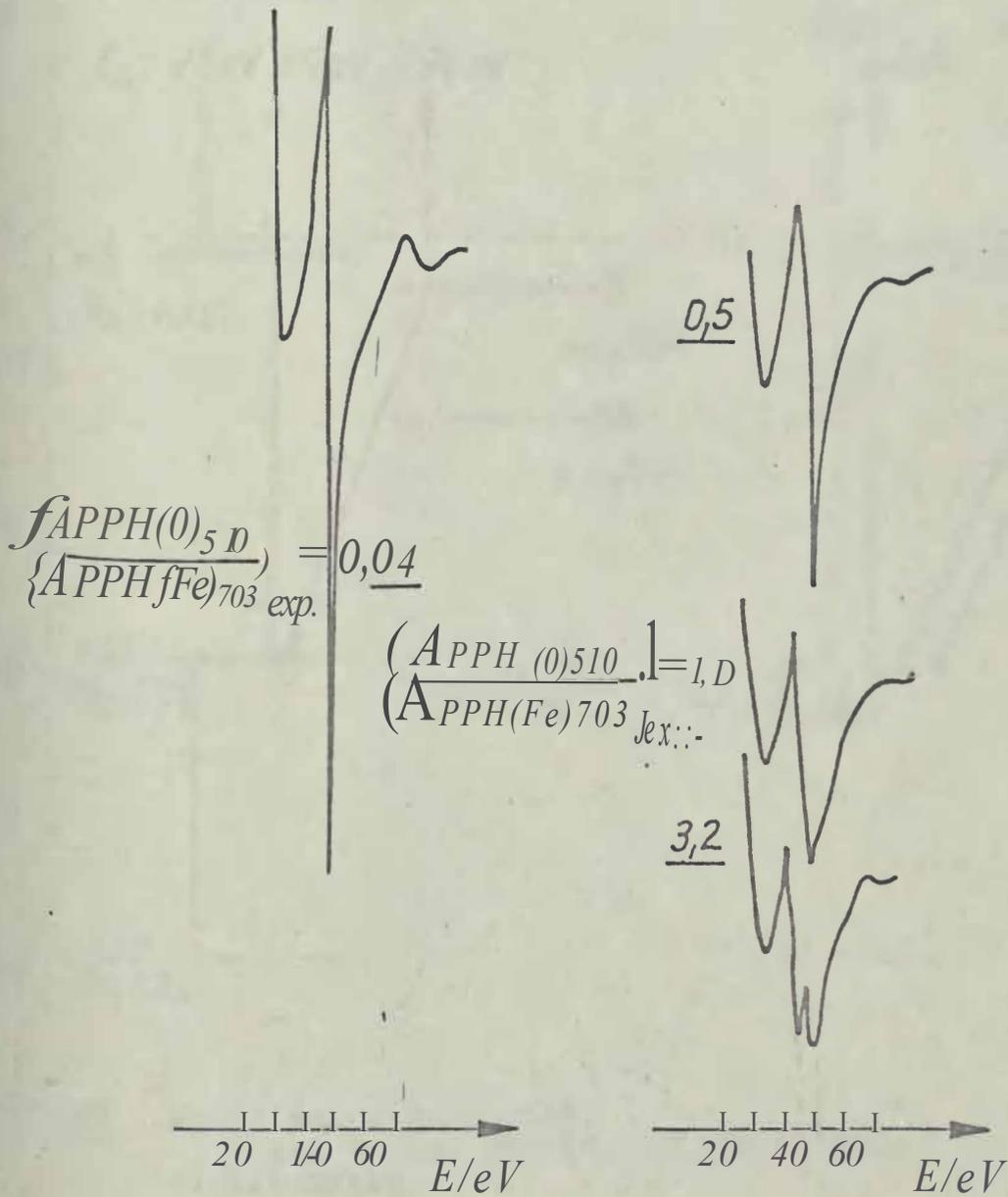


Abb. 48 Veränderungen des Auger-Elektronen-Spektrums durch Oxidation bei Zimmertemperatur.

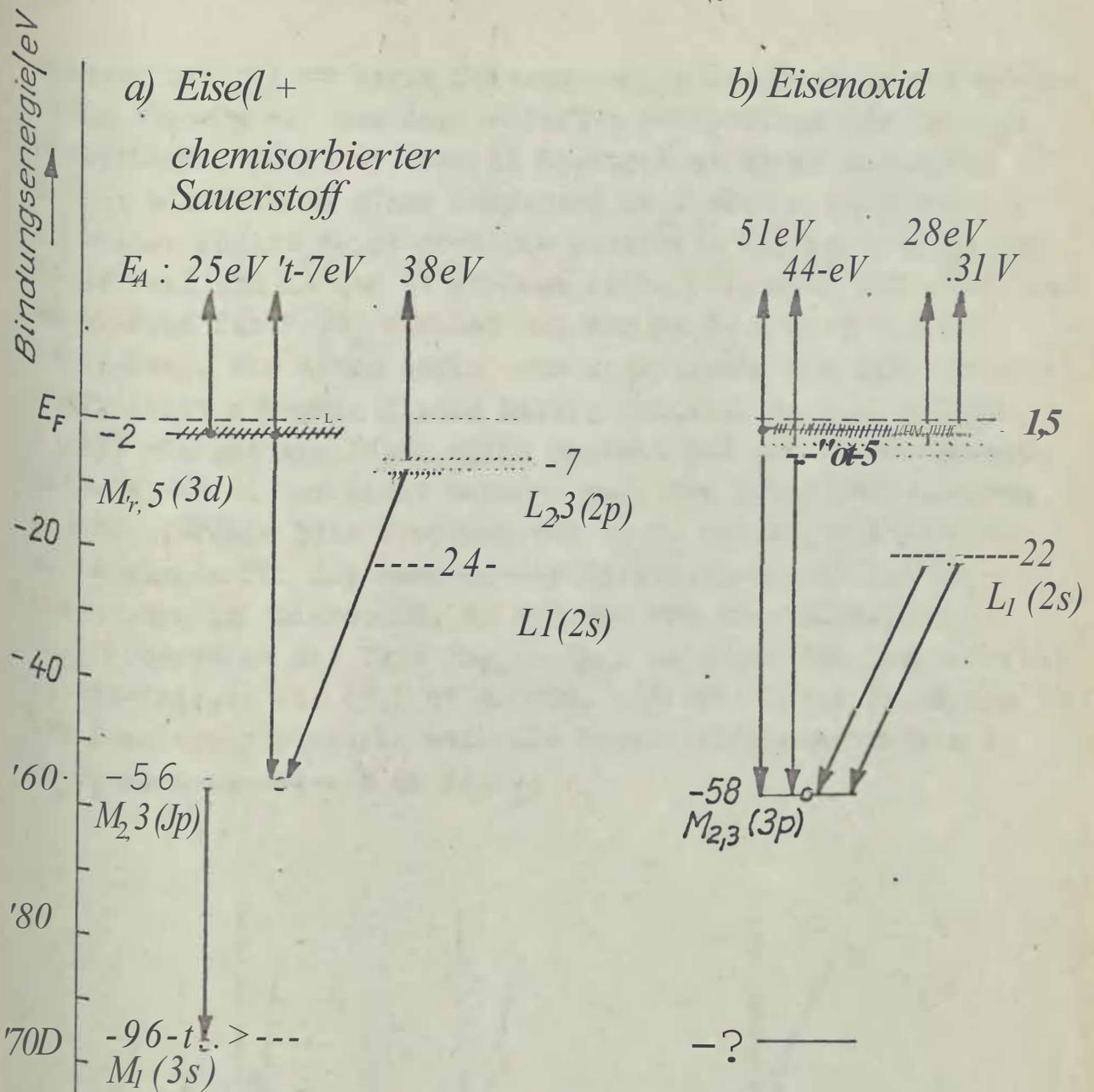


Abb. 49 Energieniveauschemata
 a) Eisen + chemisorbierter Sauerstoff
 b) Eisenoxid

Sind nach SAVTCHENKO $3P_{Fe} 3d_{Fe} 3d_{Fe} 3d_{Fe}$ und $3P_{Fe} 3d_{Fe} 3d_{Fe} 3d_{Fe}$ -Über-
 ϵ_a ge möglich, die Auger-Elektronen-Energien von

$$EA = 58 \text{ eV} - 2 \cdot 5 \text{ eV} - 4,5 \text{ eV} = 43,5 \text{ eV} \text{ und}$$

$$EA = 58 \text{ eV} - 2 \cdot 1,5 \text{ eV} - 4,5 \text{ eV} = 50,5 \text{ eV}$$

Zu Folge haben. Dieser Sachverhalt ist noch einmal als Ener-
 ri-elli Veaudiagramm in Abbildung 49b veranschaulicht.

Während SAVTCHENKO seine Untersuchungen zum Einfluß der chemischen Bindung auf das Auger-Elektronen-Spektrum nur am Fe_2O_3 durchführte, haben wir sowohl Spektren an einer kompakten Fe_2O_3 - als auch an einer kompakten Fe_3O_4 -Probe aufgenommen. In beiden Fällen zeigt sich die erwartete Aufspaltung in den 44 eV-Peak und in den 51 eV-Peak (Abb. 50), doch ist stets der 44 eV-Peak für Fe_3O_4 kleiner und für Fe_2O_3 größer als der 51 eV-Peak. Wir sehen darin eine analytische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen diesen beiden Oxiden, die nach KOSTER [3.43] röntgenographisch nicht besteht und aus Untersuchungen mittels AES bisher nicht bekannt war. Die Intensitätszunahme des 44 eV-Peaks beim Übergang vom Fe_3O_4 zum Fe_2O_3 werten wir als Ausdruck für die Zunahme der Besetzungsdichte mit 2p0-Elektronen im Valenzband, so daß die Wahrscheinlichkeit für Auger-Übergänge des Typs $3\text{pFe}2\text{p}02\text{p}0$, zu denen die Auger-Elektronen-Energie von 43,5 eV gehört, zunimmt. Diese Erklärung ist insofern plausibel, weil die Sauerstoffkonzentration im Fe_3O_4 kleiner ist als im Fe_2O_3 .

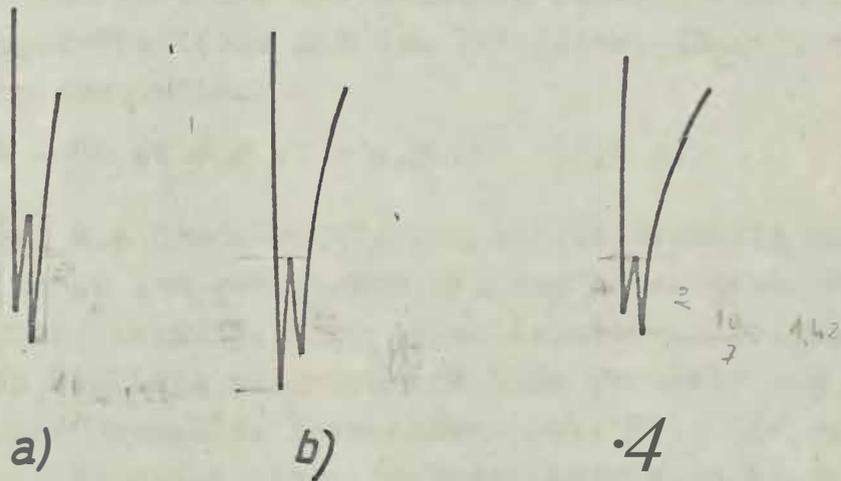


Abb. 50 Auger-Elektronen-Peaks bei 44 eV und 51 eV
a) für Fe_3O_4 ,
b) für Fe_2O_3 und
c) für $\text{Fe} + \text{O}_2$ bei 50°C

Ein zweiter experimenteller Beweis ist in Abbildung 51 enthalten. Wir haben die bei Zimmertemperatur bis zum Sättigungssignalverhältnis $(APPH(O)510/APPH(Fe)703)_{exp.} = 3,0$ oxydierte Probe schrittweise ausgeheizt. Die Ausgangsfläche ist mit Fe304 bedeckt, was sowohl aus dem Peakhöhenverhältnis des Auger-Spektrums als auch aus der mit LEED beobachteten Oxidstruktur (siehe Abschnitt 3.2.2.1.) hervorgeht. Während des Ausheizprozesses erhöht sich durch Diffusion die Eisenionenkonzentration in der Oxidschicht, d.h., es setzt ein Reduktionsvorgang ein. Die Sauerstoffkonzentration im analysierten oberflächennahen Gebiet nimmt soweit ab, daß sich im LEED-Bild noch eine zweidimensionale $(2\frac{1}{3} \times 2\frac{1}{3})\text{-}30^\circ$ -Struktur zeigt, die keine Modifikation in der Form des 47° -V-Peaks mehr bewirkt.

Die saubere Eisenoberfläche erzeugt im niederenergetischen Bereich des Auger-Elektronen-Spektrums noch einen Peak bei etwa 25 eV, der auch mit Hilfe des Termschemas in Abbildung 49a erklärt werden soll. Primär wird das 3s-Energieniveau ($E_W = 96$ eV) ionisiert, in das ein Elektron aus dem 3p-Niveau (56 eV) übergeht. Die freiwerdende Energie führt zur Emission eines Auger-Elektrons aus dem Valenzband ($E_2 = 2$ eV), dessen Energie theoretisch

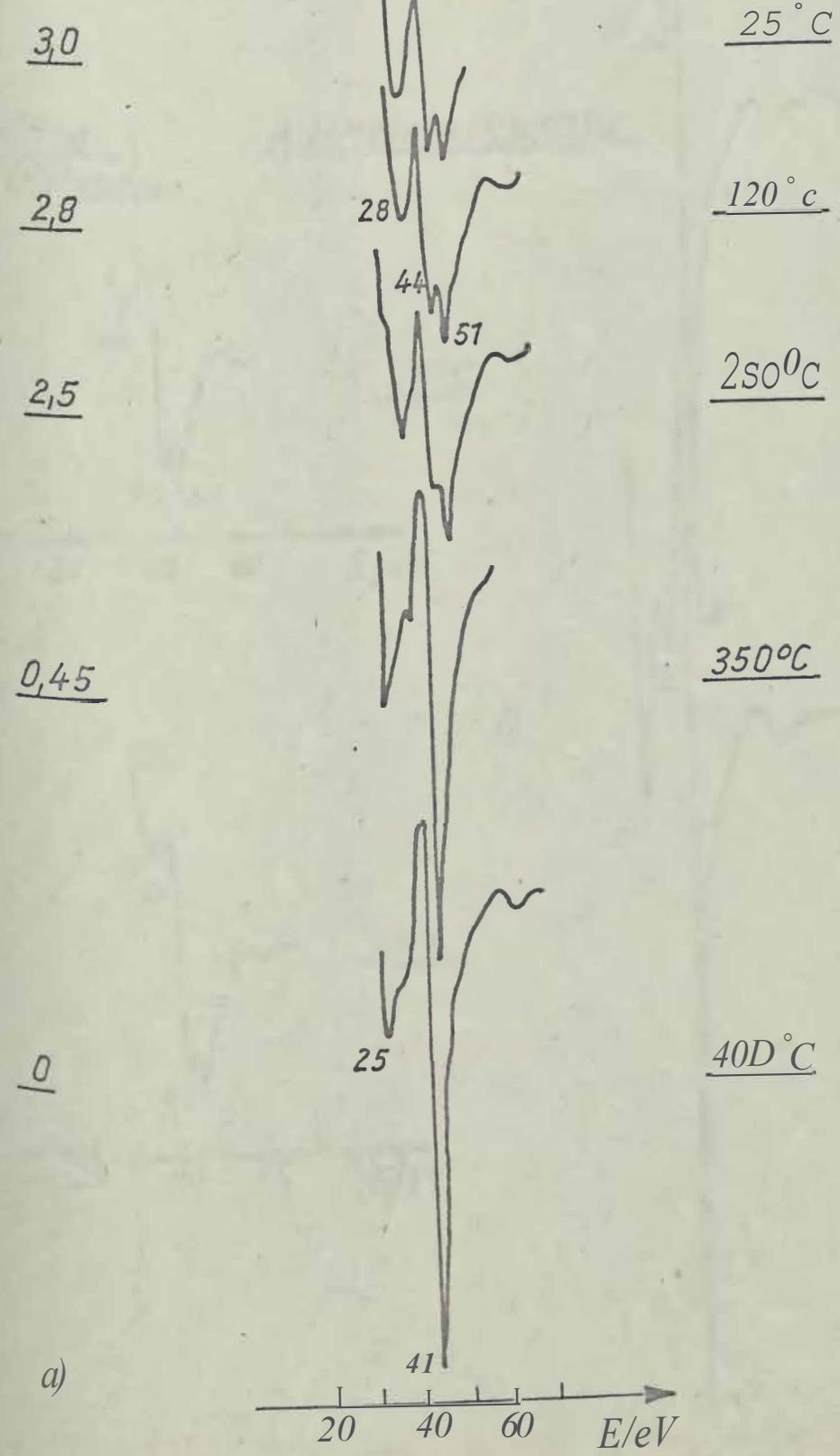
$$E_A = 96 \text{ eV} - 56 \text{ eV} - 2 \text{ eV} - 4,5 \text{ eV} = 33,5 \text{ eV}$$

betragen müßte. Die Ursachen für den verhältnismäßig großen Unterschied zwischen dem gemessenen und dem berechneten Wert ist gegenwärtig nicht bekannt. Wir wollen deshalb im folgenden von der gemessenen Peaklage ausgehen und ihre Verschiebung mit fortschreitender Oxydation betrachten (Abb. 51). Sie beträgt maximal 3 eV in Richtung größerer Energiewerte, d.h., die oxydierte Oberfläche liefert einen Peak bei 28 eV. Auch in diesem Fall kann man wieder die Vorstellung von Kreuzübergängen zwischen den Energieniveaus des Eisens und des Sauerstoffes, die infolge der chemischen Bindung verloren sind, benutzen, um die neue Peaklage zu erklären.

Es geht in [3.30] 24 eV für die 2s-Elektronen des freien Sauerstoffatoms an. Dieses Niveau finden BRYTOV und andere

$\frac{PPH(0)}{APPH(Fe),03} \cdot 5 \cdot 10^3$ exp.

Ausheiztemperatur



a)

Abb. 51 Veränderungen im Au3er-Elekttronen-Spektrum beim Ausheizen einer bei Zimmertemperatur Oxydierten Eisenprobe

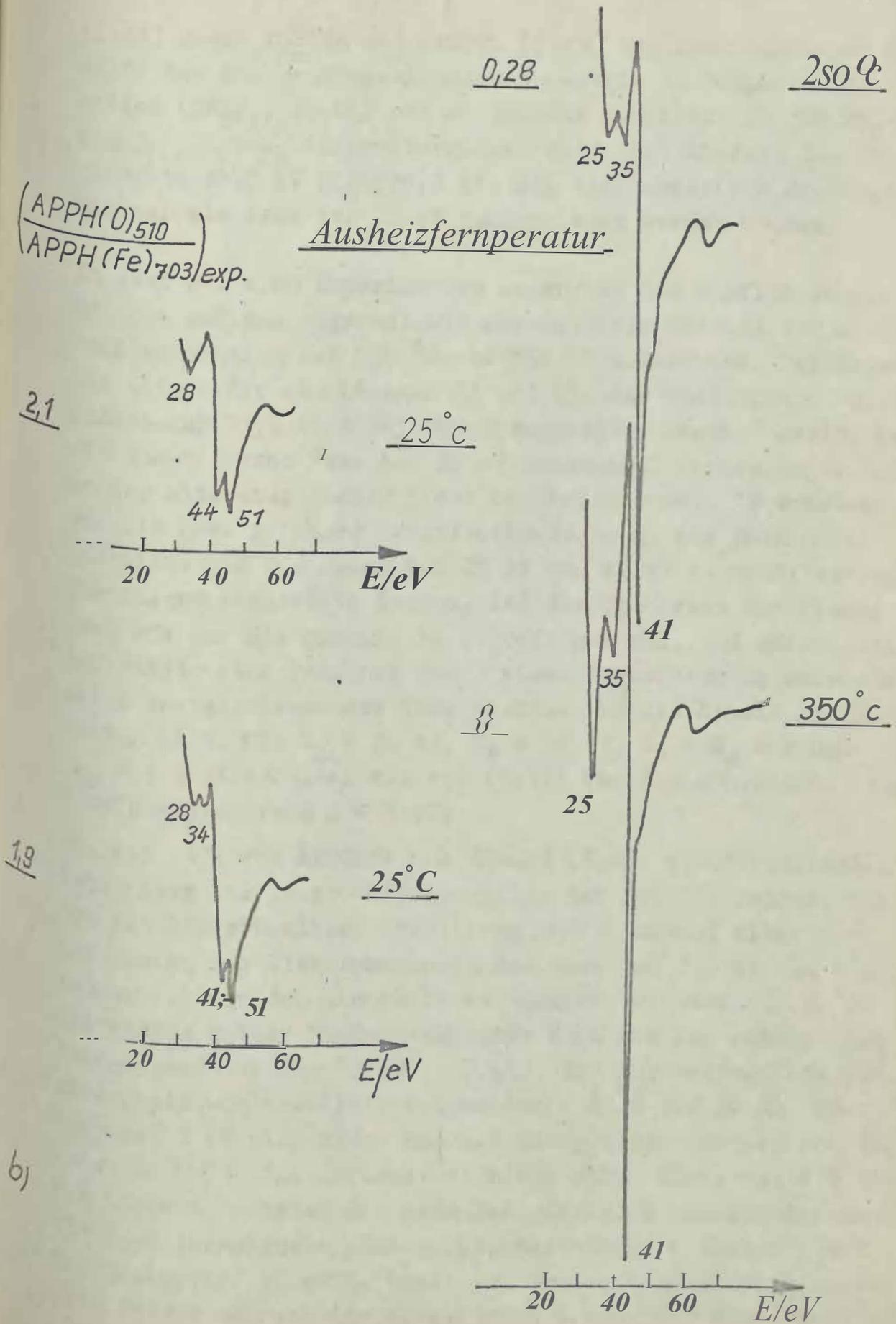


Abb. 5₁

Veränderungen im Auger-Elektronen-Spektrum beim Ausheizen einer bei Zimmertemperatur oxydierten Eisenprobe

t3.44J sowie KOSTER und r-IBHDEL [3.45] bei Untersuchungen mit Hilfe der Röntgen-Emissionsspektrometrie an kompakten Eisenoxiden (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) bei 22 eV. Die möglichen $3\text{pFe}2\text{s}02\text{p}0$ - und $3\text{pFe}2\text{s}03\text{dFe}$ -Auger-Übergänge (Abb. 49b) liefern die Energiewerte 26,5 eV bzw. 30,0 eV, die sich praktisch überlagern und nur als Peak bei 28 eV nachgewiesen werden können.

In zwei weiteren Experimenten haben wir den Einfluss chemischer Effekte auf das Auger-Elektronen-Spektrum während der Sauerstoffadsorption bei 100 °C und 350 °C untersucht. Das Ergebnis zeigen die Abbildungen 52 und 53. Der wesentliche Unterschied zur Oxydation bei Zimmertemperatur besteht darin, daß ein zusätzlicher Peak bei 36 eV beobachtet werden kann, der in der Literatur bisher nicht beschrieben ist. Er entsteht bereits nach geringer Sauerstoffbedeckung, die noch nicht ausreicht, um die Peaks bei 25 eV und 47 eV zu modifizieren. Es folgen einerseits daraus, daß das 3p-Niveau des Eisens ähnlich wie vor die Energie 56 eV besitzen muß, und andererseits, daß dieser neue Peak nur durch einen Kreuzübergang zwischen einem Energieniveau des Sauerstoffes und des Eisens zustande kommen kann. Mit $E_A = 36$ eV, $E_w = 56$ eV, $E_1 = E_2 = E$ und $W_{\text{Sp}} = 4,5$ eV erhalten wir aus (3.67) für das unbekannte Sauerstoffenergieniveau $E = 8$ eV.

Wie die 1976 von BRUCKER und RHODIN [3.42] veröffentlichten Ergebnisse zur Sauerstoffadsorption auf Fe(100) zeigen, die Sie mit UPS erhielten, existieren im Valenzband nicht nur die Maxima der Elektronenzustandsdichte bei 1,5 eV und 5 eV, sondern sie fanden ein weiteres Maximum bei etwa 10 eV. Da die ersten beiden Bindungsenergien auch mit der Methode ESCA nachgewiesen wurden. [3.40], [3.41], die nur bedingt oberflächenspezifisch ist (Informations-tiefe 20 Å bis 30 Å), die Energie 10 eV allerdings nur mit UPS gemessen werden konnte, ist die Methode, die Informationen aus einer Tiefe von 6 Å bis 8 Å liefert, scheint das neue Energieniveau charakteristisch für zweidimensionale Chemisorptionszustände zwischen Eisen und Sauerstoff zu sein. Diese Aussage wird auch durch unsere Beobachtung während der thermischen Zersetzung einer bei Zim-

$\frac{(APPH(O)_{510})}{(APPH(Fe)_{703})_{exp.}}$

0

0,4

1,0

3,2

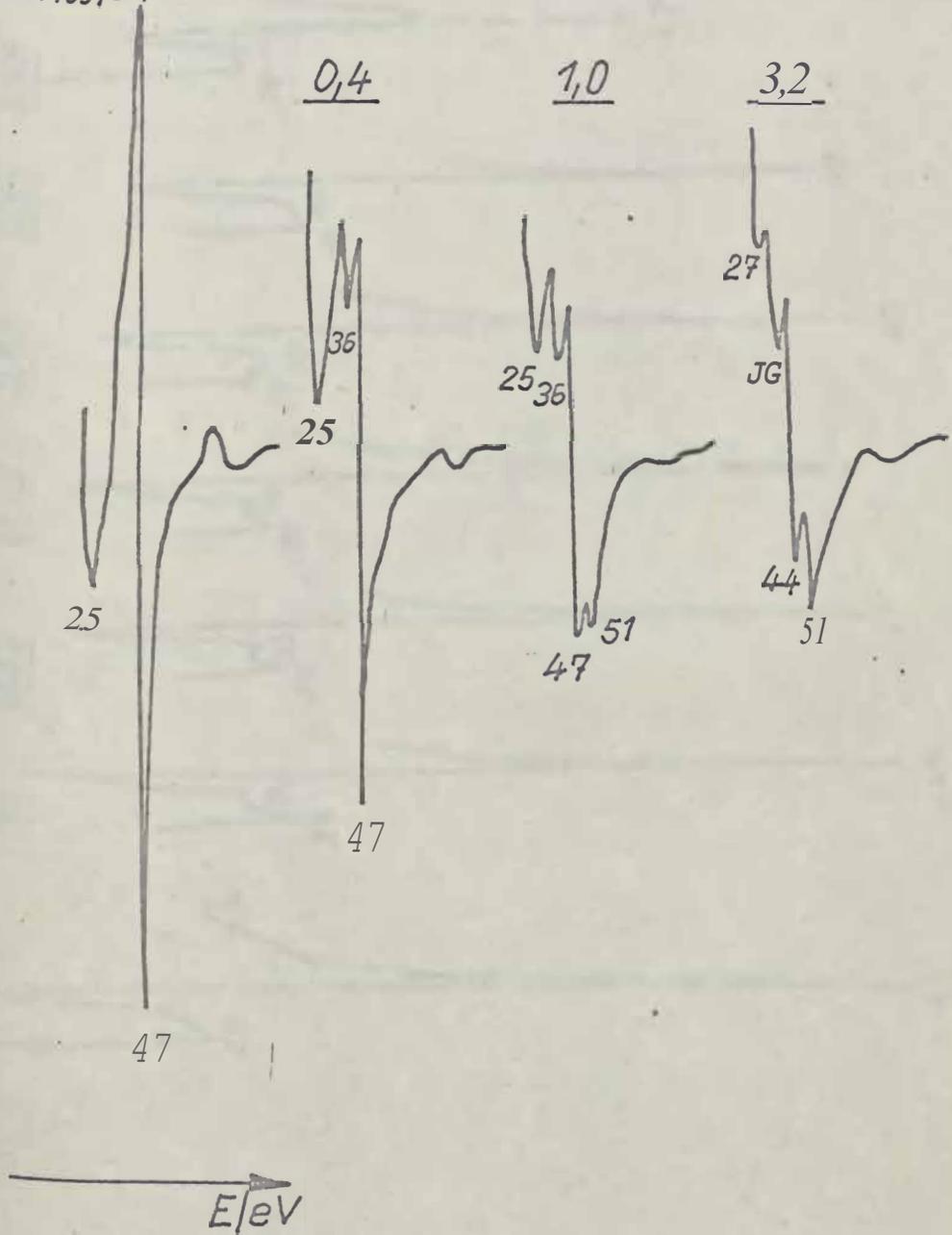


Abb. 52 Veränderungen im Auger-Elektronen-Spektrum durch Sauerstoffadsorption bei 100 °C

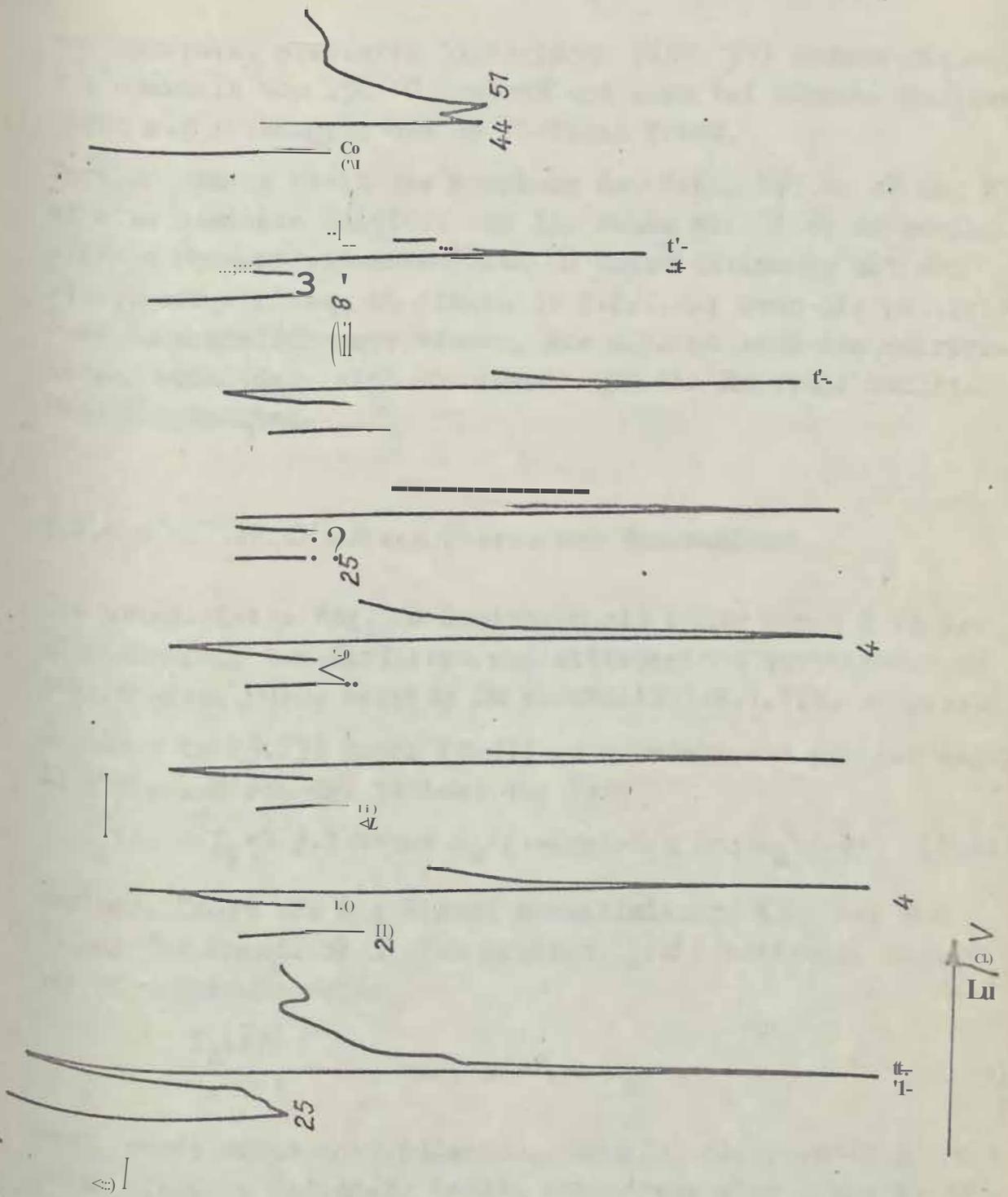


Abb. 53 Veränderungen im Auger-Elektronen-Spektrum durch Sauerstoffadsorption bei 350 °C

ertertemperatur erzeugten Oxidschicht (Abb. 51) unterstrichen, die oberhalb von 25,0 °C beginnt und erst bei höheren Temperaturen zur Ausbildung des 36 eV-Peaks führt.

Darüber hinaus steht die Kopplung der Peaks bei 44 eV und 51 eV an eine kompakte Oxidform und des Peaks bei 36 eV an zweidimensionale Chemisorptionskomplexe in Übereinstimmung mit den Strukturergebnissen im Abschnitt 3.2.2.2.; denn die zahlreichen Sauerstoffüberstrukturen, die sich während des Heizprozesses ausbilden, sind ein Beweis für die Existenz dünner Adsorptionsschichten.

3.2.1.1.2. Schichtdicken über einer Monoschicht

Der prinzipielle Weg, um Schichten mit einer Dicke x in der Gitteranordnung der mittleren Austrittstiefe r quantitativ zu analysieren, wurde bereits im Abschnitt 3.2.1.1.1. aufgezeigt. Es ist r in (3.23) durch (3.31) zu ersetzen, so daß der Augerelektronen-Strom der Schicht die Form

$$IA(x) = r \cdot G \cdot N \cdot \cos \alpha_0 \cdot (1 - \exp(-x/r \cdot \cos \alpha_0)) \cdot I_0 \quad (3.68)$$

annimmt. Indem wir das Signal normalisieren, d.h. auf das Signal der unendlich dicken Schicht $IA(r_0)$ beziehen, erhalten wir näherungsweise

$$\frac{IA(x)}{IA(r_0)} = 1 - \exp(-x/r \cdot \cos \alpha_0) \quad (3.69)$$

Dabei muß man aber acht gelassen, daß sich die Schicht x auf einem Substrat befindet, dessen Rückstrefkoeffizient R rund dessen mittlere Austrittstiefe l in der Regel andere Werte als das Schichtmaterial besitzen. Das liegt daran, weil R eine Funktion der Ordnungszahl Z ist, und l hauptsächlich durch die Valenzbandstruktur bestimmt wird, also beide Größen sowohl von der Natur der Deckschicht als auch von der des Substrates abhängen.

Es soll deshalb zunächst diskutiert werden, unter welchen Bedingungen die genaherte Formel (3.69) gliltig ist und zur Schichtdickenmessung benutzt werden kann.

TARNG und VIEHNER haben in [3.46] das normalisierte Auger-Signal $SN = IA(x)/IA(c.o)$ als Funktion der Schichtdicke x berechnet und sich dabei auf folgendes Modell gestützt. Sie nehmen an, daß

- die Elektronen beim Durchgang durch einen Festkörper exponentiell geschwächt werden,
- die Deckschicht eine einheitliche Dicke besitzt,
- der primäre Strahlstrom IP in dem dünnen Oberflächenbereich, aus dem die Auger-Elektronen stammen, konstant und
- ..die Erzeugung der Auger-Elektronen isotrop ist.

Ihre Rechnung liefert für das normalisierte Signal der Schicht

$$S:N :: (1 + \exp(-x/\lambda_{11} \cos \alpha_0)) + B_{21} (\exp(-y/\lambda_{11}) - \exp(-J_r/\lambda_{11} \cos \alpha_0)) \quad (3.70)$$

Während λ_{11} die mittlere freie Weglänge der Auger-Elektronen in der Oberflächenschicht darstellt, in der sie auch gebildet werden, kennzeichnet λ_{b11} eine entsprechende Größe für in der Schicht rückgestreute Primärelektronen. Es ist offensichtlich, daß λ_{11} mit unserem λ_{lib} übereinstimmt.

B_{21} wird "differentieller Rückstrefaktor" genannt. Er beschreibt den Unterschied zwischen den Rückstrefaktoren der Schicht und des Substrates.

Am extremen Beispiel einer Molybdanschicht ($Z = 42$) auf Wolfram ($Z = 74$) fanden TARNG und WEHNER, daß rückgestreute Elektronen vor allem Auger-Elektronen auslösen, deren kinetische Energie $E_{WXY} = E_P/5$ ist, wohingegen solche mit $E_{WY} = E_n/2$ beinahe ausschließlich von primären Elektronen erzeugt werden. Dieses Verhalten wird an Hand der Energieabhängigkeit des Ionisationswirkungsquerschnittes (Abb. 38) verständlich. Die erste Bedingung ist gleichbedeutend mit

Wir befinden uns jenseits des Maximums der Funktion (U) in einem Gebiet, in dem sich nur wenig ändert. Die

Energie der Primärelektronen E_p ist im Vergleich zur Bindungsenergie E_W so groß, daß selbst rückgestreute Elektronen, die einen Energieverlust von E_W erlitten haben, noch weitere Atome ionisieren können. Anders sieht es aus, wenn $U \approx 2$ wird. Der Wirkungsquerschnitt fällt hier steil vom Maximalwert auf den Wert Null ab, weshalb gestreute Elektronen nicht mehr in der Lage sind, das Auger-Signal zu erhöhen.

Daraus geht hervor, daß der in 3.2.1.1.1. begründete Wunsch $U \approx 4$ von vornherein nicht erlaubt, die Rückstreuungseffekte zu vernachlässigen; denn wir liegen mit dem 0-510 eV-Auger-Signal und einer Primärenergie $E_p = 2,5$ keV bereits bei $U \approx 5$. Das Beispiel "Molybdän auf Wolfram" ist aber insofern extrem, weil TARNG und LEHNER

- das Mo-120 eV-Signal bei $E_p = 3$ keV gemessen haben ($U = 25$) und

~ die Rückstreuungswahrscheinlichkeit des Wolframs wegen seiner hohen Ordnungszahl groß ist und größer als die des Molybdäns.

Wir beobachten die im Wolframsubstrat rückgestreuten Elektronen nur eine maximale Zunahme des Mo-120 eV-Signals um etwa 20 % bei einer Schichtdicke von 7 Monolagen Molybdän.

Wir analysieren in diesem Abschnitt Oxidschichten auf Eisen ($Z = 26$), das eine bedeutend kleinere Rückstreuungswahrscheinlichkeit als Wolfram besitzt. Darüber hinaus, und das ist das Wesentliche, ist die Oxidschicht mehr oder weniger ein stöchiometrisches Gemisch aus Eisen- und Sauerstoffionen, so daß der Unterschied zwischen den Rückstreuungswahrscheinlichkeiten des Substrates und der Oxidschicht klein wird.

Deshalb und wegen des relativ geringen Beitrages der rückgestreuten Elektronen im Extremfall (Mo auf W), können wir B21 in (3.70) vernachlässigen und so die Formel (3.69) verwenden.

Die starke Abhängigkeit der mittleren Austrittstiefe λ von der Valenzbandstruktur [3.47], [3.48], d.h. von der kinetischen Energie $E_{k,XY}$ der emittierten Auger-Elektronen, und die

Vollständige Unabhängigkeit von der Ordnungszahl Z berechtigen uns, m im Bereich zwischen 100 eV und 2000 eV näherungsweise durch die Funktion

$$\tau = m \sqrt{E_{wx}} \quad [3.24] \quad (3.71)$$

zu beschreiben. Auf diese Weise gelingt es, aus dem Wert zur Energie $E_L = 703$ eV

$$\tau_{703} = 10 \text{ R}''$$

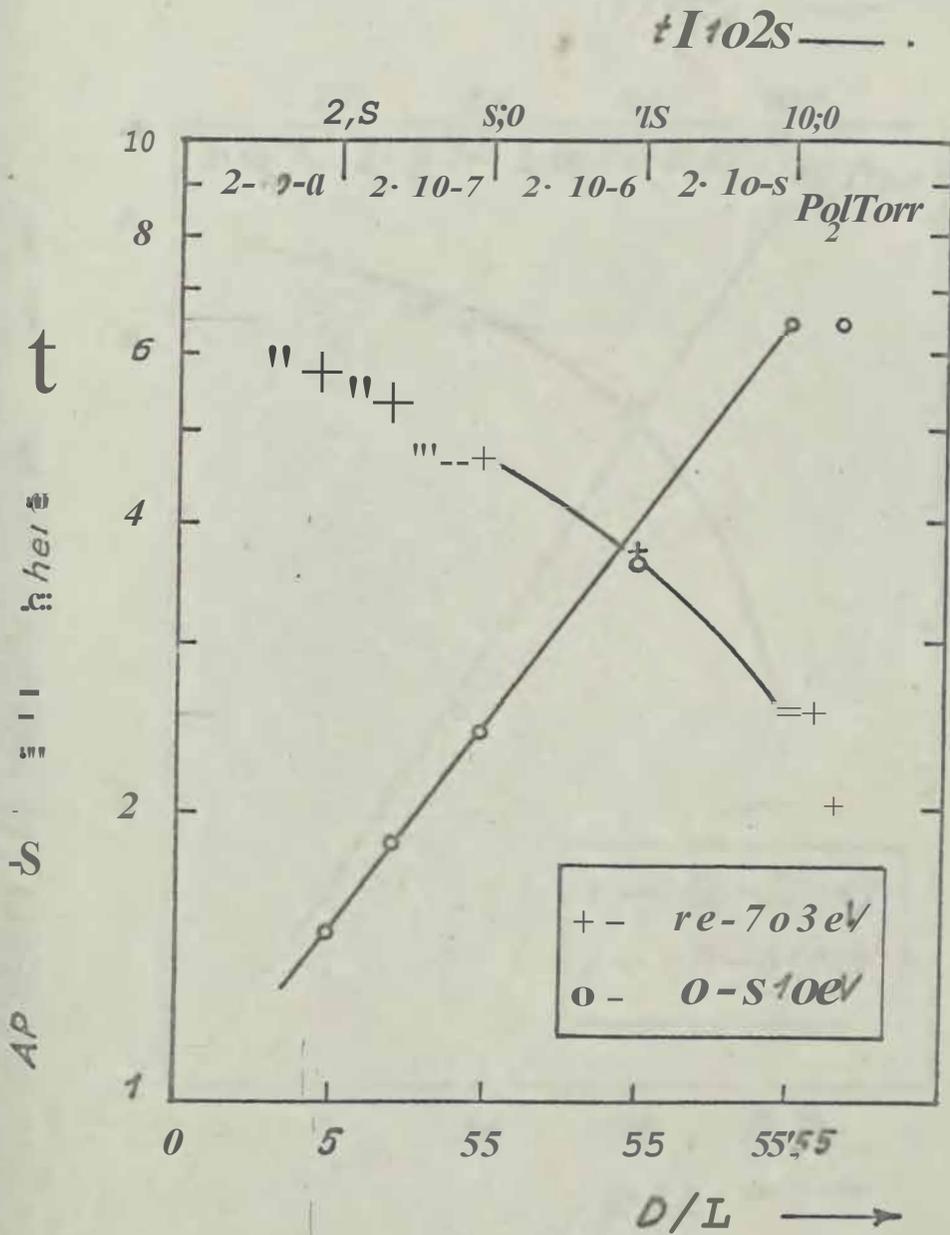
den wir im Abschnitt 3.2.1.1. am Eisensubstrat bestimmt haben, die mittlere Austrittstiefe zur Energie $E_{KL} = 510$ eV für Auger-Elektronen des Sauerstoffs zu berechnen. Wir erhalten

$$\tau_{510} = 10 \sqrt{13} = 3,5 \text{ R}''$$

Und sind jetzt imstande, aus dem gemessenen Signalverhältnis $I(x)/I(\infty)$ die Schichtdicke x zu ermitteln; denn aus (3.69) folgt durch Logarithmieren unmittelbar

$$x = -\tau_{510} \cos \alpha_0 \ln \left(1 - \frac{I_A^O(x)}{I_A^O(\infty)} \right) \quad (3.72)$$

Die Abbildungen 54a bis c zeigen für die Temperaturen 300 K, 375 K und 623 K, wie sich die Auger-Peaks des Sauerstoffs bei 510 eV und des Eisens bei 703 eV in Abhängigkeit von der Sauerstoffexposition ändern. Auf der Ordinatennachse sind die Höhen von Peak zu Peak (APPH) in willkürlichen Einheiten abgetragen. Den Dosisangaben entlang der Abszisse wurden die Dicken zugeordnet, bei denen die Exposition erfolgte. Obwohl wir für die weitere Auswertung nach (3.72) nur die Zunahme des Sauerstoffsignals mit wachsender Dosis benötigen, wäre es auch möglich gewesen, aus der Abnahme des Eisensignals die Dicke der Oberflächenschicht zu bestimmen; man hätte lediglich die Formel (3.69) entsprechende Beziehung für die Dämpfung des Substratsignals beim Passieren einer Deckschicht



a)

Abb. 54

APPH filr 0-510 eV- und Fe-703 eV-Auger-Elektronen in willkürlichen Einheiten als Funktion der Sauerstoffexposition D
 a) $T_1 = 300 \text{ K}$

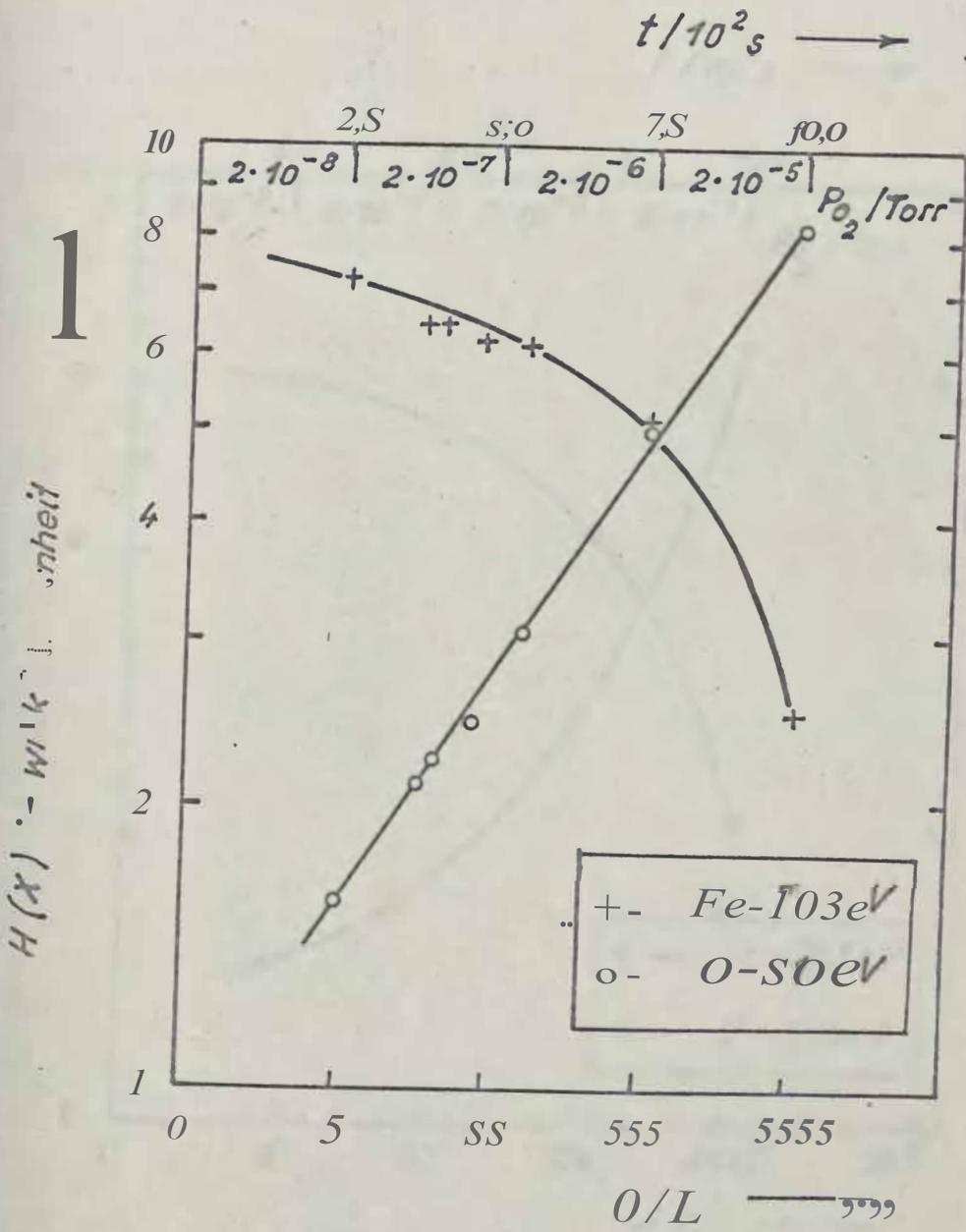


Abb. 54b T2 = 373 K

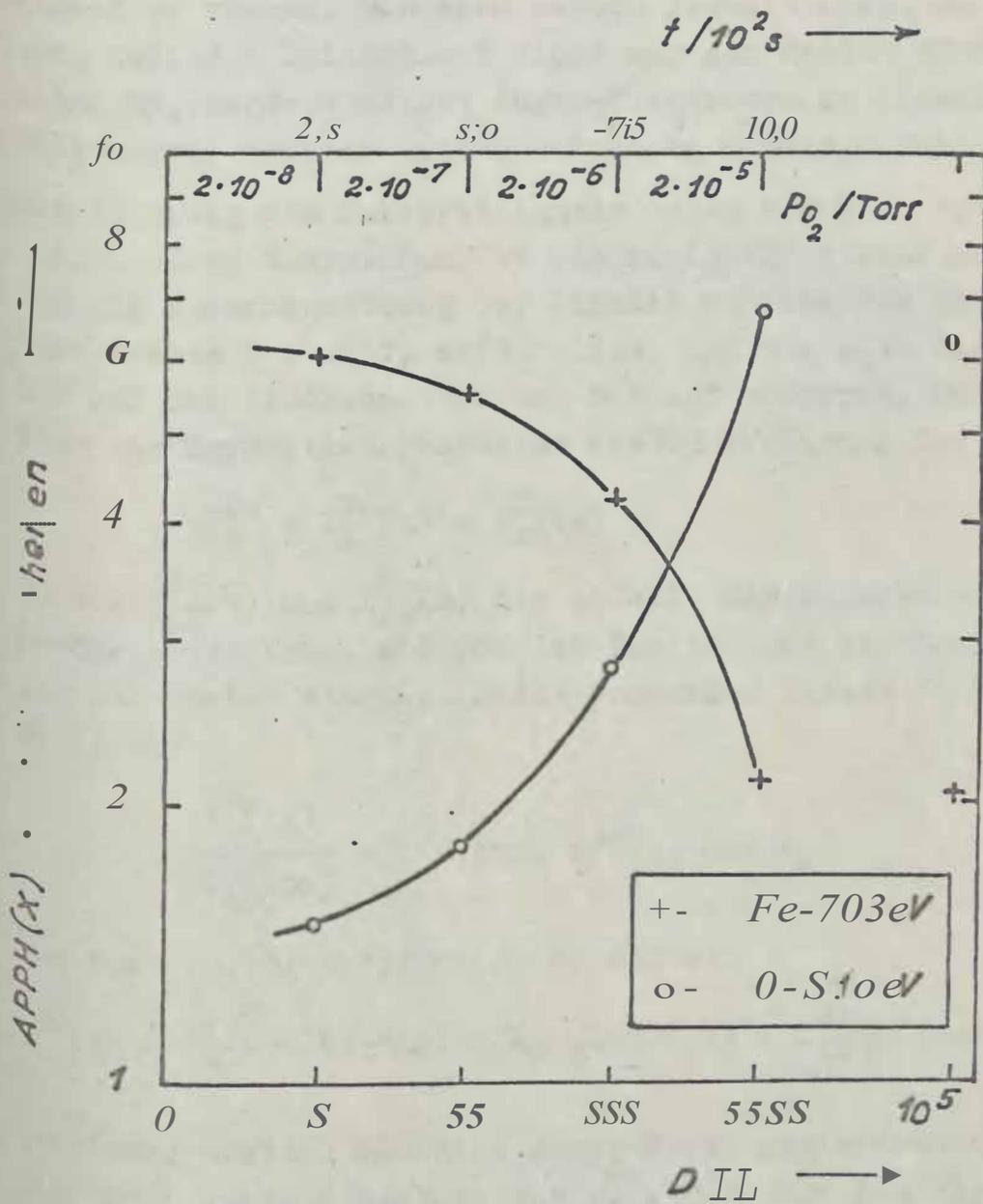


Abb. 54c $T_3 = 623 \text{ K}$

$$\frac{I_{Fe}}{I_{AS}} = \exp(-x/\tau_{703} \cos \alpha_0) \quad (3.73)$$

Verwenden müssen. Wir sind jedoch deshalb nicht so vorgegangen, weil die Oxidschicht nicht nur den Fe-703 eV-Peak schwächt, sondern selbst Auger-Elektronen zu diesem Signal beisteuert, wodurch eine zusätzliche Schwierigkeit entsteht.

Die Änderung des Substratsignals haben wir aber trotzdem genutzt, um zu überprüfen, ob die in (3.72) steckende Annahme, daß die Zusammensetzung der Schicht während des Dickenwachstums konstant bleibt, erfüllt ist, und wie sich die Temperatur auf die Stochiometrie der Schicht auswirkt. Das als Funktion der Exposition gemessene Fe-703 eV-Signal ist die Summe

$$I_A^{Fe} = I_{AL}^{Fe}(x) + I_{AS}^{Fe}(x) \quad (3.74)$$

in der $I(x)$ und $r(x)$ die Anteile der Auger-Elektronen-Strome bezeichnen, die von den Eisenatomen der Schicht bzw. des Substrates stammen. Beide Summanden lassen sich analog zu (3.69)

$$\frac{I_{AL}^{Fe}(x)}{I_{AL}^{Fe}(\infty)} = 1 - \exp(-x/\tau_{703} \cos \alpha_0) \quad (3.75)$$

Und nach (3.73) ausdrücken, so daß wir

$$r_A^{Fe}(x) = I_{AL}^{Fe}(\infty) (1 - \exp(-x/\tau_{703} \cos \alpha_0)) + I_{AS}^{Fe} \exp(-x/\tau_{703} \cos \alpha_0) \quad (3.76)$$

halten. Bezieht man alle Auger-Elektronen-Strome auf den kleinsten gemessenen Wert von r_{Fe} , d.h. auf das Signal $I(\infty)$ des "kompakten" Oxides, zu dem die Substratatome nicht mehr beitragen, folgt nach einfacher Umformung

$$\frac{I_{AS}^{Fe}}{I_{AL}^{Fe}(\infty)} = \frac{N_{Fe}^S}{N_{Fe}^L} \equiv \left(\frac{I_A^{Fe}(x)}{I_{AL}^{Fe}(\infty)} - 1 \right) \exp(x/\tau_{703} \cos \alpha_0) + 1 \quad (3.77)$$

Das Verhältnis $r_A^{Fe}(x)/I_{AL}^{Fe}(\infty)$ spiegelt dann unter der bereits diskutierten Annahme annäherlicher Rückstrefkoeffizienten und Aus-

trittstiefen filr das Substrat und filr die Schicht den Konzentrationunterschied zwischen den Eisenatomen pro Volumen e im Substrat und e in der "kompakten" Schicht v :ider. Falls die Oxidschicht unabhängig von der Dicke x die gleiche Zusammensetzung wie das "kompakte" Oxid besitzen sollte, müßte die Identität in (3.77) mit den x -Werten nach (3.72) und den dazugehörigen Auger-Signalen $I_f^6(x)$ erfüllt werden. In der Abbildung 55 ist die Änderung der Schichtdicke, wie man

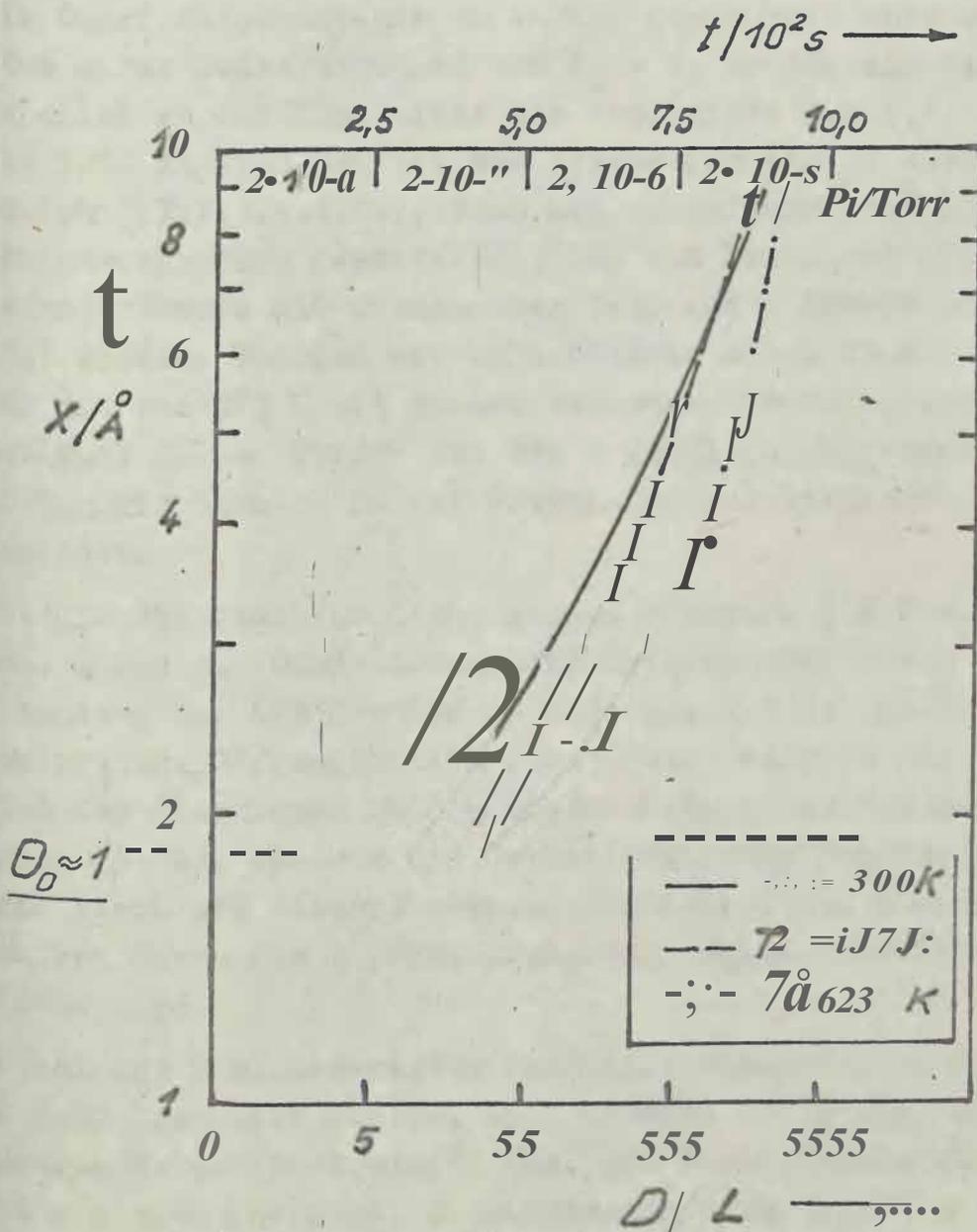


Abb. 55 Oxidschichtdicke x als Funktion der Sauerstoffexposition D

sie mit Hilfe der Formel (3.72) aus MeBergebnissen in den Abbildungen 54a bis c berechnen kann, als Funktion der Sauerstoffexposition für die drei Temperaturen dargestellt. Als repräsentativ für $I(\infty)$ wurde das größte Signal des Sauerstoffes (Sättigungssignal) angesehen; das selbst bis 600 K nicht von der Temperatur abhängt. Die Temperaturunabhängigkeit ist ein wichtiger Hinweis dafür, daß sich im Bereich zwischen Zimmertemperatur und 623 K nur eine Oxidform ausbildet.

Die Oberflächenzustände am Anfang der Kurven entsprechen etwa einem Bedeckungsgrad von $\theta_0 = 1$, so daß ein direkter Anschluß an die Ergebnisse des Abschnitts 3.2.1.1.1. gegeben ist. Ähnlich wie bei der Adsorption bis zu einer Monoschicht (3.2.1.1.1.), kann man im Anfangsbereich des Schichtwachstums feststellen, daß zum Erreichen einer bestimmten Dicke mit zunehmender Temperatur höhere Dosen benötigt werden. Während die Schichtdicke x bei Zimmertemperatur und bei 373 K mit nahezu gleicher Geschwindigkeit wächst, verläuft dieser Prozeß bei 623 K deutlich langsamer. Darauf hatten wir bereits in der Diskussion zur Abbildung 43 hingewiesen.

Ist die Oberflächenschicht jedoch ungefähr 5 Å dick geworden, nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit bei 373 K und insbesondere bei 623 K stark zu und wird größer als bei Zimmertemperatur. Offensichtlich kommt jetzt starker die Diffusion der Eisenionen in die adsorbierte Sauerstoffschicht ins Spiel [3.25], wodurch die Oxydationsgeschwindigkeit nicht mehr durch die Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, sondern durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Eisens bestimmt wird.

Obwohl das Schichtwachstum nach (3.72) theoretisch bis $x \rightarrow \infty$ zu verfolgen sein sollte, sind bereits wenig über $x = 7$: die Änderungen des Sauerstoff- bzw. des Eisensignals so gering, daß sie nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnten. Aus diesem Grunde haben wir in der Abbildung 55 das Schichtwachstum mit der Dosis nur bis zu dieser Dicke dargestellt.

Eine Aussage über die Oxidationsgeschwindigkeit jenseits von $x = \infty$ kann man machen, wenn man in Abhängigkeit von der Temperatur die Expositionen miteinander vergleicht, die notwendig sind, um den "Sättigungszustand" zu erreichen. Er ist dadurch charakterisiert, daß sich bei weiterer Sauerstoffexposition weder das 0-510 eV-Auger-Signal vergrößert noch das Fe-703 eV-Signal verringert, folglich das Verhältnis $r_{Fe}/r_{O} = r_{Fe}(x)/r_{O}(x)$ konstant bleibt. Natürlich können erst recht diese Dosiswerte, die gerade zu einem Sättigungszustand führen, wegen der geringen Signaländerungen nicht genau bestimmt werden, doch sind die Unterschiede von Temperatur zu Temperatur ausreichend groß. So gelingt es bei 623 K, den Sättigungszustand nach einer Dosis von etwa $5 \cdot 10^3$ L zu erzeugen, wohingegen bei Zimmertemperatur etwa 10^4 L notwendig sind. Diese Beobachtung, daß derselbe Oxidationszustand der Oberfläche mit wachsender Proben-temperatur bereits nach geringeren Sauerstoffexpositionen erreicht wird, ist nur verständlich, wenn vor die Oxidation im Bereich dieser Schichtdicke (schätzungsweise 20 Å bis 30 Å) als aktivierten Prozeß betrachten.

Die Abbildung 56 veranschaulicht, inwieweit die als Funktion der Dosis gemessenen Sauerstoff- und Eisensignale (siehe Abbildungen 54a bis c) die Beziehung (3.77) erfüllen. Auf der Ordinatenachse wurde der rechte Teil von (3.77) und auf der Abszisse die Schichtdicke x abgetragen. Alle Meßpunkte befinden sich in direkter Nachbarschaft des Konzentrationsverhältnisses $r_{Fe}/r_{O} = 3$, das ausdrückt, daß der Fe-703 eV-Auger-Elektronen-Peak der sauberen Eisenprobe dreimal so hoch ist wie der entsprechende des Sättigungszustandes $r_{Fe}/r_{O}(\infty)$.

Den Sättigungszustand hatten wir bereits gekennzeichnet. Er ist erreicht, wenn sich die Auger-Signale für Sauerstoff und Eisen mit der Sauerstoffexposition nicht mehr ändern, sich als die Oxidschicht für die Auger-Elektronen-Spektrometrie unendlich dick darstellt. Das ist der Fall, sobald $\frac{APPH(0)510}{APPH(Fe)703} = 3,2$ geworden ist. Mit

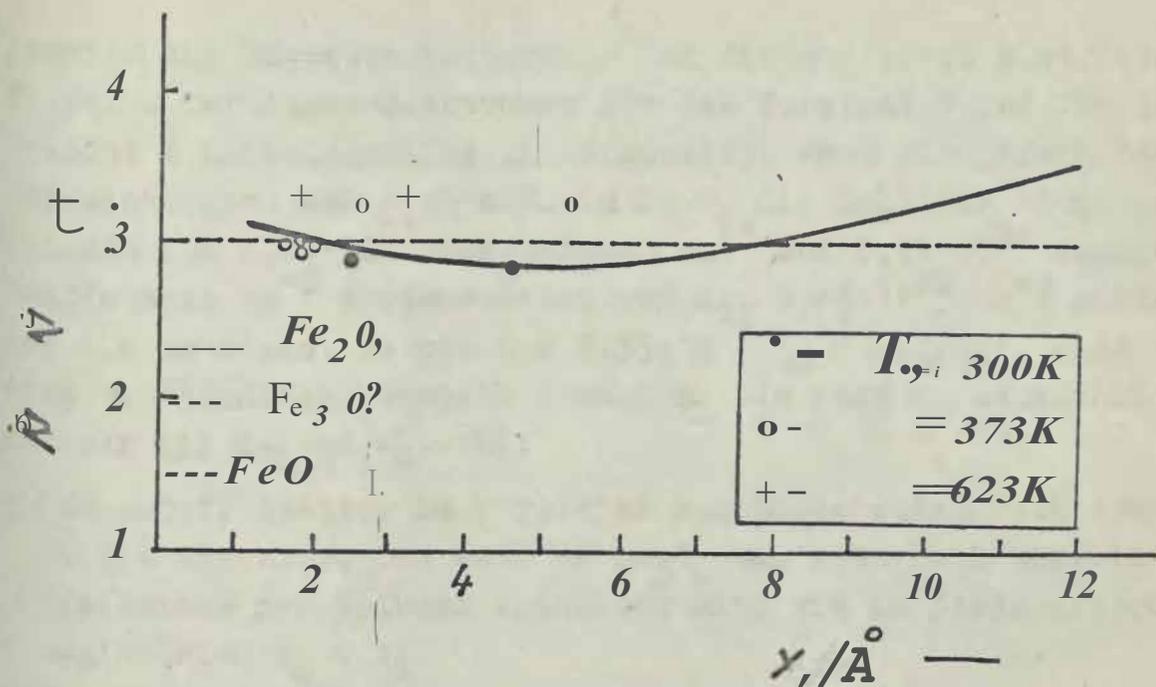


Abb. 56 $(\frac{r(x)}{r(0)} - 1) e^{-x/\lambda} \cos \alpha_0 + 1$ als Maß für die Zusammensetzung der Oxidschicht in Abhängigkeit von der Dicke x

diesem Peakhöhenverhältnis liegen wir nach Abbildung 39 zwischen Fe_3O_4 (3,0) und Fe_2O_3 (3,5).

Aur Grund u ;erer-Meßgenauigkeit ist es aber nicht möglich zu entscheiden; ob, es sich um das eine oder um das andere Oxid handelt oder ob eventuell die Oberflächenschicht sogar aus beiden Oxiden besteht. Das experimentelle Konzentrationsverhältnis $e/e = 3$ kann demnach sowohl das Fe_3O_4 als auch das Fe_2O_3 widerspiegeln, aber auf gar keinen Fall FeO .

Um Vergleich haben wir noch die theoretischen Konzentrationsverhältnisse eingetragen. Es fällt auf, daß alle theoretischen Werte unter dem experimentellen für den Sättigungszustand liegen. Diese Tatsache läßt sich erklären, wenn wir noch einmal die Auger-Elektronen-Emission des Eisensubstrates und der dicken Oxidschicht betrachten. Bisher haben wir in der korrekten Gleichung

$$\frac{I_{AS}^{Fe}}{I_{AL}^{Fe}(\infty)} = \frac{N_{Fe}^S}{N_{Fe}^L} \frac{r_S}{r_L} \frac{\tau_S}{\tau_L} \quad (3.78)$$

jeweils die Rückstreudefaktoren rund die mittleren Austrittstiefen t der Auger-Elektronen für das Substrat und für die Schicht L näherungsweise gleichgesetzt. Wenn wir jedoch berücksichtigen, daß sich z.B. im Fe_3O_4 die Zahl der Atome pro Volumen aus $4,06 \cdot 10^{22}$ Eisenatomen cm^{-3} und $5,42 \cdot 10^{22}$ Sauerstoffatomen cm^{-3} zusammensetzt und mit $9,48 \cdot 10^{22}$ cm^{-3} größer ist als im Eisen, wo sie nur $8,55 \cdot 10^{22}$ cm^{-3} beträgt, dann wird verständlich, weshalb sowohl r_L als auch z_L tatsächlich kleiner als r_s und z_s sind;

- Sauerstoff besitzt im Vergleich zum Eisen einen kleineren Rückstreudefaktor, und weil im Fe_3O_4 nur etwa halb so viele Eisenatome pro Volumen enthalten sind wie im Eisensubstrat, ergibt sich $r_L < r_s$.
- Die mittlere freie Weglänge der Elektronen sinkt mit wachsender Dichte der insgesamt streuenden Teilchen, also ist $\tau_L < \tau_s$.

Die Abbildung 56 enthält weiterhin noch eine Kurve, die auszuwerten soll, welchen Schichtdickenbereich wir mit guter Genauigkeit bestimmen konnten. Sie kommt dadurch zustande, daß wir für das Beispiel der Oxydation bei Zimmertemperatur den echten Teil der Beziehung (3.77) mit den Kurven $\text{APPH}(\text{Fe}) = f(D)$ in Abbildung 54a und $x = f(D)$ in Abbildung 55 berechnet haben. Es ergeben sich deutliche Abweichungen von $\rho_e = 3$, wenn wir die mittlere Austrittstiefe der Auger-Elektronen überschreiten. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam auch LARGONINSKI [3.49], der verschiedene dicke Oxidschichten auf Germanium mittels AES untersuchte. Mit dieser Feststellung wollen wir aber nicht sagen, daß $\rho_e = 3$ eine prinzipielle Meßgrenze darstellt, sondern daß auf Grund der bei uns vorhandenen Genauigkeit Messungen an dickeren Schichten fehlerhaft sein können.

3.2.1.2. LEED-Intensitätsmessungen

In diesem Abschnitt werden Veränderungen betrachtet, die das Intensitätsspektrum des 00-Reflexes mit der Sauerstoffexposition erfährt. Dabei steht weniger die sonst übliche Frage im Mittelpunkt, wie sich die Intensität dieses ausgewählten Beugungsreflexes als Funktion der Primärelektronenenergie ändert. Es sind vielmehr die folgenden Probleme zu lösen:

- Wie hängt die Höhe eines bestimmten Maximums im Intensitätsspektrum von der Menge der adsorbierten Teilchen ab?
- Gelingt es mit Hilfe solcher Messungen, quantitative Informationen über die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades bei Adsorptionsuntersuchungen zu erhalten?

Obwohl es zunächst den Anschein hat, daß wir damit nur Ergebnisse reproduzieren können, die wir bereits aus den AES-Experimenten kennen, muß man dieser Methode, wie später gezeigt werden wird, wegen einiger Vorteile im Vergleich zur AES doch Bedeutung beimessen.

Für unsere Untersuchungen sind die Intensitätsmessungen auch deshalb wichtig, um entscheiden zu können, inwieweit Oberflächenzustände, die nach gleicher In-situ-Präparation in zwei verschiedenen kommerziellen UHV-Apparaturen für AES und für LEED vorliegen, tatsächlich übereinstimmen.

Die Adsorption erfolgte sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 373 K, doch wurde die Intensität des 00 Reflexes als Funktion der Primärelektronenenergie stets bei Zimmertemperatur gemessen. Auf diese Weise unterscheiden sich die Spektren nicht hinsichtlich des Effektes der thermisch bedingten diffusen Streuung.

Aus der Abbildung 57 ist ersichtlich, wie sich infolge der Sauerstoffanlagerung bei Zimmertemperatur die Intensitäts-Energie-Kurven ändern. Die senkrechten Striche kennzeichnen die Orte der "primären Bragg-Peaks". Sie wurden durch Anwendung der Braggschen Theorie auf LEED aus der Reflexion der

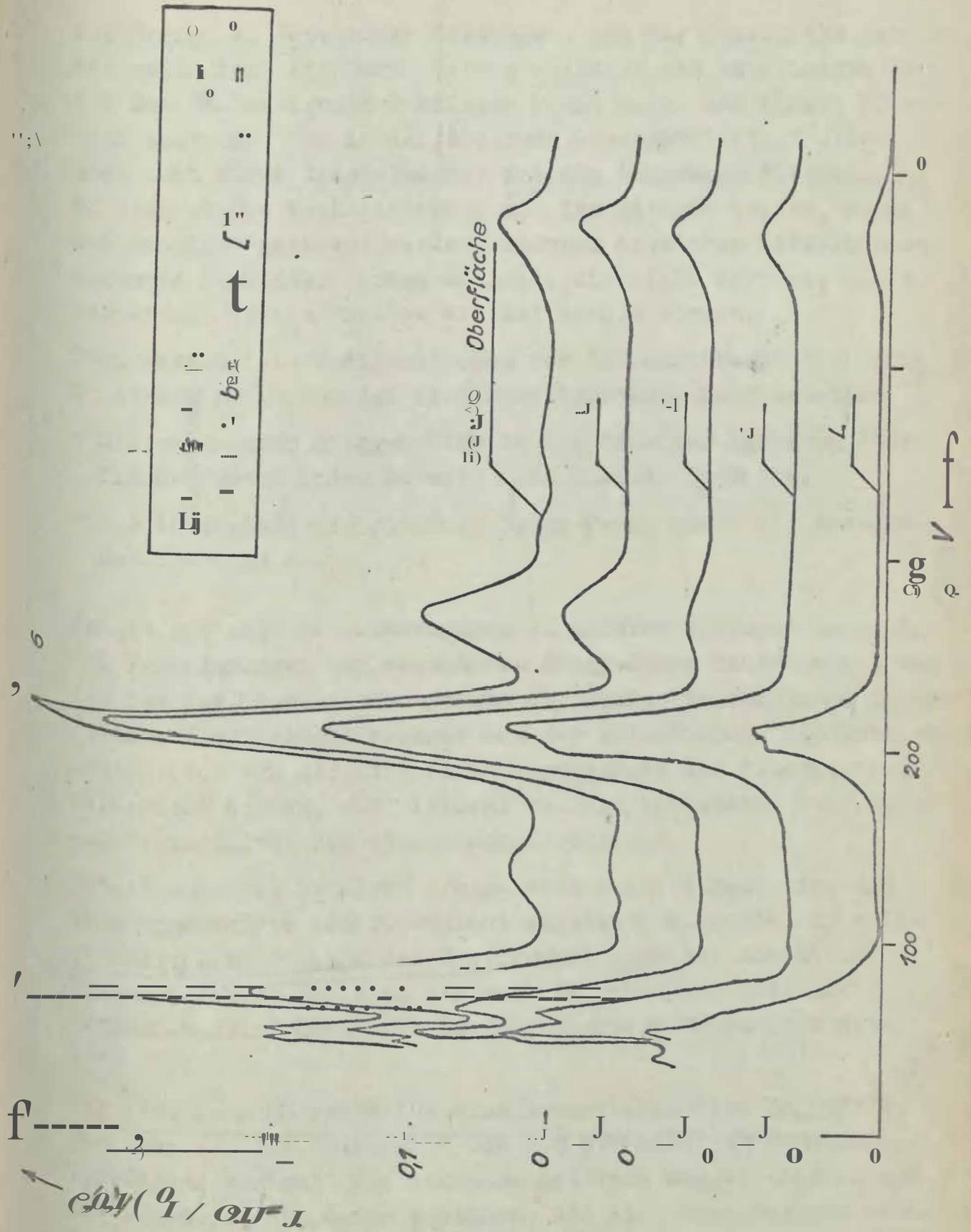


Abb. 57 Relativ Intensität des 00-Reflexes als Funktion der Primärelektronenenergie für verschiedene Sauerstoffexpositionen bei $T_1 = 300$ K.

Elektronen an Netzebenen berechnet, die zur Oberfläche parallel verlaufen. Die Verschiebung zwischen den experimentellen und den theoretischen Peaklagen kommt durch das innere Potential zustande, das in der Rechnung berücksichtigt blieb, aber auch durch die Tatsache, daß die langsamen Elektronen in eine starke Wechselwirkung mit der Materie treten, wobei Sie mehrfach gestreut werden. Dadurch entstehen weiterhin sogenannte "sekundäre Bragg-Maxima", die nicht mehr mit Hilfe der kinematischen Theorie erklärt werden können.

Zwei wesentliche Modifikationen der Intensitätsspektren sind in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung festzustellen:

- Die sekundären Bragg-Maxima im Spektrum der sauberen Oberfläche verschwinden bereits nach kleinen O_2 -Dosen.
- Die Intensität der primären Bragg-Peaks nimmt mit wachsender O_2 -Dosis ab.

Es ist aus Intensitätsmessungen an anderen Systemen bekannt, daß Veränderungen der sekundären Bragg-Peaks nahezu nicht von der Art des Adsorptivs abhängen [3.50]. Das Verschwinden dieser Peaks sollte deshalb weniger von der spezifischen Atomkonfiguration oder von der streuenden Eigenschaft des Sauerstoffes verursacht werden, als vielmehr von der teilweisen Störung der Periodizität des streuenden Potentials.

Die Abnahme der primären Bragg Peaks weist darauf hin, daß eine ungeordnete Adsorptionsschicht entsteht. Gleichzeitig sollte damit eine Zunahme der Untergrundintensität sowohl im Spektrum des 00-Reflexes als auch zwischen den Reflexen verbunden sein, doch kann nur das letztere beobachtet werden.

Die Abbildung 5B zeigt für eine Experimentierserie bei 373 K, insbesondere die Intensität des 210 eV-Peaks der sauberen Oberfläche abnimmt. Wir erkennen deutlich Modifikationen in der Peakform, die darin bestehen, daß sich zunächst mit wachsender Dosis ein "Nebenmaximum" ausbildet. Es ist sogar noch etwa 16 L dominierend, um dann bei weiterer Sauerstoffanlagerung zu verschwinden. Dieses "Nebenmaximum" konnte als

sekundäres Bragg-L'aximum angesehen werden, das durch kohärente Mehrfachstreuungsprozesse zwischen einer geordneten Struktur des Adsorbats und dem Adsorbens zustande kommt, aber auch ein geringfügig anderer Schichtabstand zwischen Adsorbat und Adsorbens im Vergleich zum Schichtabstand senkrecht zur sauberen Fe(111)-Fläche konnte die Ursache dafür sein. Da während der Exposition weder neue Beugungsreflexe (siehe 3.2.) noch andere Veränderungen im Intensitätsspektrum vorliegen, könnte es sich um eine $p(1 \times 1)-0$ -Struktur handeln. Denkbar, daß diese Struktur zu Beginn Inseln bildet, die als Kohärenzzone sind. Mit dieser Annahme ist es verständlich, weshalb die Peakintensität anfangs ohne Veränderung der Peakform vor sich geht. Bei fortschreitender Sauerstoffexposition wird dann die $p(1 \times 1)-0$ -Struktur amorph mit Sauerstoff bedeckt.

Im folgenden wollen wir die Abnahme des 210 eV-Peaks quantitativ analysieren. Wir verfolgen damit das Ziel, einerseits das aufgestellte Adsorptionsmodell zu überprüfen und andererseits eine Aussage über die Adsorptionsgeschwindigkeit abzuleiten.

Wir annehmen, daß die Chemisorptionsstruktur Inseln bildet, deren Durchmesser größer ist als der Durchmesser des Kohärenzbereiches (100 \AA), liegt inkohärente Streuung vor, ist der Ansatz

$$f = c_1 - e_0 f_s + e_0 f_m \quad (3.79)$$

Für die jeweils beobachtete relative Intensität $f = I_{\text{oo}}/I_0$ führt e_0 wieder der Sauerstoffbedeckungsgrad θ des Adsorptionszustand, und f_s und f_m sind relative Intensitäten, die zur sauberen Oberfläche bzw. zur Bedeckung mit einer monoatomaren Schicht ($\theta = 1$) gehören.

Zusätzlich soll auch der Fall betrachtet werden, daß die Adsorption völlig ungeordnet abläuft. Dann müssen wir für die gebeugte Intensität

$$f = (1 - \theta)^2 f_s \quad (3.80)$$

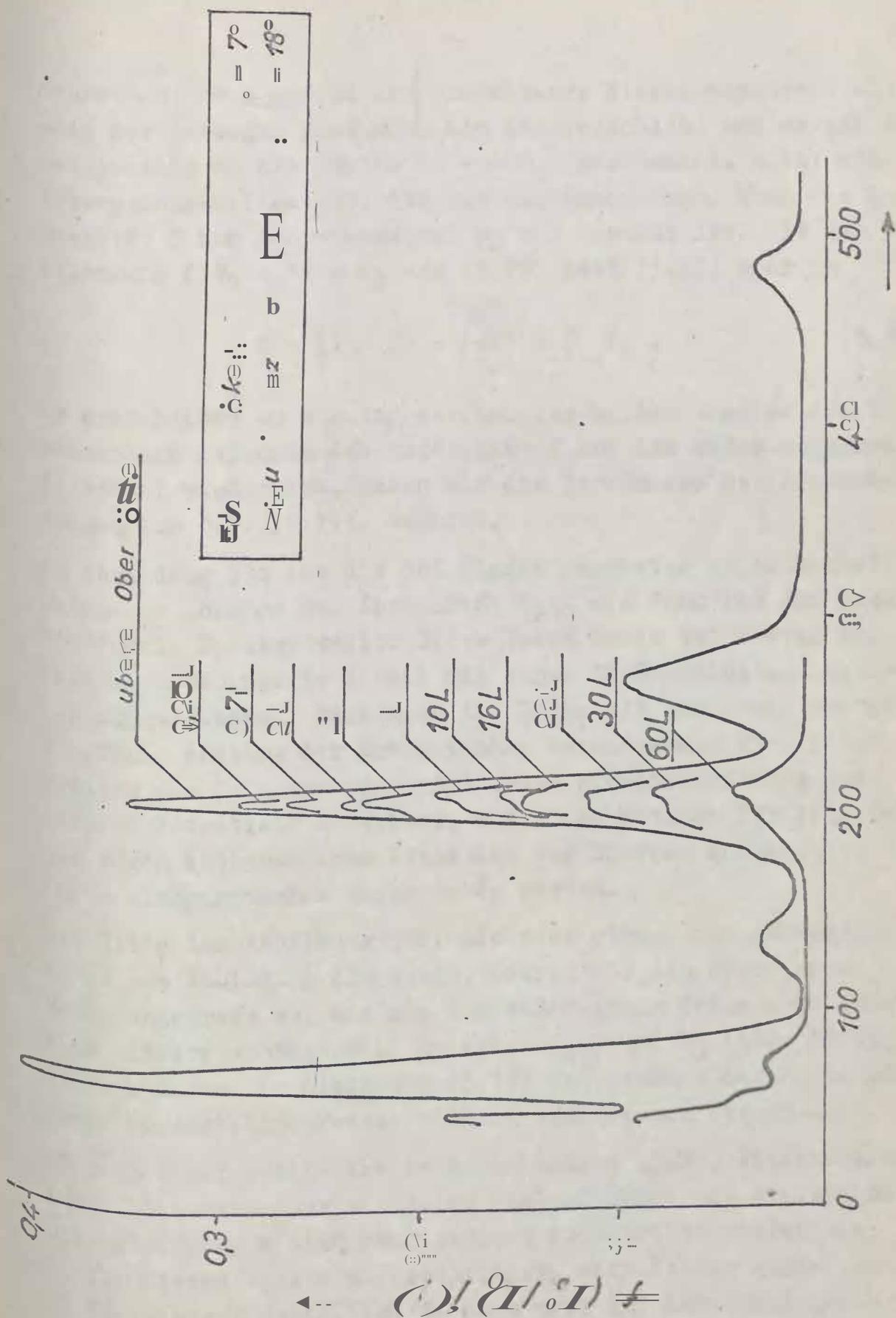


Abb. 58 Änderung des Intensitätsmaximums bei 210 eV für eine Sauerstoffklositionsreihe ($T_2 = 373$ K)

nch cibon; denn sowohl der einfallende Elektronenstrahl als auch der gebeugte passieren die Adsorptionsschicht und werden dabei jeweils um den Faktor $(1 - \alpha \epsilon_0)$ geschwächt. existiert ein Absorptionskoeffizient, den man bestimmen kann, wenn die Intensität f zum Bedeckungsgrad $\theta_0 = 1$ bekannt ist. Mit der Bezeichnung $f(\theta_0 = 1) = f_M$ aus (3.79) geht (3.80) über in

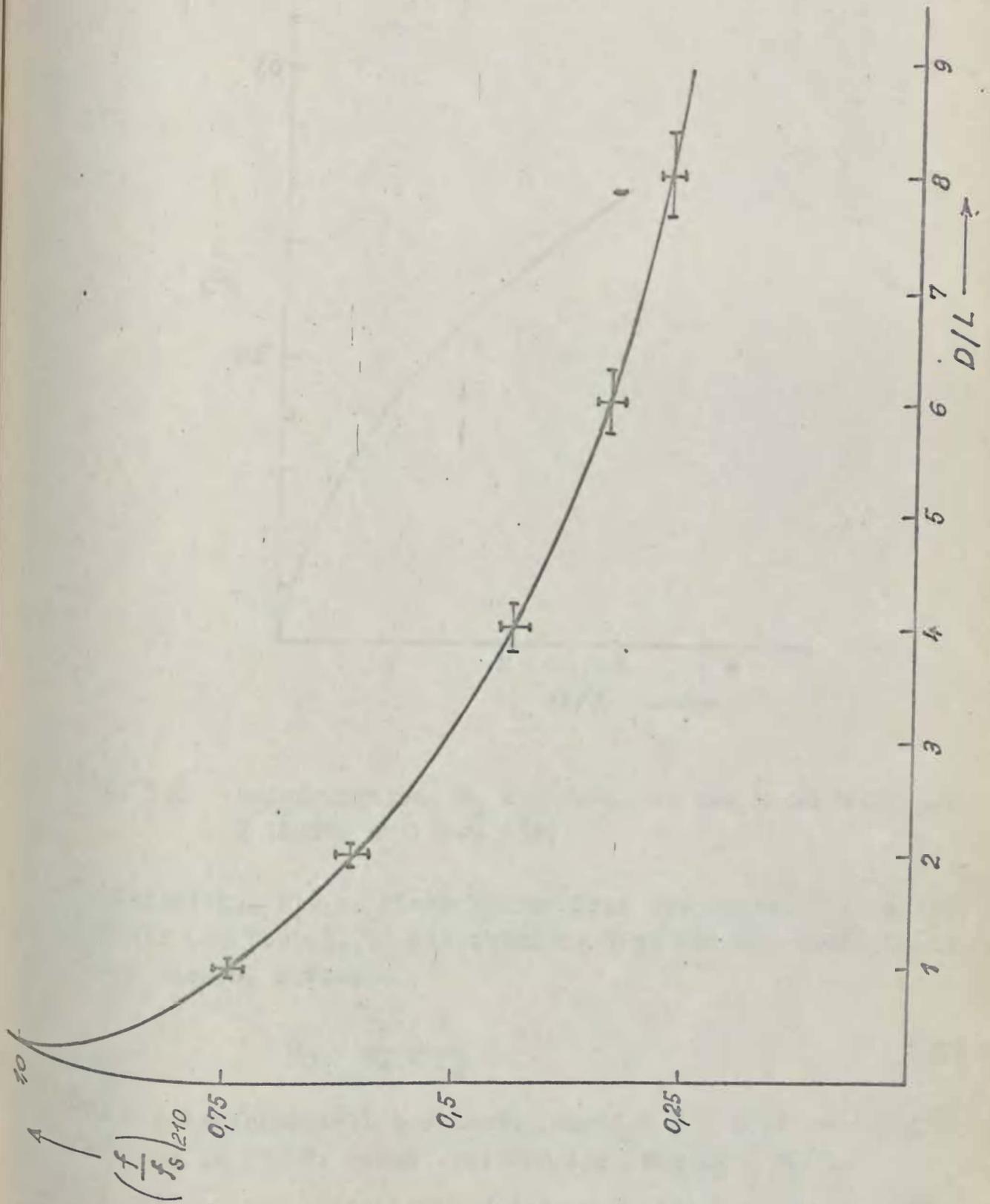
$$f = \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{V}{\lambda} \right)^2 \right] \epsilon_0 J^2 r_g \cdot \quad (3.81)$$

Um entscheiden zu können, welcher der beiden Ansätze den Zusammenhang zwischen der Intensität f und dem Bedeckungsgrad θ_0 besser wiedergibt, haben wir die Ergebnisse der AES-Messungen aus 3.2.1.1.1. benutzt.

In Abbildung 59a ist die bei Zimmertemperatur experimentell erfundene Abnahme der Intensität f_{210} als Funktion der Sauerstoffdosis D dargestellt. Diese Kurve wurde bei fester Primärelektronenenergie direkt mit einem XY-Koordinatenschreiber aufgezeichnet, weil sich die Peaks mit der Dosis nur geringfügig entlang der Energieachse verschieben (Abb. 57). Sollten die Intensitätsspektren eine größere Änderung des inneren Potentials ausweisen, müsste das Maximum für jede Dosis durch entsprechende Variation der Energie aufgesucht, die Kurve also punktweise geschrieben werden.

Mit Hilfe der Abbildung 59b, die noch einmal die gemessene Intensität f_{210} aus Abbildung 45a zeigt, ordnen wir den Dosen jene Bedeckungsgrade zu, die aus der S-Messung folgen. So entsteht eine lineare Abhängigkeit zwischen f_{210} und ϵ_0 (Abb. 59c), wie sie durch die Gleichung (3.79) und demnach durch das eingangs vorgestellte Modell richtig beschrieben werden kann.

Aber auch der zweite theoretische Ansatz (3.80) liefert eine Kurve, die den experimentellen Verlauf recht gut wiedergibt. Die Abweichungen sind zwar größer, doch rechtfertigen sie nicht, diesen Ansatz auszuschließen. Sein Vorzug gegenüber (3.79) besteht darin, dass er auch noch auf Bedeckungsgrade $\theta_0 > 1$ angewendet werden darf, d.h. auf den Übergang von der monoschicht zur dichtesten Kueelpackung. Da wir hier aber ur



bb. 5q

Ernittelun des funktionalen Zusammenhanges zwischen der Hohe äes Intensitatsmaximums bei 210 eV und dem Bedeci{un?sgrad. ($T_1 = 300$ K)
a) Relative In-censitat $(f/f_8)_{10}$ als Funktion der Sauerstoffdosis D

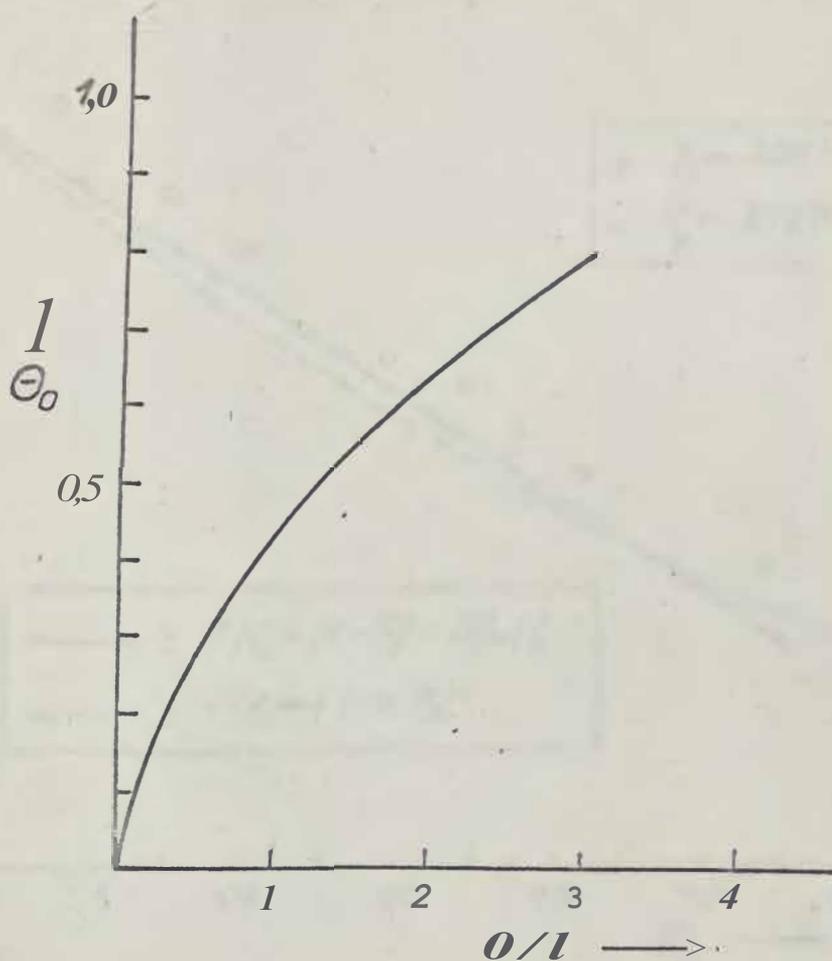


Abb. 59b Bedeckungsgrad e_0 als Funktion der Sauerstoffdosis D (Kurve aus Abb. 45a)

Schichtdicken bis zu einer Monoschicht betrachten wollen, haben wir uns für (3.79) entschieden. Wenn wir nun diese Gleichung nach e_0 auflösen

$$e_0 = \frac{f_s - f}{r_s - r_M} \quad (3.82)$$

und die experimentell bestimmte Funktion $f = f(D)$ der Abbildung 59a in (3.82) einsetzen, erhalten wir $e_0 = e_0(D)$.

Jedgewünschten quantitativen Aussagen kann man jedoch erst falls zusätzlich f_s und f_M bekannt sind. Während die Oberflächen, zu der f_s gehört, nach einer geeigneten Berechnungsprozedur vorliegen sollte, besteht die Schwierigkeit

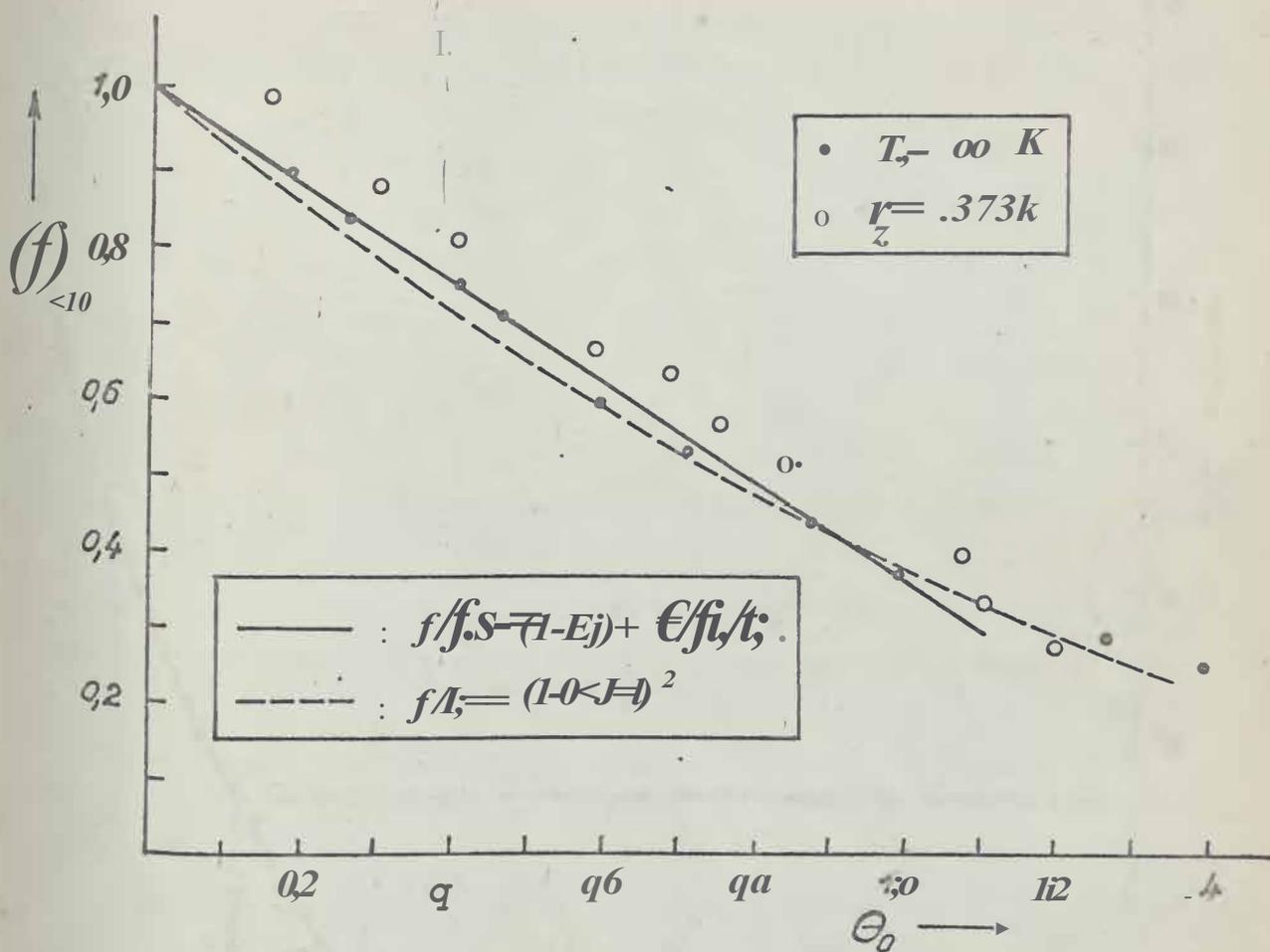


Abb. 59c Relative Intensität $(f/f_s)_{21_0}$ als Funktion des Bedeckungsgrades θ_0

o allem darin, die Intensität f_m zum Bedeckungsgrad einer Monoschicht zu finden. Es ist eine Kalibrierung notwendig, die wir folgendermaßen durchgeführt haben.

Die gemessene Intensität $\hat{f} = f(D)$ aus Abbildung 59a wurde in einer Darstellung $(1 - f/f_s)$ als Funktion von D umgezeichnet (Abb. 60). Gemäß der Beziehung (3.82) ist $(1 - f/f_s) = (1 - f_m/f_s) e_0$, so daß die Abbildung 60 bereits die Änderung des Bedeckungsgrades mit der Dosis widerspiegelt. Unbekannt ist lediglich der Faktor $(1 - f_m/f_s)$. Er läßt sich bestimmen, indem man im Nullpunkt die Tangente an die Kurve legt. Der Anstieg der Tangente kennzeichnet bis auf diesen Faktor die Wahrscheinlichkeit $s(e_0 = 0) = \langle J_A \rangle$ für Sauerstoff auf einer sauberen Fe(111)-Fläche. Nach HÖRGAN und KING [3.25],

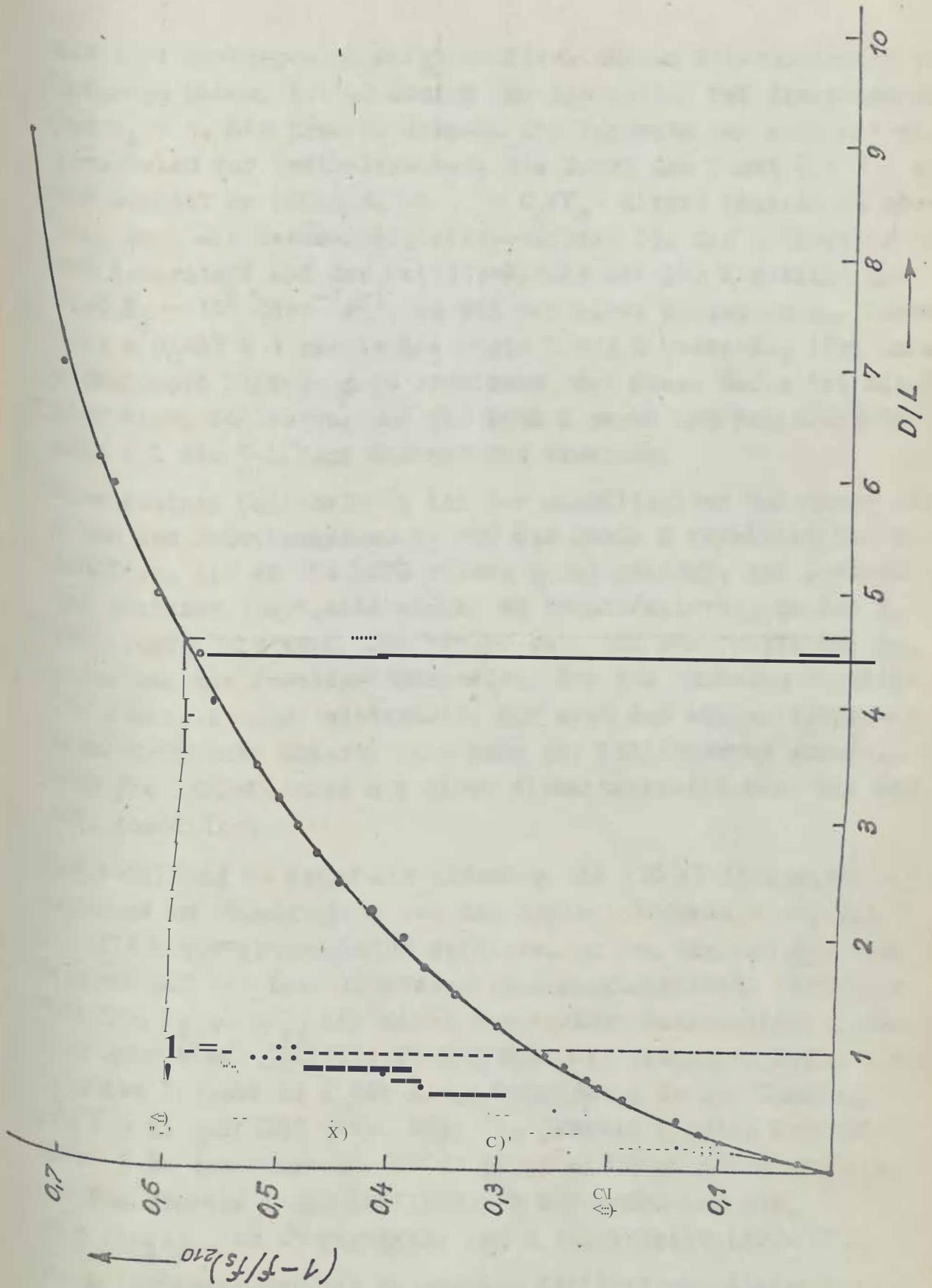


Abb. 60 Abhängigkeit des Bedeckungsgrades e_0 von der Sauerstoffdosis D bei $T_1 = 300$ K ($f_8 =$ Intensität für $e_0 = 0$; $f_M =$ Intensität für $e_0 = 1$)

die ihre Messungen an aufgedampften, dünnen Eisenschichten vorgenommen haben, ist zu Beginn der Adsorption bei Zimmertemperatur $\alpha_A = 1$. Man braucht demnach die Tangente nur noch mit einer Parallelen zur Ordinatenachse, die durch den Punkt $D = 1 \text{ L}$ geht, z Schnitt zu bringen, um $(1 - f_M/f_S)$ direkt ablesen zu können; -denn die Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption von Sauerstoff auf der Fe(111)-Fläche bei 300 K besitzt den Wert $K_A \cdot 10^6 \text{ Torr-ls-l}$, so daß bei einer Haftwahrscheinlichkeit $s(0=0) = 1$ gerade die Dosis $D = 1 \text{ L}$ notwendig ist, um eine monoatomare Bedeckung zu erreichen. Auf diese Weise ist die Kalibrierung vollzogen, und wir können gemäß der Abbildung 60 nach 4 L bis 5 L eine Monoschicht erwarten.

Eine gewisse Unsicherheit bei der quantitativen Zuordnung zwischen dem Bedeckungsgrad θ und der Dosis D verbleibt nur noch insofern, als es mit LEED allein nicht gelingt, den Zustand der sauberen Oberfläche sicher zu identifizieren, so daß f_S fehlerhaft sein kann. Den Fehler kann man zwar klein halten, indem man die In-situ-Präparation, die zur sauberen Oberfläche führt, solange wiederholt, bis sich das Intensitätsspektrum nicht mehr ändert; doch wird die Kalibrierung genauer, wenn die LEED-Methode mit einer elementspezifischen, wie der AES, kombiniert ist.

Die Abbildung 61 zeigt die Änderung des 210 eV-Intensitätsmaximums in Abhängigkeit von der Sauerstoffexposition, die bei 373 K Proben temperatur erfolgte. Um den Einfluß der Temperatur auf das Intensitätsspektrum auszuschalten, wurde die Funktion $f_{210} = f_{210}(D)$ nicht unmittelbar aufgezeichnet, sondern nach einer Sauerstoffadsorption mit bekannter Dosis die relative Intensität f bei Zimmertemperatur in der Umgebung von 210 eV gemessen (Abb. 58). Die jeweils größten Intensitäten f_{in} der Nähe von 210 eV haben wir dann für eine Reihe von Dosiswerten D der Abbildung 58 entnommen und als $(1 - f/f_S) \cdot 10$ in Abhängigkeit von D dargestellt (Abb. 61).

Die im nächsten Schritt notwendige Kalibrierung dieser Kurve ist nicht wie bisher möglich; denn die Haftwahrscheinlichkeit ändert sich möglicherweise mit der Temperatur und ist

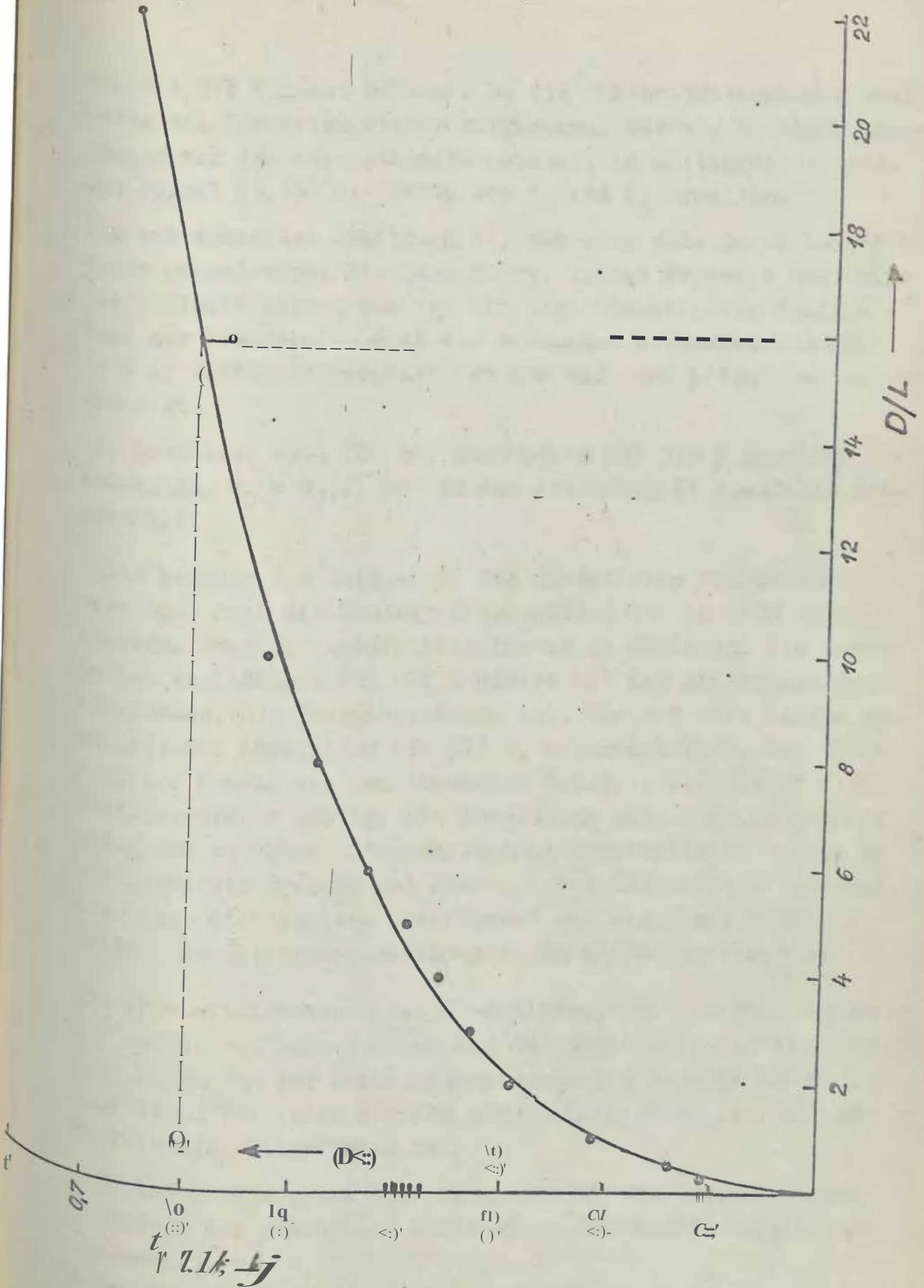


Abb. 61 Abhängigkeit des Bedeckungsgrades θ von der Sauerstoffdosis D bei $T_2 = 373 \text{ K}$ ($f_s = \text{Intensität flir } \theta = 0$; $f_M = \text{Intensität flir } \epsilon_0 = 1$)

uns bei 373 K nicht bekannt. Da die Intensitätsspektren aber stets bei Zimmertemperatur aufgenommen werden, bleiben, unabhängig von der Adsorptionstemperatur, im Gültigkeitsbereich der Formel (3079) die Werte von f_s und f_M erhalten.

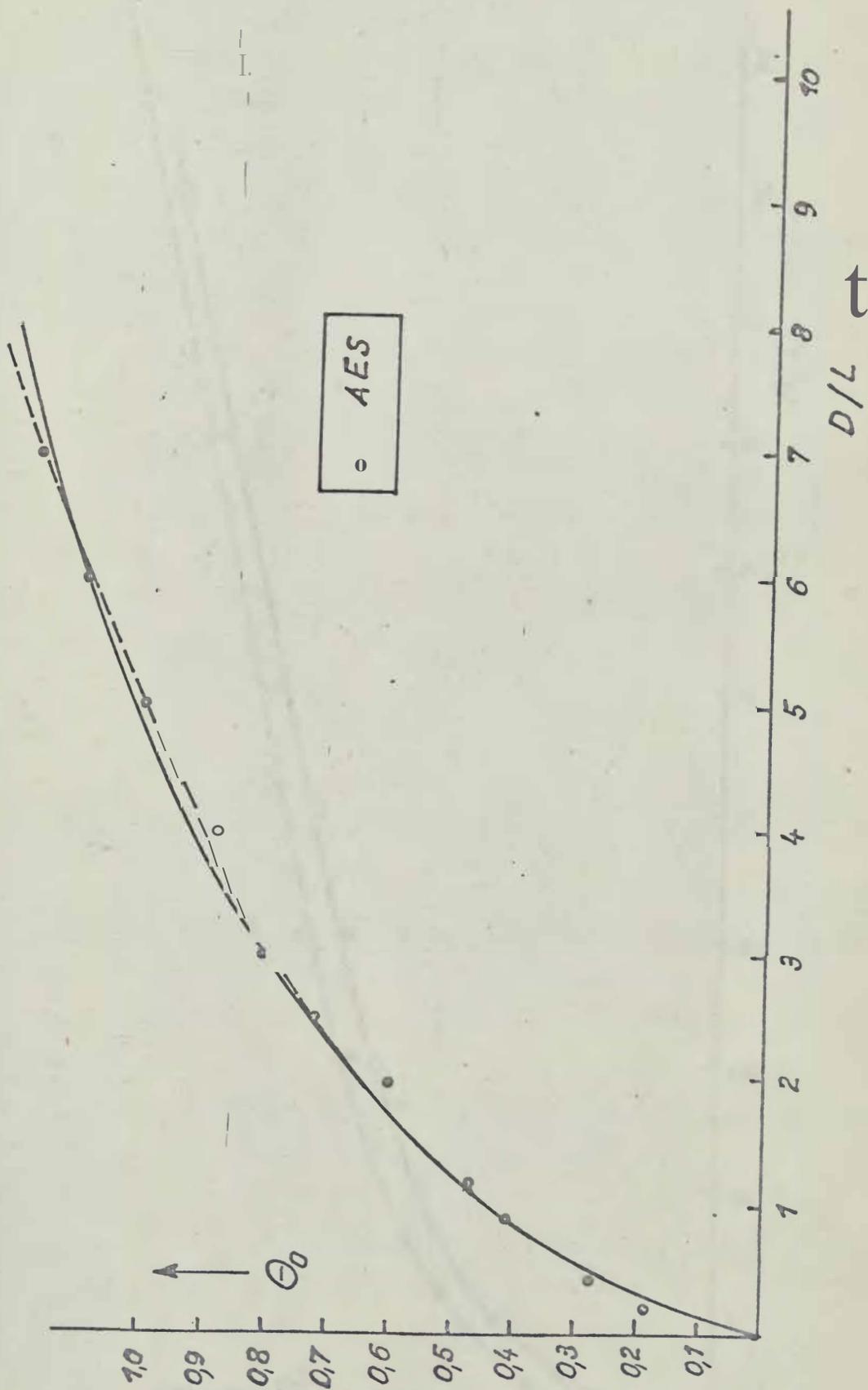
Wir entnehmen der Abbildung 61, daß etwa eine Dosis von 16 L zu einer monoatomaren Belegung führt. Dieses Ergebnis bestätigt die Schlussfolgerung aus der ebenfalls diskutierten Modifikation der Peakform, wonach das sekundäre Bragg-Maximum nach 16 Lamellen ausgebildet ist und auf eine $p(1 \times 1)-0$ -Struktur hinweist.

Der letztlich auch für die Adsorption bei 373 K gesuchte Zusammenhang $\epsilon_0 = \epsilon_0(D)$ ist in der Abbildung 61 ebenfalls dargestellt.

Durch Messung der Intensität des 00-Reflexes bei LEED während oder nach der Sauerstoffexposition ist es also möglich, Aussagen über die Adsorptionskinetik zu gewinnen. Sie werden in den Abbildungen 62a und b direkt mit den AES-Ergebnissen verglichen. Die Übereinstimmung ist, bis auf eine kleine systematische Abweichung bei 373 K, offensichtlich. Das theoretische Modell aus dem Abschnitt 3.2.1.1.1.20 bleibt also uneingeschränkt gültig. Die Abweichung kann dadurch bedingt sein, daß entweder unterschiedliche systematische Fehler in der Temperaturmessung bei LEED und bei AES aufgetreten sind, oder aber die "saubere Oberfläche" als Ausgangszustand in beiden Adsorptionsexperimenten nicht übereingestimmt hat.

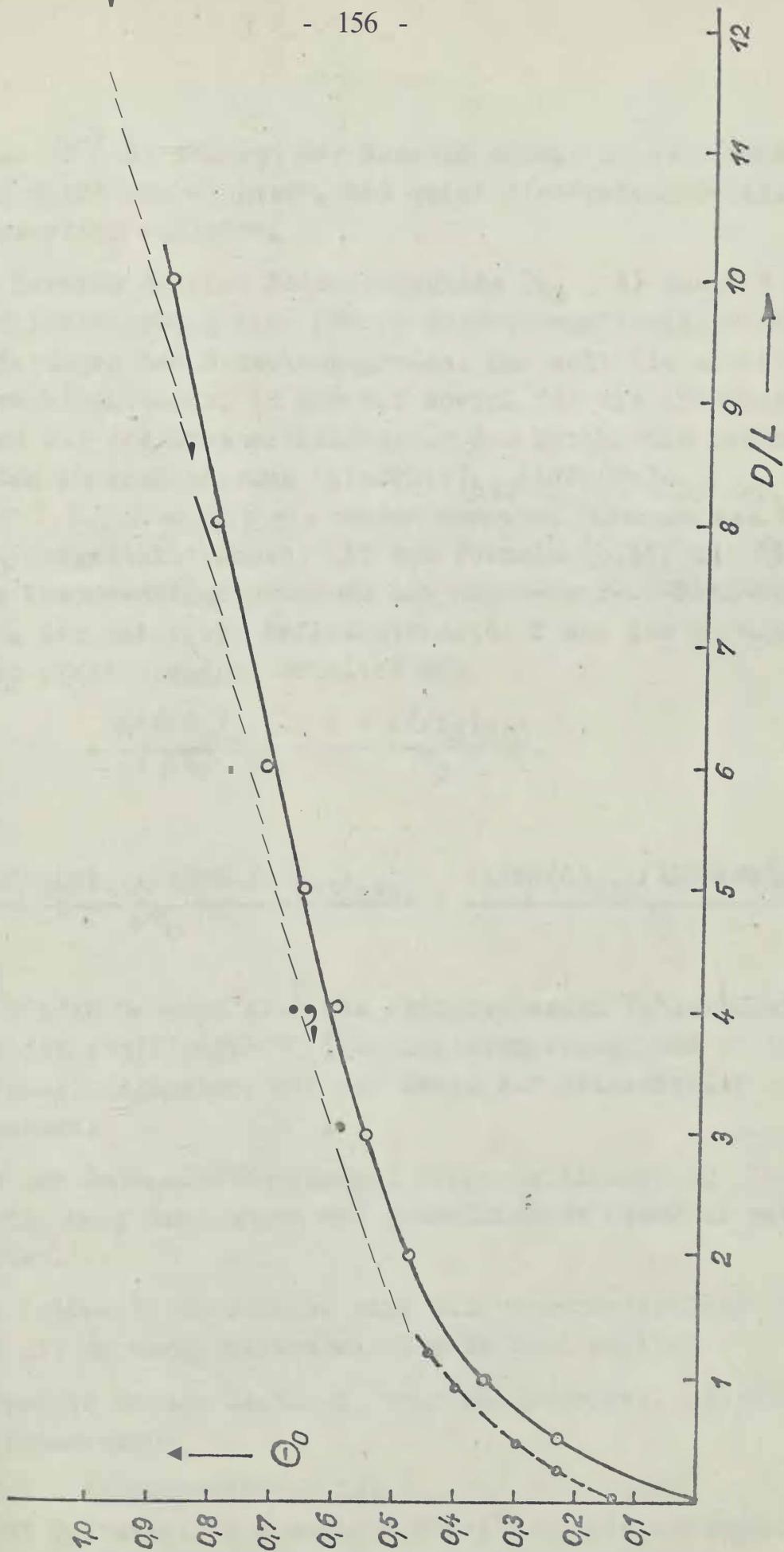
Die Intensitätsmessung des 00-Reflexes, wie sie hier angewendet wurde, ist beim Studium der Adsorptionskinetik eine wichtige Ergänzung zur Strukturanalyse mittels LEED. Sie besitzt im Vergleich zur AES sogar einige Vorteile, auf die im folgenden hingewiesen sei.

- Es ist möglich, bei LEED-Experimenten den Bedeckungsgrad während der Exposition unmittelbar und kontinuierlich zu messen.
- Der Oberflächenzustand wird wegen der geringen Primärelektronenenergie (ca. 200 eV) und des kleinen Strahlstromes



a)

Abb. 62 Vergleich der experimentellen Funktionen $e_0 = e_0(D)$
 -- Messung der Intensität des 00-Reflexes bei XRD,
 AES
 a) $T_1 = 300 \text{ K}$



b)

Abb. 62b $T_2 = 373 \text{ K}$

(ca. 10^{-7} A) während der Messung nahezu nicht verändert. Das heißt insbesondere, daß keine elektronenstoßinduzierte Desorption auftritt.

- Im Bereich kleiner Bedeckungsgrade ($\theta < 1$) besitzt die Intensitätsmessung eine höhere Nachweisempfindlichkeit für Änderungen des Bedeckungsgrades. Das soll die Abbildung 63 veranschaulichen, in der wir sowohl für die AES-Messung als auch für die Intensitätsmessung das Verhältnis der beobachteten Anzeigenänderung $(A(\text{APPH}(O)_{510}/\text{APPH}(\text{Fe})_{703})_{\text{CA}})$ bzw. $(f/f_0)_{210}$ zu der sie verursachenden Änderung der rechnerischen θ dargestellt haben. Mit den Formeln (3.45) und (3.79), die die Zusammenhänge zwischen der Auger-Peak-zu-Peak-Rate $I(\text{APPH})$ bzw. der relativen Reflexintensität und dem Bedeckungsgrad widerspiegeln, erhalten wir

$$-\frac{\Delta(f/f_0)_{210}}{\Delta\theta_0} = \frac{1 - (f/f_0)_{210}}{\theta_0} \quad (3.83)$$

bzw.

$$\frac{I(\text{APPH}(O)_{510}/\text{APPH}(\text{Fe})_{703})_{\text{exp}}}{I_0} = \frac{(A(\text{APPH}(O)_{510}/\text{APPH}(\text{Fe})_{703})_{\text{exp}})}{\theta_0} \quad (3.84)$$

An beiden Geraden sind die entsprechenden Fehlerbereiche aus den Abbildungen 59 (Intensitätsmessung) und 42 (AES-Messung) angegeben, die auf Grund der Ablesefehler zustandekommen.

- Aus den Intensitätsmessungen können gleichzeitig Informationen über Änderungen der geometrischen Struktur gewonnen werden.
- Die Intensitätsmessungen sind bei vorhandener LEED-Apparatur mit geringem technischem Aufwand möglich.

Die Grenzen werden deutlich, wenn man beachtet, daß die Intensitätsmessung

- nicht elementspezifisch ist;
- nicht gestattet, die saubere Oberfläche als Anfangszustand für die Adsorption eindeutig nachzuweisen;
- nur für Bedeckungsgrade $\theta < 1$ geeignet ist, weil darüber neue Periodizitäten senkrecht zur Oberfläche auftreten können.

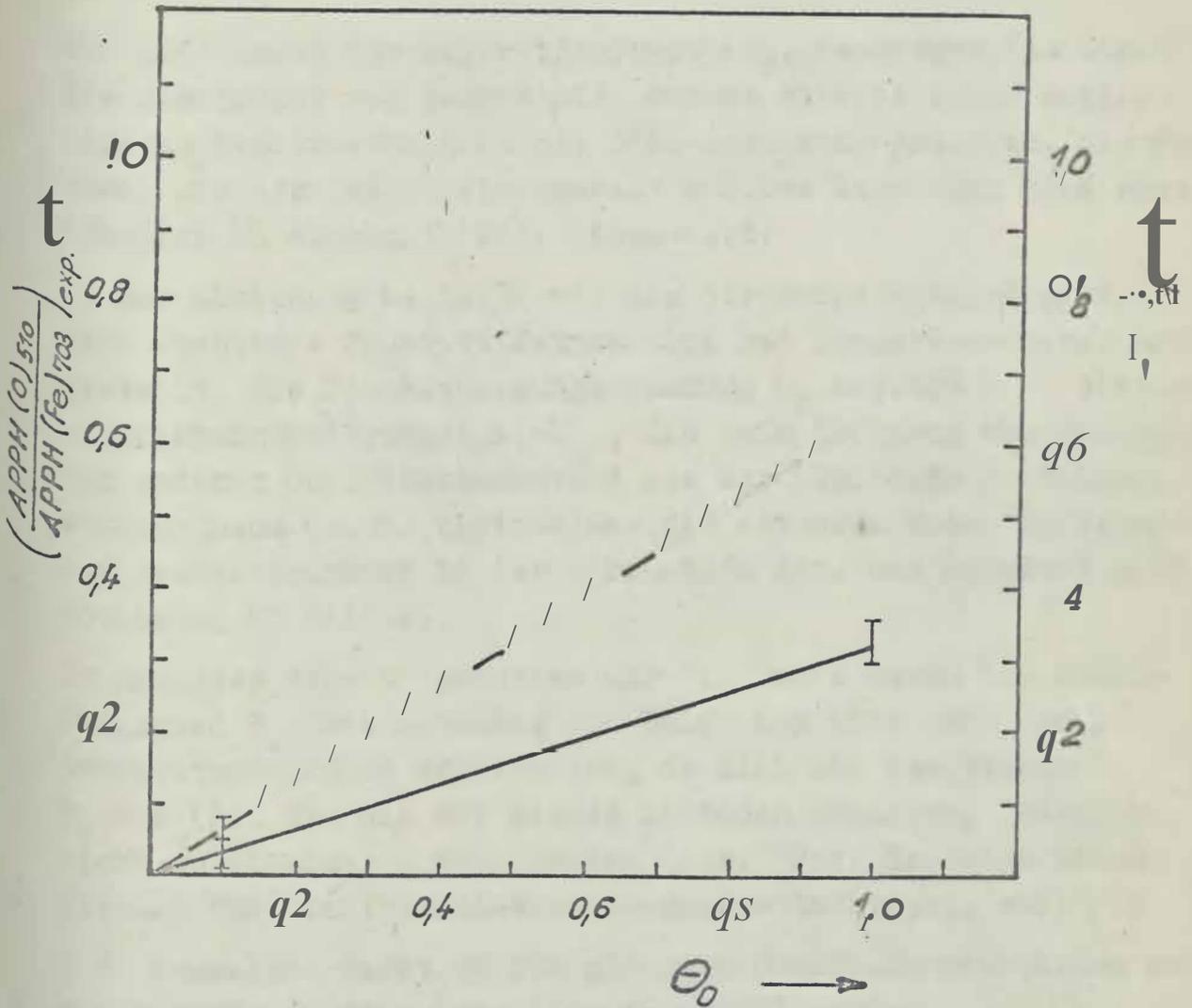


Abb. 63 Vergleich der Nachweisempfindlichkeiten für Änderungen des Bedeckungsgrades
 — AES-Messung $(APPH(0)510/APPH(Fe)703)_{exp}$
 - - - Intensitätsmessung $(1 - f/f_s)_{210}$

nen, die das Spektrum stark verändern;
 ..mit wachsender Proben temperatur wegen des Effektes der thermisch bedingten diffusen Streuung an Empfindlichkeit einbüßt;
 ..für Adsorptionsexperimente bei höheren Proben temperaturen nur eingesetzt werden kann, wenn die Messungen jeweils bei \bar{t} , immertemperatur erfolgen.

3.2.1.3. Änderungen der Austrittsarbeit (VFFC)

Die Änderungen der Austrittsarbeit W_p , hervorgerufen durch die Adsorption von Sauerstoff, wurden mittels einer modifizierten Diodenmethode in der LEED-Apparatur gemessen. Die Methode und der Informationsgehalt solcher Messungen sind ausführlich im Abschnitt 2.40 diskutiert.

In der Abbildung 64 haben wir die Strom-Spannungskurven für eine wachsende Sauerstoffexposition bei Zimmertemperatur dargestellt. Die Beschleunigungsspannung U_B beträgt 8 V. Die Gegenspannungsänderungen $\phi (-U_g)$, die beim Übergang von dem einen zum anderen Oberflächenzustand aus der Abbildung 64 folgen, stellen nach (2.12) unmittelbar die entsprechenden Änderungen der Austrittsarbeit in der Form W_p/e dar. Das Resultat gibt, Abbildung 65 wieder.

Im nächsten Schritt ersetzen wir die Dosis durch den Bedeckungsgrad θ_0 , was entweder mit Hilfe der AES- oder der Intensitätsmessungen möglich ist, da sich die Funktionen $I_0 = I_0(\theta_0)$, die wir mit diesen Methoden erhalten, faktisch nicht voneinander unterscheiden (Abb. 62a). Trotzdem haben wir uns für die Intensitätsmessungen entschieden, weil sie

- in demselben Gerät an den gleichen Oberflächenzuständen und
- mit größerer Genauigkeit durchgeführt wurden.

Die größere Genauigkeit kommt vor allem dadurch zustande, daß die Empfindlichkeit, mit der sich das Intensitätsmaximum im Bereich kleiner Bedeckungsgrade ändert (Abb. 63), größer ist als bei den AES-Messungen, und daß im Gegensatz zur AES die Änderungen des Intensitätsmaximums mit der Exposition kontinuierlich aufgezeichnet werden konnten.

Die Abbildung 66 zeigt schließlich, wie sich die Austrittsarbeit in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad ändert. Der Zusammenhang ist im Rahmen der Meßgenauigkeit linear und kann infolgedessen durch die theoretische Beziehung (2.21) beschrieben werden. Danach bestimmt der Anstieg der Geraden W_p/θ_0 bis

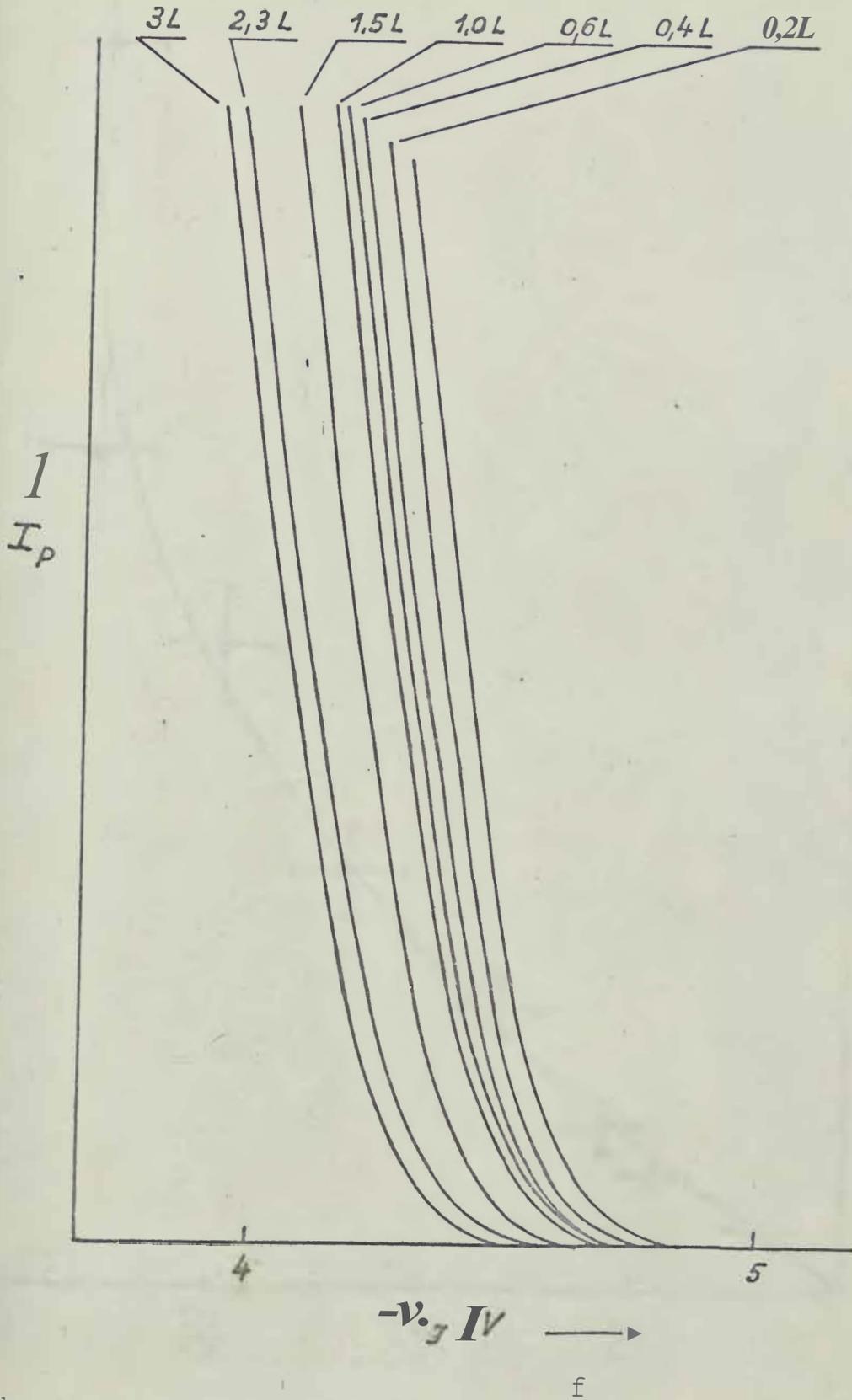


Abb. 64 Strom-Spannungs-Kurven gemessen an der Fe(111)-Fläche bei wachsender Sauerstoffexposition ($T = 300\text{ K}$, $U_B = 8\text{ V}$)

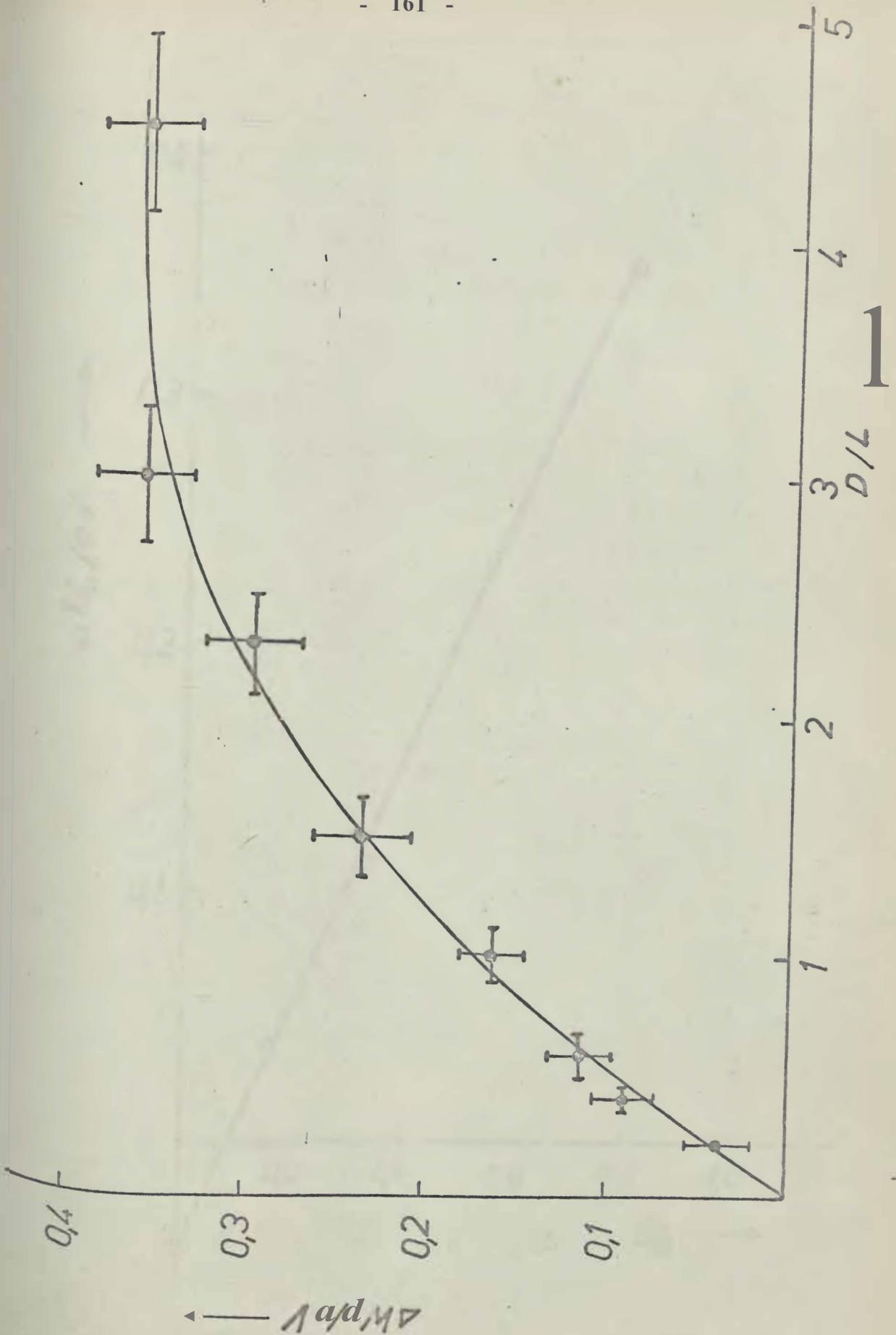


Abb. 65 Änderung der Austrittsarbeit ϕ_{WP} als Funktion der Sauerstoffdosis D ($T = 300$ K, $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-8}$ Torr)

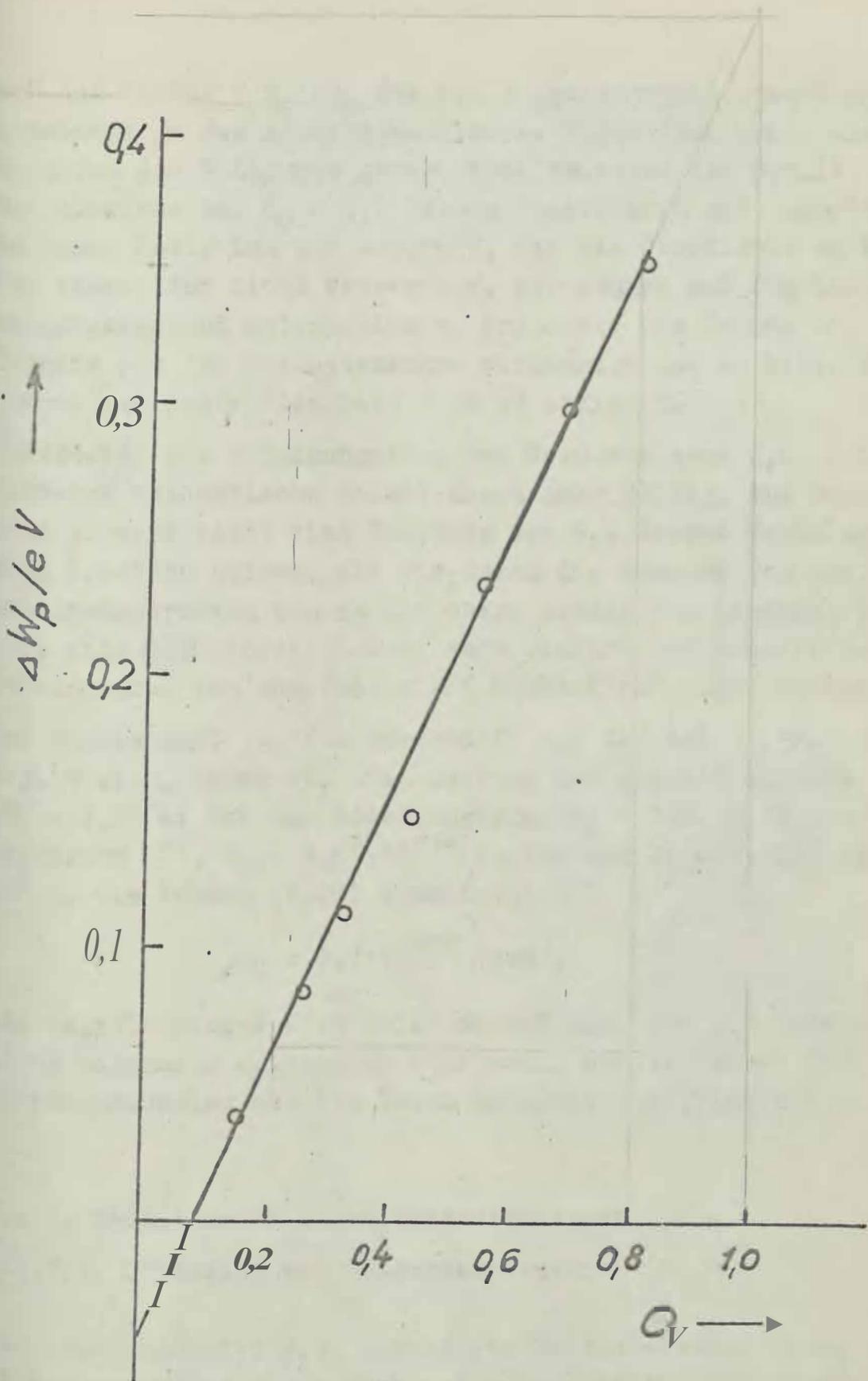


Abb 66 Änderung der Austrittsarbeit W_p als Funktion des Sauerstoffbedeckungsgrades θ_V ($T = 300 \text{ K}$, $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$)

auf den Faktor E_0/eN_s das vom Bedeckungsgrad unabhängige Dipolmoment μ_0 des Adsorbatkomplexes. Etzentlich mi.i.Btedie Gerade durch den Nullpunkt gehen, doch bedeutet ihr Schnitt mit der Abszisse bei $\theta_0 = 0,1$ keinen Widerspruch zur Theorie. Darin kommt lodiglich zum Ausdruck, da.3die Oberfläche zu Beein. der Adsorption nicht sauber war. Wir können auf den idealen Ausgangszustand extrapolieren, indem wir die Gerade bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse verlängern und zu allen Änderungen der Austrittsarbeit $0,03$ eV addieren.

llbersteigt der Bedeckungsgrad den Wert von etwa $0,5$, ist das einfache theoretische Modell nicht mehr gtiltig; das Dipolmoment μ_0 wird jetzt eine Funktion von θ_0 . Dieses Verhalten laBt Sich insofern nutzen, als wir durch die Messung von Austritts- arbeitsänderungen bis an die abere Grenze des linearen Bereiches eine Möglichkeit haben, sehr einfach und schnell den Bedeckungsgrad von ungefahr einer Monoschicht nachzuweisen.

Das Dipolmoment μ_0 flir Sauerstoff auf der Fe(111)-Fläche e gibt sich, indem wir die Änderung der Austrittsarbeit

WP = $0,39$ eV bei em Bedeckungsgrad $\theta_0 = 0,8$ sowie die Konstanten $E = 1$, $E_0 = 8,85 \cdot 10^{-14}$ As/Vom und $N_s = 7 \cdot 10^{14}$ Ato e/cm² in die Formel (2.20) einsetzen:

$$\mu_0 = 0,7 \cdot 10^{-28} \text{ Ascm.}$$

e relativ kleine Wert wcist darauf hin, dru3 der Sauerstoff nicht molekular angelagert sein kann, sondern einen Chemisorptionskomplex mit dem Eisen gebildet hat [3051].

3.2.2. Geometrische Oberflächenstrukturen

3.2.2.1 Oxydation bei Zimmertemperatur

Die nach Abschnitt 3.1 gereinigte Fe(111)-Fläche wurde bei Ziramertemperatur einer wachsenden Sauerstoffdosis ausgesetzt. Der Partinldruck betrug $2 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Infolge einer Exposition mit 1 L bis 4 L entsteht eine $p(1 \times 1)$ - 0 -Struktur, die jedoch erst nach 4 L vollständig ausgebildet ist. Das bedeutet, daß sich der Sauerstoff unter diesen Bedingungen geordnet anlagert, und die Einheitsmasche der Adsorptionsatome dieselben Translationsvektoren wie die primitive Substratmasche besitzt. Deshalb ist es auch nicht möglich gewesen, allein aus der Reflexlage auf diese Überstruktur zu schließen, sondern es mußten zusätzlich während der Adsorption die Intensität des 00 -Reflexes als Funktion der Elektronenenergie (Abschnitt 3.2.1.2.) und der Sauerstoffbedeckungsgrad mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektrometrie (Abschnitt 3.2.1.1.10) gemessen werden.

Wird die Sauerstoffdosis bis etwa 10 L erhöht, so hellt sich der Untergrund des Beugungsbildes auf und in der Mitte zwischen den Reflexen des Eisens entstehen diffuse Zusatzreflexe (Abb. 67).

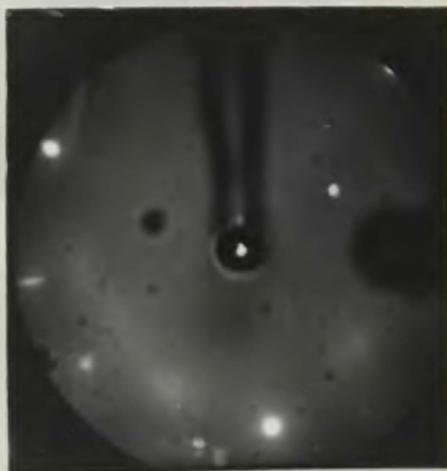


Abb. 67
Beugungsdiagramm der $Fe(111)$ -
Fläche nach einer Sauerstoff-
exposition von etwa 10 L bei
Raumtemperatur (UB 27,5 eV)

Diese diffusen Reflexe verändern bei weiterer Exposition (> 10 L) entsprechend der Abbildung 68 ihre Lage. Diejenigen von ihnen, die die Sechseckseiten gerade halbieren, wandern an Stellen, die um 60° gedreht sind und näher am 00 -Reflex liegen. Gleichzeitig treten neue diffuse Interferenzmaxima auf, und zwar etwa dort, wo sich die Eisenreflexe befanden, ⁸⁰Wie in der Mitte zwischen diesen und dem 00 -Reflex. Schematisch sind diese Veränderungen noch einmal in der Abbil-

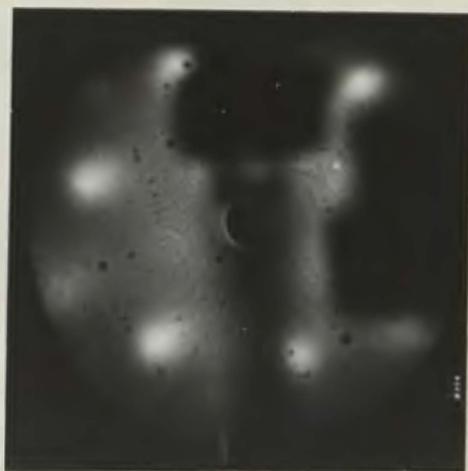
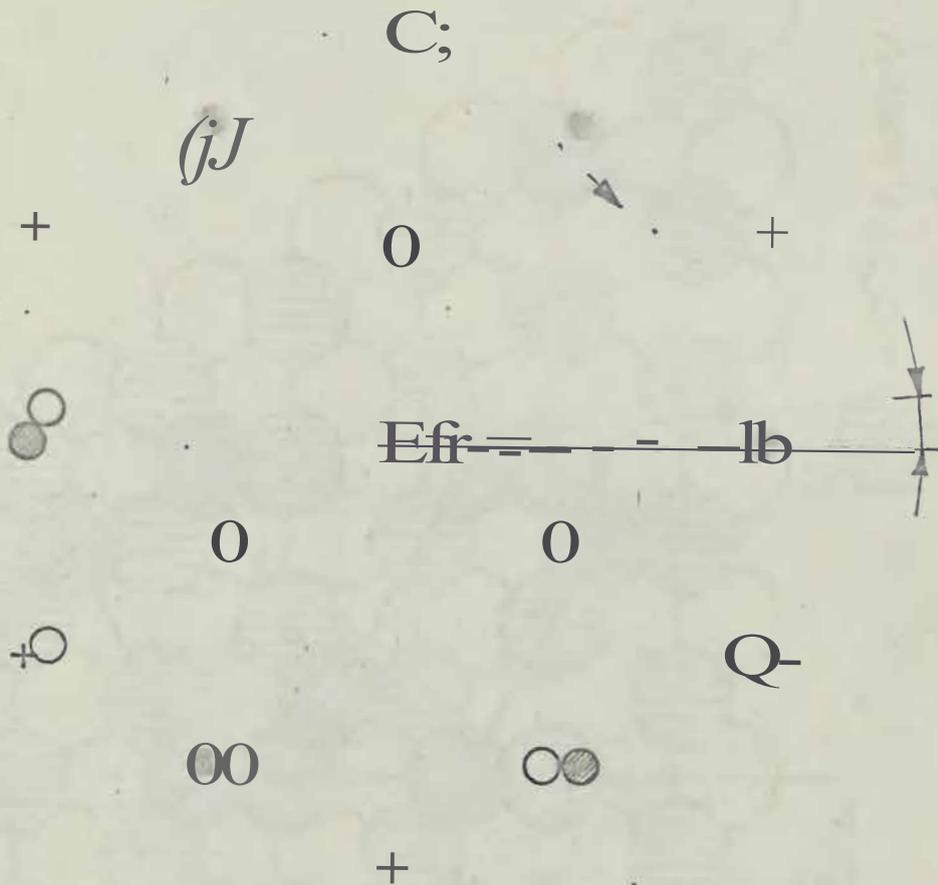


Abb. 68
Beugungsdiagramm der Fe(111)-
Platte nach einer Sauerstoff-
adsorption von $> 10 \text{ L}$ bei Zim-
mertemperatur ($U_B = 27,5 \text{ eV}$)

Abbildung 69 dargestellt. Dabei wurden aber nicht alle möglichen Zusatzreflexe eingezeichnet, sondern nur solche, die bei einer ausgewählten Primärelektronenenergie auftreten. Strukturmodelle, die auf die beobachteten Beugungsbilder führen, werden in den Abbildungen 70 und 71 vorgeschlagen. Ausgehend von der sauberen Fe(111)-Fläche, deren Atome in der Abbildung 70 durch die leeren Kreise veranschaulicht werden, entsteht nach einer Sauerstoffdosis von 4 L die $p(1 \times 1)-0$ -Struktur. Ihre Sauerstoffionen sind senkrecht schraffiert gezeichnet. Damit ist jedoch bei Zimmertemperatur die Sauerstoffadsorption nicht abgeschlossen, sondern es werden mit wachsender Dosis weitere Adsorptivatome chemisorbiert (siehe auch Abschnitt 3.2.1.1.1.), wahrscheinlich auf denjenigen Lücken der $p(1 \times 1)-0$ -Struktur, die sich über den Eisenatomen der B-Schicht (siehe Abbildung 24) befinden. So formieren sich zwischen 4 L und 10 L drei um 60° zueinander gedrehte Domänen (kariert gezeichnete Ionen) einer zweiten Sauerstoffadsorptionsschicht, deren rechtwinklige Elementarmaschen die Abmessungen $(6 \text{ aFe} \times \sqrt{2} \text{ aFe})$ besitzen. Wenn wir diese Maschen aus dem Ortsraum in den reziproken Raum transformieren, können wir, wie die Abbildung 72 zeigt, die Lage der diffusen Reflexe (leere Kreise) zwischen den Eisenreflexen (Kreise) erkennen. Die großen Durchmesser und die geringe Schiefe der 111 -Reflexenmaßstäbe lassen auf einen geringen Ordnungszustand der Adsorptionsschicht schließen, der nicht zuletzt durch



diffuse Zusatzreflexe

+ - Fe- Ref/exe

Ⓜ *bei 10L*

○ *bei > 1DL*

Abb. 69 Schema-'isches Beugunesdiagr2Jn.m nach Saue:cstoffad-
sorption bei Zimmertemperatur ($p_2^0 = 2 \cdot 10^{-8}$ Tor)

die einsetzende Diffusion der Eisenionen in die Sauerstoff-
Bchicht hervorgerufen wird. Die Eisenionen sind narnlich gro-
Bor als die Llicken, so daB sich die Lage der Sauerstoffionen
bezUcllich der Adsorbensatome andern muf3.

Übersteigt die Dosis 10 L, gehen zwnl" die einfachen Über-
s.t.;rkturen verloren, doch koinzidieren die Sauerstoffionen
Und die Subotratatome weiterhin in Fe[110]-Richtung, allEr-

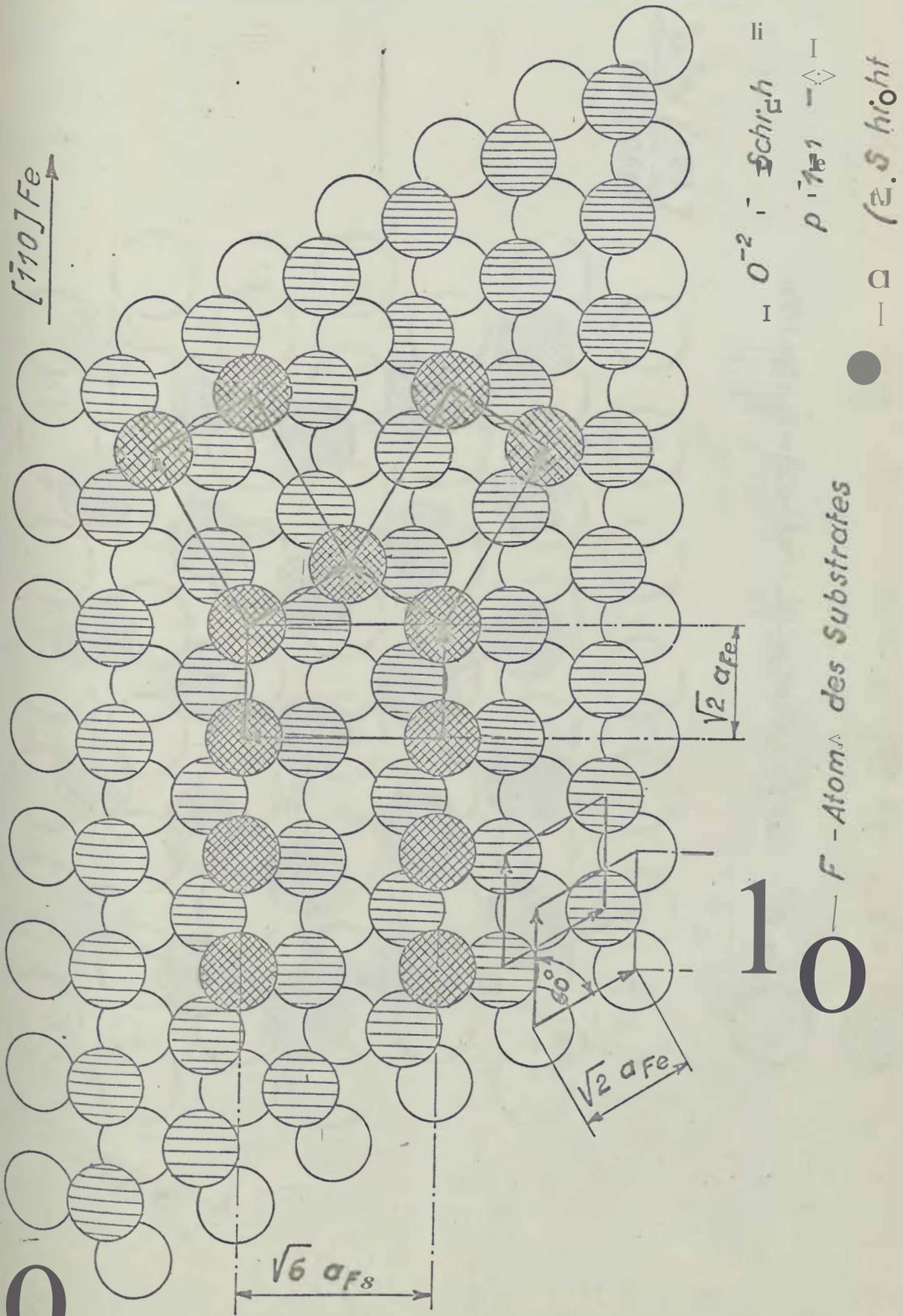


Abb. 70 Reals Strukturmodell nach einer Dosis von ctm
10 L

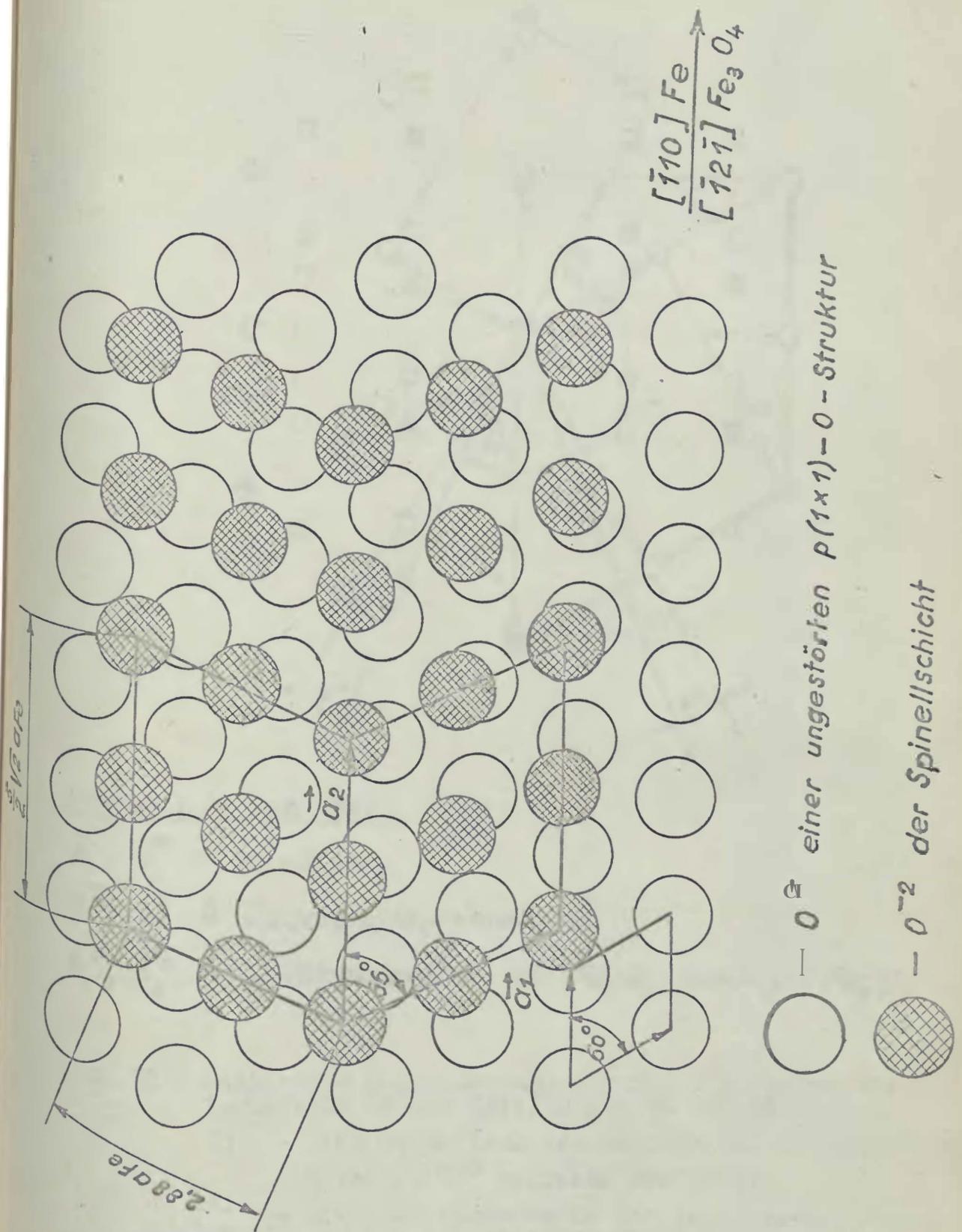
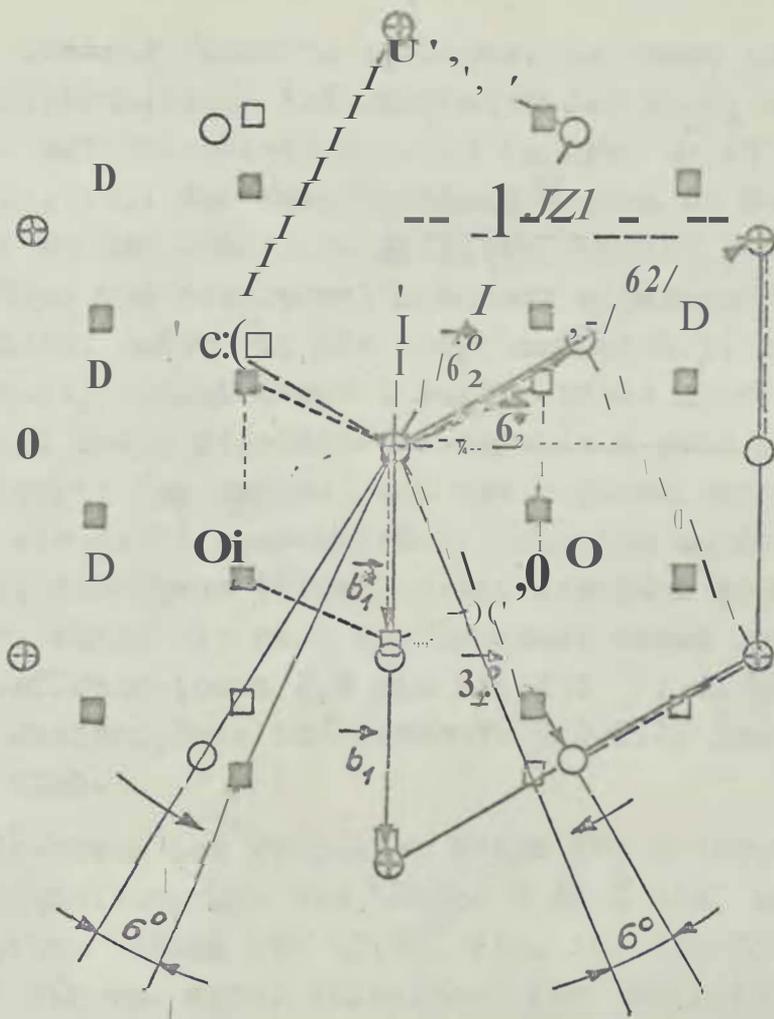


Abb. 71 Realcs Strukturmodell nach einer Dosis von mehr
c.l.s 10 L



Vektoren in reziproken Gitter:

$\vec{b}_{1I}, \vec{b}_{2I} \triangleq \alpha\text{-Eisen}_1$

$\vec{b}_{1^0}, \vec{b}_{2^0} \triangleq \text{Sauerstoffdomäne}$

$\vec{b}_{1^*}, \vec{b}_{2^*} \triangleq \text{Zwillingsdomäne von } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ bzw. } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Abb. 72

Reziprokes Oberflächengitter für die idealen Strukturmodelle in den Abbildungen 70 u d 71

○ -- diffuse Reflexe der zweiten Sauerstoffschicht (drei um 60° gedrehte Domänen);

□ - eine Zwillingsdomäne von Fe_3O_4 bzw. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit der Orientierung (210);

■

dingen mit r;ro. Bisher Identitätsperiode. Es kommt zur Zwillingsbildung einkristalliner Anfangsphasen des Fe_3O_4 oder des $\text{J-Fe}_2\text{O}_3$ mit der Orientierung (210) in drei um 60° gedrehten Domänen (Abb. 71). Zur Vereinfachung wurden in der Abbildung die Eisenatome des Oxides weggelassen. Um die Basisvektoren des Substrates und des Spinells besser miteinander vergleichen zu können, haben wir als Unterlage eine $p(1 \times 1) - 0$ -Struktur gezeichnet, obwohl diese Struktur nicht mehr existiert; denn sie wird durch Eisenionen aufgeweitet sein und die Anpassung zwischen dem Spinell und dem α -Eisen bildet. Dabei können wir nicht ausschließen, daß sich zu Beginn auch Chemisorptionskomplexe bilden, deren Struktur dem $\text{t}(-\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ähnlich ist, zumal wir nach dem Erwärmen einer sauerstoffbedeckten Oberfläche (etwa 2,5 min bei 250°C) diese Oxidform nachweisen konnten, wie im Abschnitt 3.2.2.2. noch beschrieben werden wird.

In der [2103]-Ebene des kompakten Magnetits besitzen die Vektoren der Einheitsmasche die Längen $8,40 \text{ \AA}$ bzw. $10,29 \text{ \AA}$ und schließen einen Winkel von $65,91^\circ$ ein. Aus dem Beugungsbild ermittelten wir bei einer Koinzidenz der Sauerstoffionen in [121]-Richtung des Fe_3O_4 mit den Eisenatomen der Unterlage in [110]-Richtung und einem Winkel von 66° die Abmessungen $8,23 \text{ \AA}$ bzw. $10,11 \text{ \AA}$.

In der Abbildung 72 markieren die leeren und die vollen Quadrate alle möglichen Reflexlagen, die sich aus der Zwillingsstellung in Abbildung 71 ergeben. Es wird deutlich, daß sich die diffusen Interferenzmaxima der Zwillingsdomänen in unmittelbarer Nachbarschaft befinden und sich deshalb zu parallelen Fleckell überlagern sollten, deren Drehung um 6° und deren Verschiebung zum 00-Reflex des Eisens beobachtet werden konnten. Wegen der Energieabhängigkeit der gebeugten Intensitäten ist es wiederum verständlich, weshalb bei einer bestimmten Primärelektronenenergie nicht alle möglichen Reflexe auftreten.

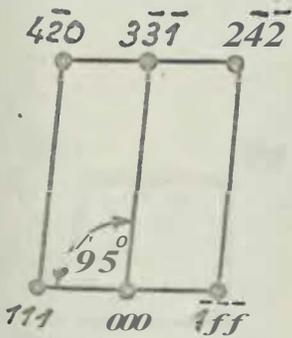
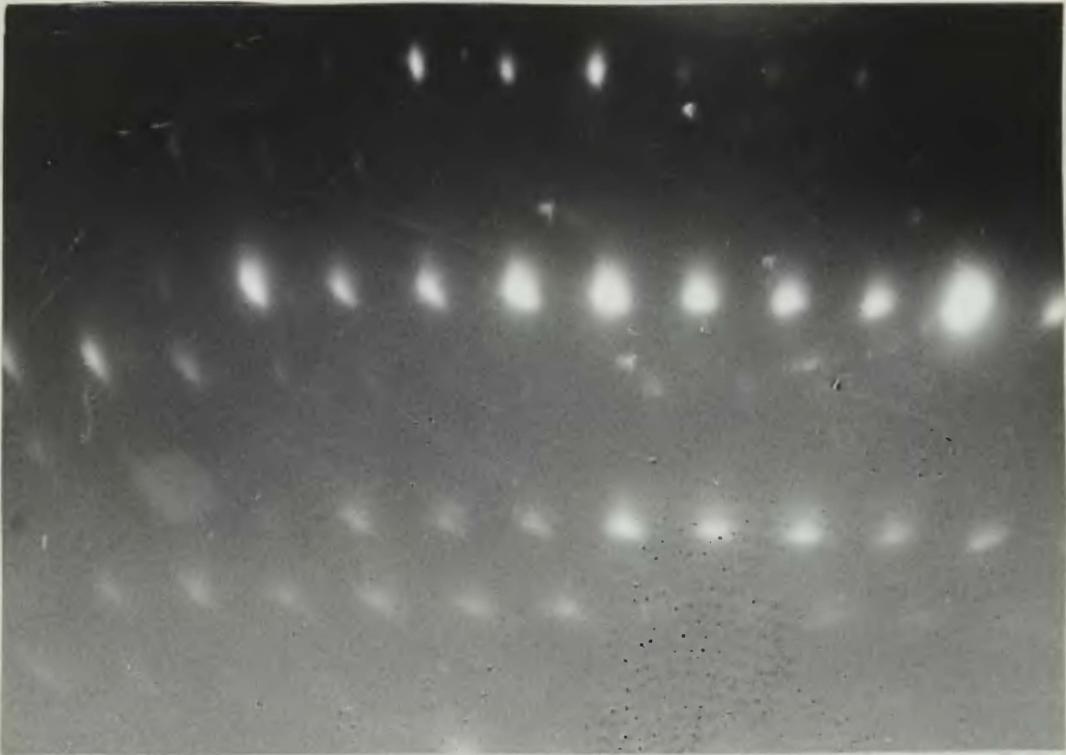
In dieser Stelle sei eine grundsätzliche Bemerkung zur Struktur der sehr dünnen Oxidphasen eingefügt. Es ist naheliegend

Und auch ilblich, daB man sich, wie wir im obigen Beispiel, bei der Strukturanalyse an bekannten Raumgittern orientiert. Die Abweichungen zwischen den Oberflachenphasen und den entsprechenden Netzebenen der Oxid-Raumgitter weisen aber darauf hin, daB wir tatsachlich im Anfangsstadium der Oxydation noch nicht von Oxiden im Ublichen Sinne sprechen diirfen.

Unabhangig von den LEED-Ergebnissen konnte eine (210)-orientierte Spinellschicht auch durch Reflexionsbeugung rrt schnellen Elektronen (RHEED) nachgewiesen werden.¹⁾ Zu diesem Zweck wurden allerdings die unter Ultrahochvakuumbedingungen oxydierten Proben in ein anderes Gerat ilbergefiihrt werden, wobei eine zusatzliche Oxydation an Luft erfolgte. Aus den Entfernungen und den Richtungen der Reflexe zum 000-Reflex wurden die Netzebenenabstande berechnet und mit den theoretischen Verglichen, die aus den Strukturdaten der vermuteten Substanz folgen. Auf Grund der Ubereinstimmung von experimentellen und theoretischen Werten wurden die Reflexe indiziert. Nun ist es moglich, die Einschubrichtung des Elektronenstrahles zu bestimmen, indem man das Kreuzprodukt zweier durch die Indizes $(h_1 k_1 l_1)$ und $(h_2 k_2 l_2)$ charakterisierten Vektoren bildet. Liegen zwei RHEED-Aufnahmen flir unterschiedliche azimutale Einschubrichtungen vor, kann die Orientierung der Oberflache angegeben werden. Sie folgt aus dem Kreuzprodukt der beiden Vektoren, die die Richtungen des Elektroneneinfalles reprasentieren, d.h. in unserem Beispiel [123] aus Abbildung 73 und [001] aus Abbildung 74. So erhalten wir [210] als Richtung der Oberflachennormalen.

Wie aus der Literatur sind Arbeiten bekannt, in denen sowohl SEWELL u.a. [3.52], BOGGS u.a. [3.53] sowie VOLENIK und PITZER [3.54] bei Beugungsuntersuchungen mit schnellen Elektronen an dickeren Oxidschichten Fe_3O_4 bzw. $\alpha-Fe_2O_3$ mit der Orientierung (210) nachweisen konnten.

Die RHEED-Aufnahmen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Bruckner und Fraulein Utz angefertigt und ausgewertet, wofur wir ihnen herzlich danken.

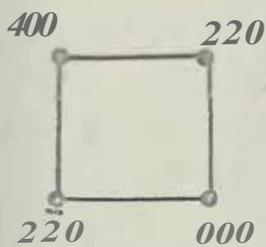
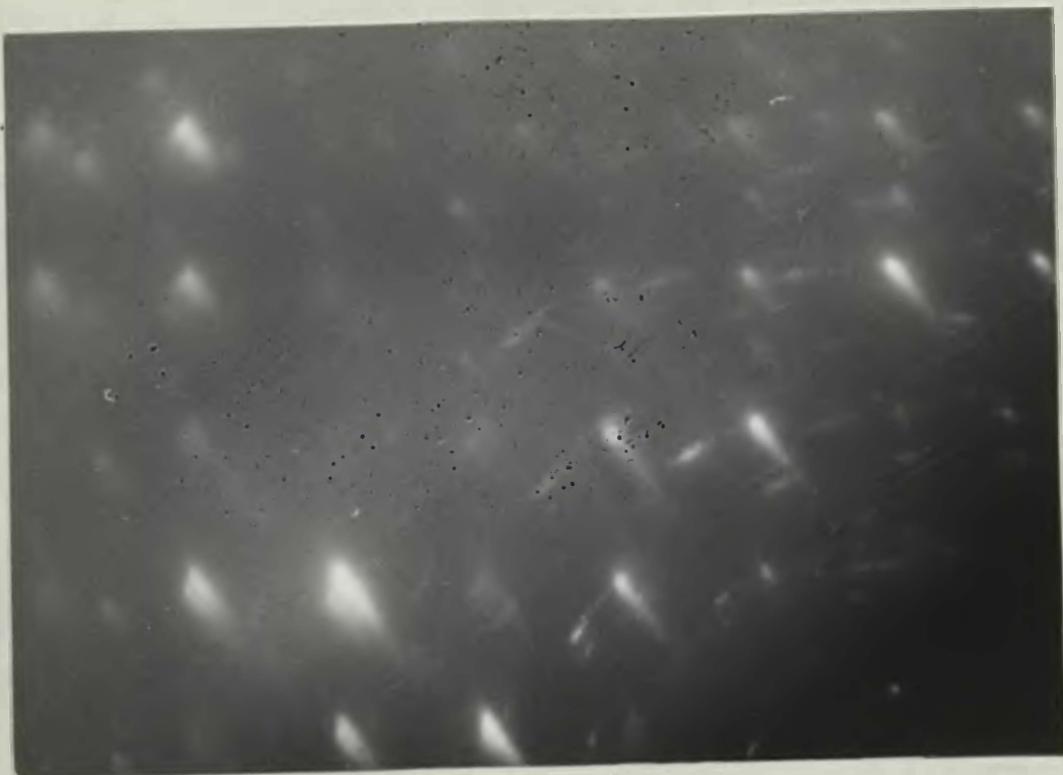


$$d_{\text{Exp.}} = \frac{\lambda}{T} V = \frac{5 \cdot 21}{-} \cdot (-R)$$

- = Wellenlänge der Primärelektronen in \AA ,
- L = Abstand zwischen Objekt und Filmebene in mm,
- V = Abbildungsmaßstab,
- R = Reflexabstände vom 000-Reflex in mm.

/mm	$\lambda \cdot \sin^2 \theta / R$	mögliche Indizes	dTh./	Indizes
29,8	1,92	410, 322, 331, 420	1,925	331
31,0	1,84	420, 421, 332	1,875	4 0
11,8	4,84	111	4,84	111
33,0	1,73	422	1,713	242

Abb. 73 RHEED-Aufnahme zur Einschulrichtung [123]



$1/d$ /mm	$d_{Exp.}/\text{\AA}$	mögliche Indizes	$d_{Th.}/\text{\AA}$	Indizes
19,0	3,0	220	2,965	220
27,0	2,11	400, 321, 410, 322	2,1	400
19,5	2,925	220	2,965	2 0

Abb. 74 RBEED-Aufnahme zur Einschuf3richtung [001]

302.2.2. Thermische Behandlung der sauerstoffbedeckten Oberfläche.

An Hand von temperaturabhängigen Änderungen der Austrittsarbeit und des Auger-Elektronen-Spektrums soll zunächst gezeigt werden, daß sich nicht nur die später beschriebenen und diskutierten Strukturumwandlungen vollziehen, sondern sich auch noch andere, die Oberfläche charakterisierende Größen ändern, wie z.B. das Oberflächendipolmoment und die Zusammensetzung.

Die saubere Fe(111)-Fläche wurde einer Sauerstoffdosis von 4,5 L ausgesetzt, so daß etwa eine $p(1 \times 1)$ -Struktur vorlag. Diese Struktur bildete den Ausgangszustand für die folgende Wärmebehandlung, bei der die Änderung der Austrittsarbeit gemessen wurde (Abbildung 75).

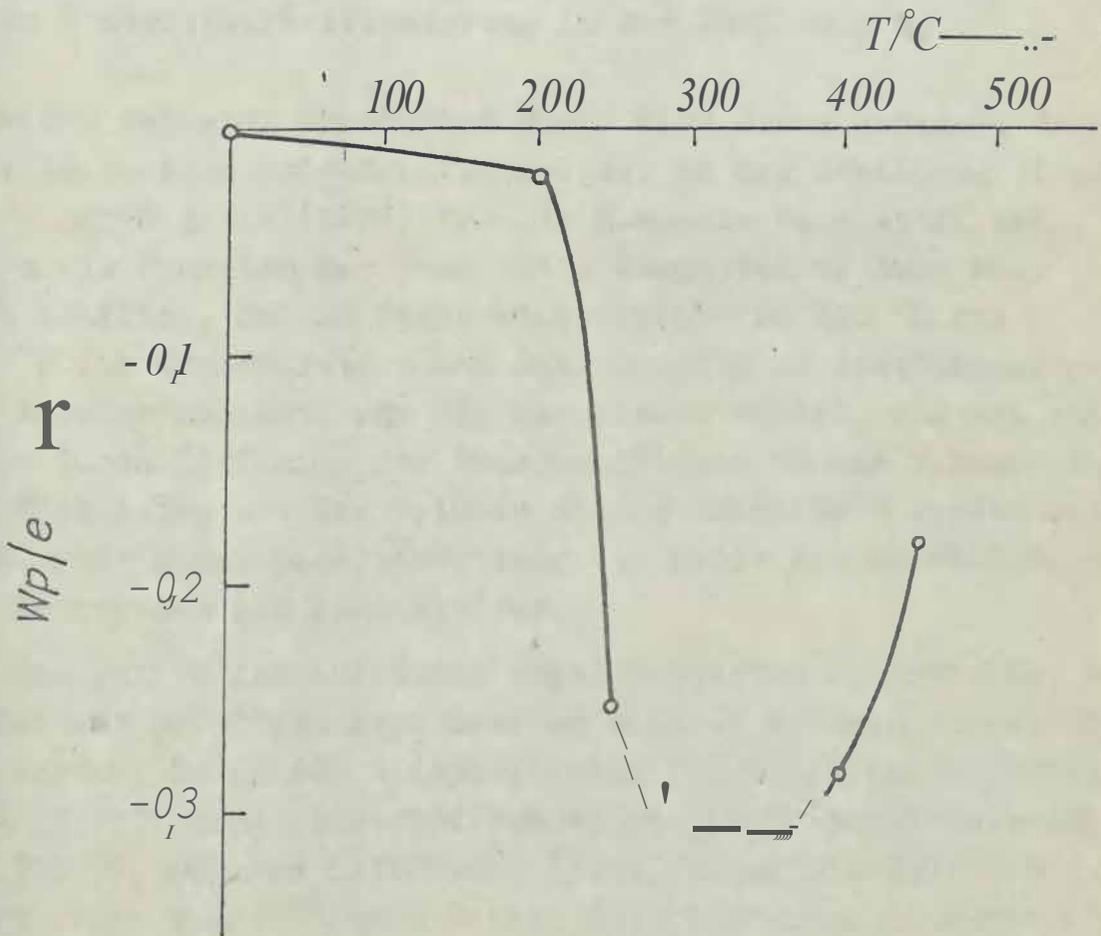


Abb. 75 Änderung der Austrittsarbeit ϕ_{WP} beim Erwärmen einer $p(1 \times 1)$ -O-Struktur (Heizzeit pro Meßpunkt: ca. 5 min).

Eine starke Abnahme der Austrittsarbeit gegenüber dem Ausgangszustand vollzieht sich zwischen 200°C und 250°C . Das bedeutet eine entsprechende Änderung des Oberflächendipolmomentes, entweder, weil sich die Zahl der negativen Sauerstoffionen an der Oberfläche verringert, oder sich die Zahl der positiven Eisenionen durch Diffusion erhöht. Da die Abnahme der Austrittsarbeit insgesamt etwa $0,3\text{ eV}$ beträgt, andererseits eine positive Austrittsarbeitänderung von etwa $0,4\text{ eV}$ beim Übergang von der sauberen-Oberfläche zur $p(1\times 1)-0$ -Struktur gemessen wurde (siehe Abb. 65), liegt auch die Vermutung nahe, daß zwischen 350°C und 400°C wieder eine nahezu saubere Oberfläche vorhanden ist.

Ab 400°C beobachten wir eine positive Änderung der Austrittsarbeit, d.h., nun sollten verstärkt Sauerstoffionen an die Oberfläche diffundieren. Dieses Ergebnis deckt sich mit der positiven Austrittsarbeitänderung in der Abbildung 15.

In einem weiteren Experiment wurde eine Probe geheizt, deren Oberfläche eine Oxidstruktur zeigte. In der Abbildung 76 sind die Auger-Signale (APPH) für die Elemente Sauerstoff und Eisen als Funktion der Temperatur dargestellt. Auch hier wird deutlich, daß im Temperaturbereich von 200°C bis 350°C die Konzentration des Sauerstoffes im oberflächennahen Bereich abnimmt, und die des Eisens wächst, was man entweder durch Diffusion der Sauerstoffionen in das Volumen bzw. der Eisenionen aus dem Volumen an die Oberfläche verstehen kann, oder durch eine Zersetzung der Oxide mit anschließender Desorption des Sauerstoffes.

Die Desorption des auf Eisen chemisorbierten Sauerstoffes kann jedoch auf Grund von Experimenten anderer Autoren ausgeschlossen werden. So fanden beispielsweise BURSHTAIN und SHUL'COVSKAYA [3.55] keine Sauerstoffdesorption im Temperaturbereich bis 300°C , während SAVTCHENKO [3.37] sogar bis 590°C bei einem Druck von 10^{-9} Torr keinen desorbierenden Sauerstoff nachweisen konnte. Demnach muß infolge der Zufuhr des Fe_2O_3 mit dem geringsten Sauerstoffanteil, d.h. das FeO , entstehen.

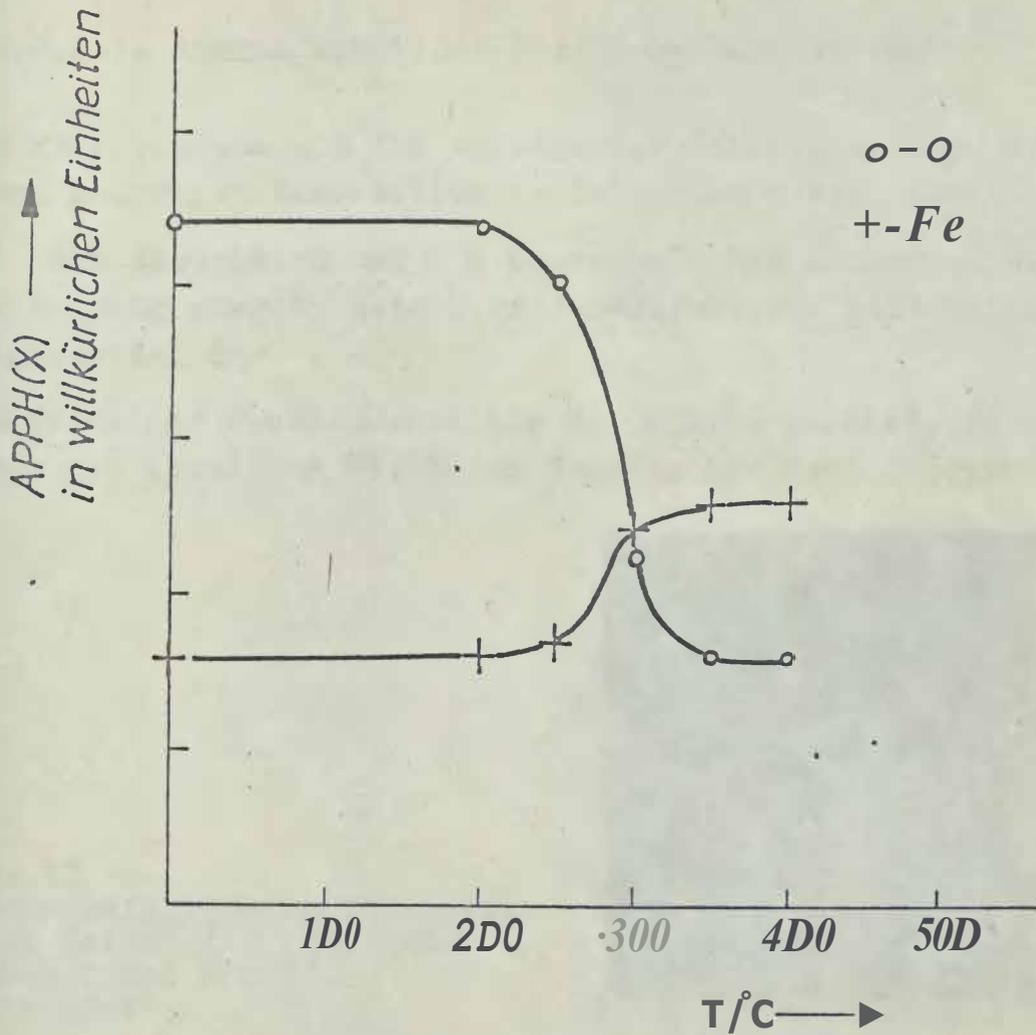


Abb. 76 Auger-Peakhöhen (APPH) für die Elemente Sauerstoff und Eisen als Funktion der Temperatur T (Ausgangszustand: Oxidstruktur)

Aus Untersuchungen von B. ALDUCCI u.a. [3.56] ist bekannt, daß bis zu einer Temperatur von 2150 K existieren im.m.

Trotzdem besteht auch eine Möglichkeit dafür, daß geringe Sauerstoffmengen in Form von CO von der Oberfläche desorbieren; denn nach Abbildung 14 diffundiert bis 200 °C Kohlenstoff an die Oberfläche, der die Sauerstoff-Eisen-Chemisorptionskomplexe, insbesondere bei geringen Sauerstoffbedeckungen, reduziert und die Oberfläche zwischen 200 °C und 400 °C als CO verliert.

3.2.2.2.10 Ausecuzustand: $p(1 \times 1)$ -0-Überstruktur

Das Heizprogramm und die infolge der V_1 mGbehandlung; beobachteten Beugungsbilder sollen im folgenden beschrieben werden.

Die nach Adsorption von 4 L Sauerstoff bei Zimmertemperatur Vollständig ausgebildete $p(1 \times 1)$ -0-Struktur stellt den Ausgangszustand dar.

Wenn wurde die Probe kurzzeitig bei 250°C geheizt. Es entsteht die Abbildung 77. Durch Translation der Adsorbatode

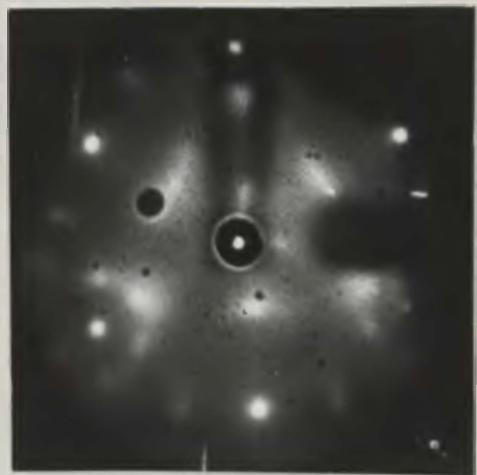


Abb. 77
Beugungsdiagramm nach kurzzeitiger
Heizung der $p(1 \times 1)$ -0-
Struktur bei 250°C
($U = 100\text{V}$)

bzw. Diffusion der Substratome bildet sich ein neuer, ungeordneter Ordnungszustand aus. Er bewirkt diffuse Interferenzminima zwischen den Reflexen der $p(1 \times 1)$ -Struktur. Bei einem Vergleich mit dem konstruierten reziproken Gitter in der Abbildung 72 wird deutlich, daß man die Lage der diffusen Reflexe wieder durch die Atomanordnung in der $\{210\}$ -Ebene des Fe_3O_4 oder des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erklären kann. Die Übereinstimmung zwischen dem Beugungsbild und dem Modell ist jedoch besser als nach der Sauerstoffadsorption mit einer Dosis von mehr als 10 L bei Zimmertemperatur. Offensichtlich wird durch Überzufuhr ein höherer Ordnungsgrad in der Adsorptionsschicht erreicht.

Wenn wir die Heizzeit bei 250°C verlängern, können wir das Beugungsdiagramm in Abbildung 78 beobachten. Schließlich bildet sich nach insgesamt 5 min bei 250°C eine (4×4) -Struktur



Abb. 78
Beugungsdiagramm, das die Entstehungsphase der (4x4)-Struktur kennzeichnet ($U_B = 37 \text{ V}$)



Abb. -79
Beugungsdiagramm der (4x4)-Struktur ($U_B = 30 \text{ V}$)

tu, die in der Abbildung 79 zu sehen ist. Diese Überstruktur kann durch kurzzeitiges Erwärmen auf 400°C und anschließendes schnelles Abkühlen mit etwa 25 K/s modifiziert werden. Die Veränderung besteht darin, daß sich diejenigen Überstrukturreflexe aufspalten, die besonders intensivst erscheinen und sich in der Nachbarschaft der Eisenreflexe auf den gedachten Verbindungslinien zum 00-Reflex befinden (Abb. 80). Ihre Lage kann auch durch die Koordinaten $0\ 1, \bar{1}\bar{1}, \bar{1}\ 0$ usw. beschrieben werden.

Betrachtet man die Aufspaltung genauer, so überblät man jeweils zwischen den beiden neuen Reflexen immer noch die Reflexe der (4x4)-Überstruktur. Sie sind wie alle anderen Reflexe der Überstruktur intensitätsschwächer geworden und auch nicht mehr so scharf. Weiterhin ist festzustellen, daß der

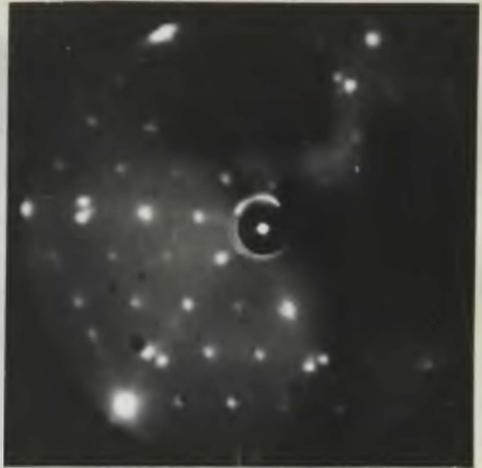


Abb. 80
Beugungsdiagramm der modifizierten (4x4)-Struktur
(UB= 27-V)



Abb. 81
Beugungsdiagramm der modifizierten (4x4)-Struktur
(UB= 77-V)

Abstand der Doppelreflexe vom 00-Reflex größer ist als der der (4x4)-Überstruktur-Reflexe, die zwischen ihnen liegen.

Die Abbildung 81 spiegelt denselben Oberflächenzustand bei einer höheren Primärelektronenenergie wider. Wir sehen deshalb zusätzlich die Reflexe der zweiten Beugungsordnung.

Wiederholt man das kurzzeitige Erwärmen der (4x4)-Struktur auf 400 °C mit nachfolgendem schnellem Abkühlen, verschwinden die Reflexe der Überstruktur vollständig, und es bleiben nur noch die Sisen- und die Doppelreflexe zurück.

Im nächsten Schritt der Wärmebehandlung wurde die (4x4)-Überstruktur für 5 min bei 300 °C geheizt. Es entsteht eine instabile (5x5)-Struktur, die durch das Beugungsdiagramm in



Abb. 82
Beugungsdiagramm der instabilen (5x5)-Struktur
UB= 30 V)

Abbildung 82 belegt wird. Ihre Instabilität besteht darin, daß sie sich als Übergangsstruktur zwischen der (4x4)- und einer (3x3)-Struktur ausbildet und zwar nur, wenn Heizzeit und Temperatur geeignet gewählt werden. Heißt man beispielsweise die (4x4)-Struktur bei 300 °C länger als 5 min, kann die (5x5)-Struktur nicht beobachtet werden. Es entsteht vielmehr unmittelbar eine (3x3)-Struktur. - Ähnlich ist die Situation, falls bei 350 °C 5 min lang geheizt wurde. Bei dieser höheren Temperatur müßte die Heizzeit entsprechend verkürzt werden.

Daß es sich bei der beschriebenen Struktur tatsächlich um eine (5x5)-Struktur handelt, wird sofort deutlich, wenn wir die Lage der Zusatzreflexe auf den Seiten des Sechsecks ausmessen, das von den Eisenreflexen aufgespannt wird. Sie teilen nämlich die Entfernungen zwischen den Eisenreflexen geteilt im Verhältnis 2:3, d.h., wir sehen auf einer Seite nur jeweils einen Zusatzreflex von insgesamt vier, die diesen Abstand in fünf gleiche Abschnitte untergliedern würden. Demnach sind auch auf allen Verbindungslinien zwischen beliebigen Eisenreflexen vier Zusatzreflexe zu erwarten, was man in Abbildung 82 z.B. zwischen den Reflexen 01 und 10 auch sehen kann.

Weiterhin ist aus der Abbildung 82 eine entstehende (3x3)-Struktur zu erkennen; denn es deuten sich bereits diffuse Reflexe an den Stellen $0\ 3$, $3\ 2$ und $3\ 0$ an, die nach längerer

Heizzeit bei 300 °C bis 350 °C in scharfe Interferenzmaxima der (3x3)-Struktur übergehen, wie sich die Abbildung 83 zeigt.

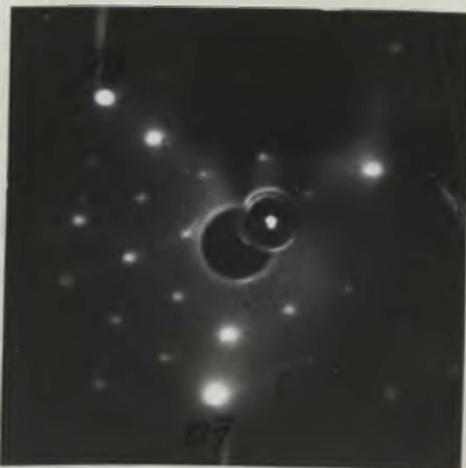


Abb. 83
Beugungsdiagramm der Anfangs-
Phase einer (3x3)-Struktur
(UB = 30 V)

Während dieser Umwandlung verschwinden die Reflexe der (5x5) Überstruktur. Mit der Heizzeit nimmt die hohe Intensität der Reflexe $0\ j, j\ 0$ und $j\ j$, die mit 4sr Intensität der benachbarten Eisenreflexe vergleichbar ist; ab, bis schließlich alle Überstrukturreflexe etwa gleich hell erscheinen (Abb. 84).



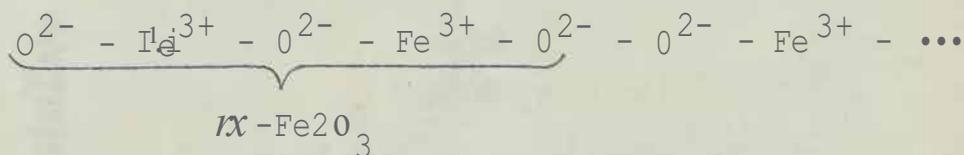
Abb. 84
Beugungsdiagramm der Endphase
einer (3x3)-Struktur
(UB = 30 V)

Vergleicht man bei diesem Oberflächenzustand die Primärenergie der Elektronen geringfügig, so daß die Überstrukturreflexe ($0\ j, j\ 0$ usw. im Beugungsdiagramm auftreten, erscheinen diese im Vergleich zu den anderen Überstrukturreflexen besonders intensitätsstark, doch kann diese Beobachtung nicht durch ein Beugungsbild belegt werden.

Eine Übersicht über das durchgeführte Heizprogramm und die gefundenen Oberflächenstrukturen soll die Abbildung 85 vermitteln. Dabei muß allerdings gesagt werden, daß die schematischen Darstellungen der Beugungsdiagramme alle möglichen Zusatzreflexe enthalten, wie sie sich bei der Konstruktion des reziproken Gitters aus den später diskutierten realen Modellvorstellungen ergeben. In Wirklichkeit treten jedoch bei einer ausgewählten Beschleunigungsspannung diese Reflexe nicht gleichzeitig auf. Die Kreuze kennzeichnen Beugungsmaxima des Eisens und die Kreise besonders intensitätsstarke Überstrukturreflexe.

Im folgenden wollen wir zu den LEED-Diagrammen mögliche Oberflächenmodelle angeben.

Das Beugungsbild der (4x4)-0-Struktur entsteht, wenn man von einer Sauerstoffanordnung ausgeht, die ähnlich ist zu der in der {001}-Ebene bzw. {1121}-Ebene des $\text{CC-Fe}_2\text{O}_3$. Die unterschiedlichen Bezeichnungen für ein und dieselbe kristallographische Ebene ergeben sich daraus, daß im ersten Falle ein dreiaxsiges Koordinatensystem zur Beschreibung des rhomboedrischen Translationsgitters gewählt wurde und im zweiten Falle, entsprechend der Symmetrie senkrecht zur sechszahligen Hauptachse, ein hexagonales System. Zur Kennzeichnung einer Ebene sind dann vier Indizes (hkil), die sogenannten Bravais-Indizes, notwendig, zwischen denen die Bedingung $h + k + i = 0$ erfüllt sein muß. Die Fe_2O_3 {001}-Ebene besitzt eine Translationsperiodizität von $5,41 \text{ \AA}$ und einen eingeschlossenen Winkel von $55,28^\circ$. Die (4x4)-0-Struktur hingegen führt auf eine hexagonale Elementarmasche mit der Seitenlänge $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 15,39 \text{ \AA}$ (Abb. 86). Daraus wird wiederum deutlich, daß die sehr dünne Chemisorptionsschicht wegen der fehlenden Schichtfolge



in [001]-Richtung noch nicht als $\text{ix-Fe}_2\text{O}_3$ angesehen werden

darf, sondern es ist durch Diffusion der Eisenionen in die Sauerstoffschicht eine Anpassungsphase zwischen dem α -Fe und dem γ -Fe $2O_3$ entstanden, deren Atome mit den Eisenatomen der Unterlage periodisch koinzidieren. Infolgedessen kommt es zu einer Mehrfachstreuung an beiden Gittern, die die zahlreichen Zusatzreflexe der (4x4)-Oberstruktur hervorruft.

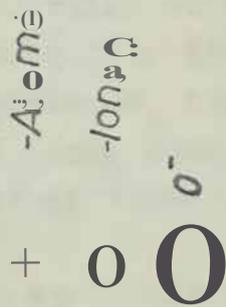
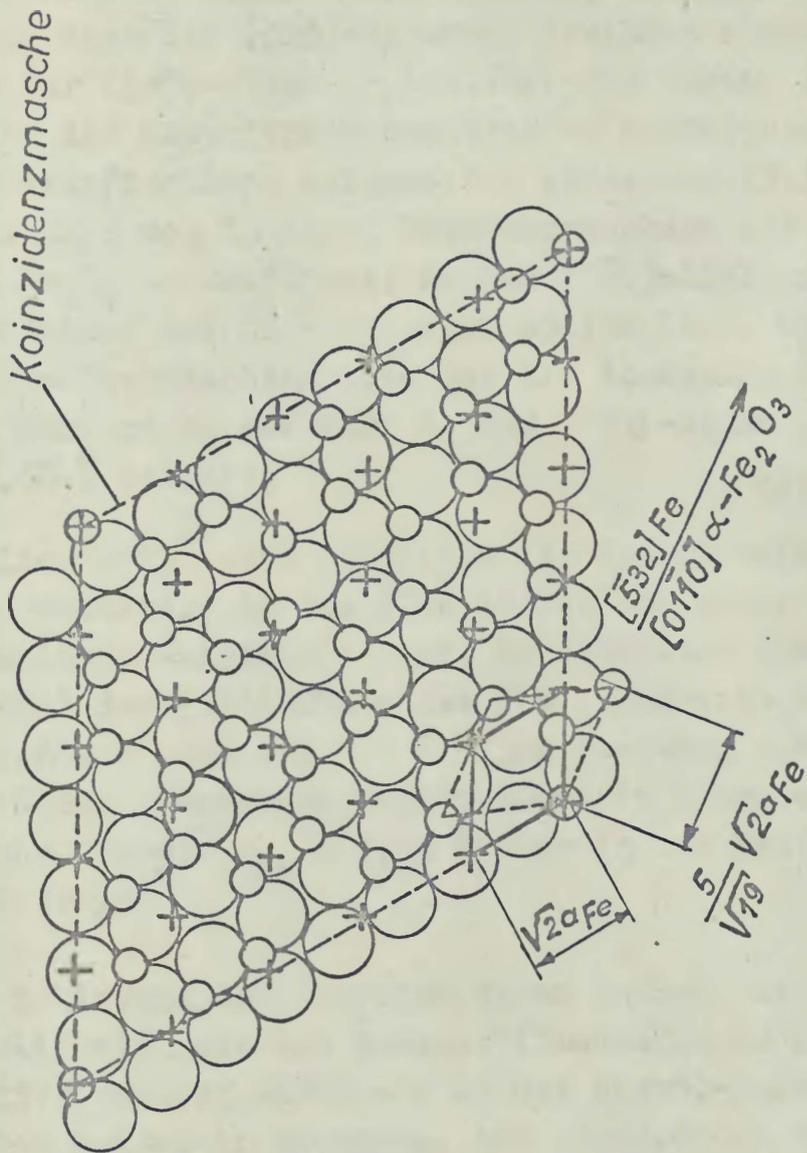
Die Modifikation der (4x4)-Struktur nach kurzzeitigem Erwärmen weist darauf hin, daß sich die Einheitsmasche der Oberflächenschicht um $7,3^\circ$ gegenüber der Substratmasche gedreht hat, und die Koinzidenz aufgehoben ist. Dadurch wird nun unmittelbar die hexagonale Oberflächenmasche mit der Gitterkonstanten a_{Fe} sichtbar, während sie aus der (4x4)-Reflexanordnung nur indirekt über die große Koinzidenzmasche geschlossen werden konnte.

Die Abbildung 87 zeigt ein reales Modell für die (5x5)-Struktur. Die Anordnung der Sauerstoff- und der Eisenionen entspricht der {0001}-Ebene des α -Fe $2O_3$, nur ist die Oberflächenmasche um 7 % kleiner als im kompakten Material; denn die Länge der Basisvektoren beträgt $\frac{b}{\sqrt{19}} \cdot 2 \cdot 8Fe = 4,64 \text{ \AA}$ anstatt 5,03 \AA . Entsprechend den Richtungsangaben in Abbildung 87 fällt jedes fünfte Substratatom mit einem Adsorptionsatom zusammen, so daß wir wieder durch Mehrfachstreuung die Überstrukturreflexe erklären können.

Dieses Modell ist aber nicht das allein mögliche, sondern es ist auch denkbar, daß dieselbe Sauerstoffionenpackung wie in Abbildung 87 das Beugungsbild einer (5x5)-Struktur hervorruft, wenn sie gegenüber der alten Lage um etwa 24° gedreht wird. Die neuen Richtungsangaben wären dann

$$[110] \text{ Fe} \quad \perp \quad [0110] \text{ } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$$

Die Gitterkonstante der hexagonalen Masche würde $\frac{a}{\sqrt{2}} = 5,05 \text{ \AA}$ betragen. Vergleicht man diesen Wert mit den 5,03 \AA der {0001}-Ebene des α -Fe $2O_3$, so findet man eine wesentlich bessere Übereinstimmung. Trotzdem halten wir das erste Modell für wahrscheinlicher, weil wir natürlich, abgesehen von



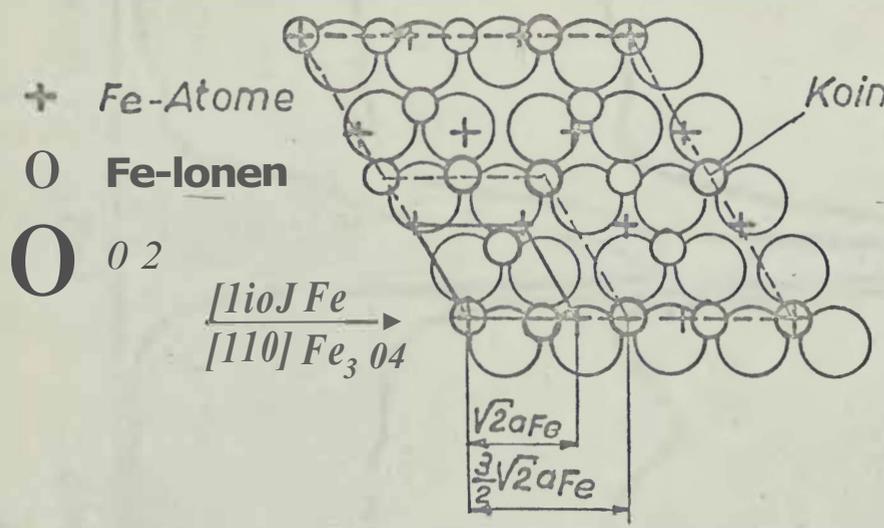
4bb. 87 Reales Oberflächenmodell für die (5x5)-Struktur

einer Drehung um einen Winkel von 6° , mit seiner Sauerstoffionenlücke auch die (3x3)-Struktur erklären können. Die Unterschiede zur (5x5)-Struktur bestehen nur darin, daß sich durch Diffusion die Eisenionenkonzentration erhöht und infolgedessen die Sauerstoffschicht aufgelenkt wird. Die (3x3)-Koinzidenzstruktur kann man in ihrer Entstehungsphase auf (111)-orientiertes Fe_3O_4 zurückführen, dessen [11]-Richtung parallel zur [110]-Richtung des Eisens liegen sollte (Abb. 88a). Die neue hexagonale Oberflächenmasche hat die Abmessung $\frac{3}{2} \sqrt{2} a_{\text{Fe}} = 6,07 \text{ \AA}$, während dieser Wert in der {111}-Ebene des kompakten Fe_3O_4 $5,93 \text{ \AA}$ beträgt.

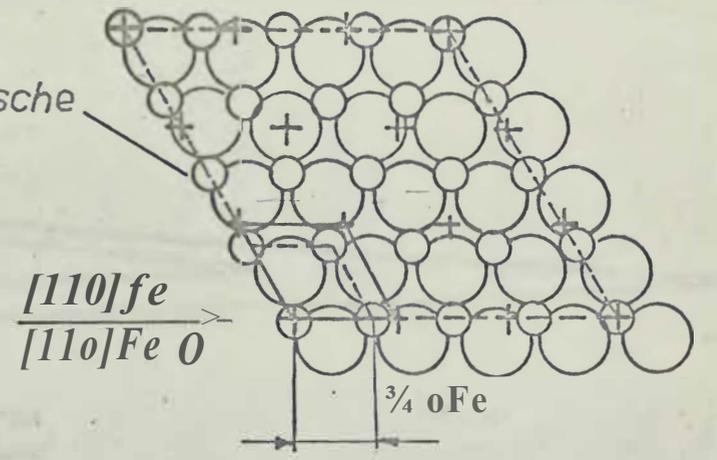
Schließlich folgt nach ausreichender Energiezufuhr die stabile (3x3)-Struktur, in der alle Lücken der Sauerstoffschicht mit Eisenionen aufgefüllt sind. Wir erhalten eine Phase, die strukturell der {111}-Ebene des FeO entspricht und in der [110]-Richtung parallel zur [110]Fe-Richtung aufgewachsen ist. Aus der Koinzidenzmasche ergibt sich ein Atomabstand in der Oberfläche von $\frac{1}{2}(2 a_{\text{Fe}}) = 3,03 \text{ \AA}$, der in der FeO{111}-Ebene $3,06 \text{ \AA}$ beträgt.

Bei der Erklärung der Oberflächenstrukturen an Hand realer Oberflächenmodelle sind wir von Sauerstoffbedeckungen ausgegangen, die dichter gepackt waren als in der p(1x1)-O-Struktur. Stellt man weiter in Rechnung, daß während des Heizprozesses noch Sauerstoffmoleküle desorbieren, scheint eine solche Annahme nicht gerechtfertigt zu sein. Diesem Einwand steht jedoch die Tatsache entgegen, daß durch Oberflächenwanderung Sauerstoffinseln entstehen, deren Bedeckungsgrad einer Dichtepackung entsprechen kann; denn wir beobachten während des Heizens eine zunehmende Intensität der Substratreflexe.

Um weitere Informationen über die Struktur der adsorbierten Phase zu erhalten, wurde die Intensität des 00-Reflexes als Funktion der Primärelektronenenergie mit dem Paraday-Kollektor gemessen. In der Abbildung 89 haben wir die Intensitätskurven für die beobachteten Strukturen zusammengestellt. Die geringen Unterschiede zwischen der p(1x1)-O-Struktur und der



a) Anfangsphase (unstable Struktur):
 $Fe_3 O_{II} (111)$



b) Endphase:
 $Fe O (111)$

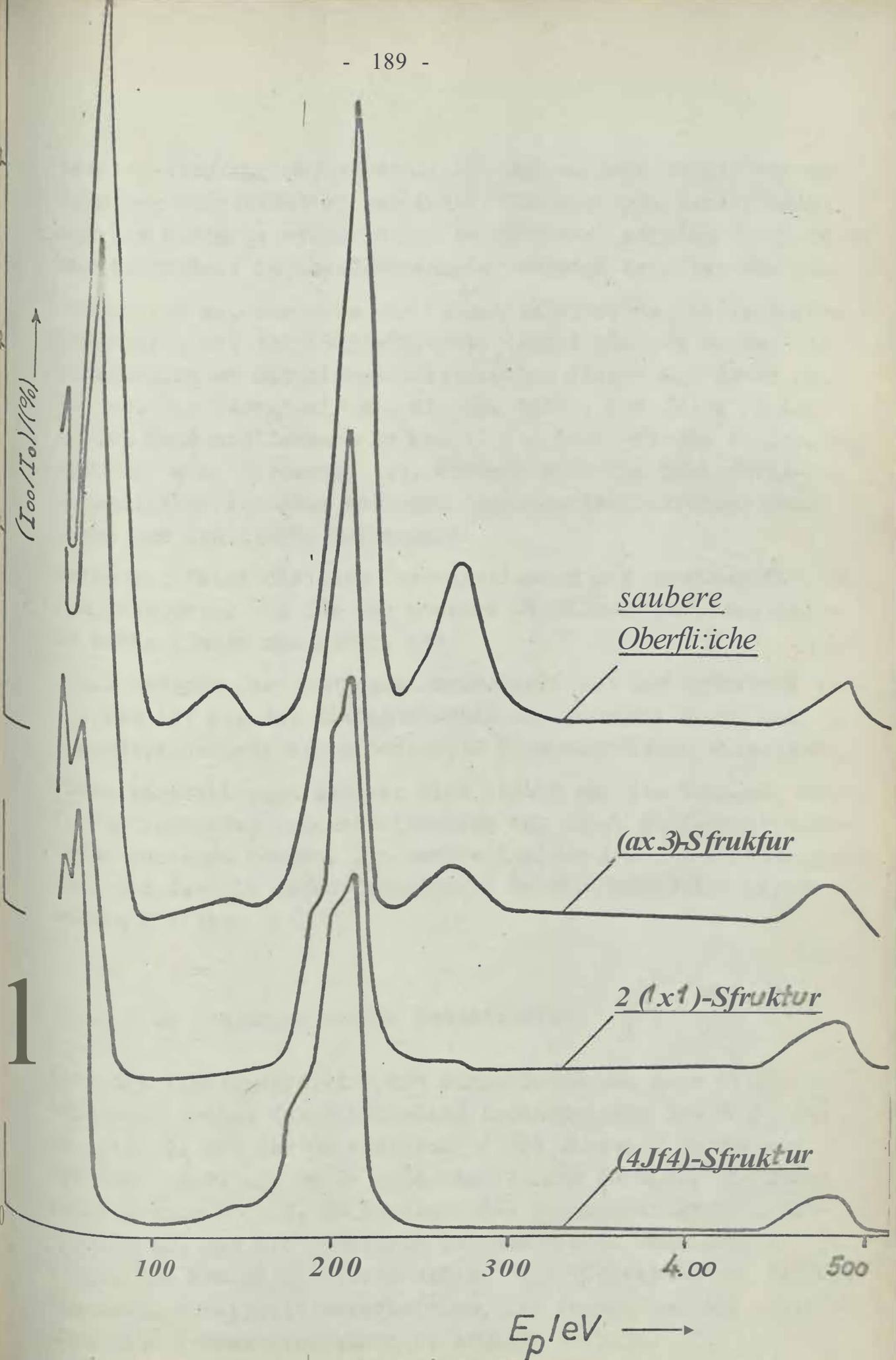


Abb. 89 Intensitlitsspektren flir die beobachteten Ober-
strukturen

C4x4)-0-Struktur machen deutlich, daß während dieser V/armebehandlung hauptsächlich laterale Veränderungen stattfinden, und die Abstände zwischen den benachbarten Atomlagen senkrecht zur Oberfläche im oberflächennahen Bereich erhalten bleiben.

Anders ist es, wenn man die Intensitätsprofile dieser beiden Strukturen mit der (3x3)-Struktur vergleicht. Es fehlen die Nebenmaxima an der ru.ederenergetischen Flanke des Peaks bei 200 eV. Das werden wir als Hinweis dafür, daß anstelle der beiden Sauerstoffebenen im Modell der (4x4)-Struktur (Abb. 86) nur noch eine vorhanden ist, wodurch sich die Zahl unterschiedlicher Abstände zwischen benachbarten Schichten senkrecht zur Oberfläche verringert.

Weiterhin fällt die gute Übereinstimmung der Spektren für die (3x3)-Struktur und für die saubere Oberfläche auf. Als Grundlage dafür konnte man sehen, daß

- der Abstand der Chemisorptionsschicht von der Unterlage derselbe ist wie der Schichtabstand im kompakten Eisen und
- größere Gebiete der unbedeckten Eisenoberfläche existieren.

Diese Verstellungen stützen sich jedoch **auf** die Annahme, daß die betrachteten Intensitätsmaxima nur durch Einfachstreuung zustande kommen. Die genaue Analyse der Intensitätsspektren muß deshalb einer dynamischen Betrachtungsweise vorbehalten bleiben.

3.2.2.2.2 Ausgangszustand: Oxidstruktur

Eine bei Zimmertemperatur mit einer Dosis von mehr als 10^{19} L₀cydierte Probe, deren LEED-Bild Anfangsphasen des Fe_3O_4 bzw. des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit der Orientierung (210) ausweist (siehe Abschnitt 3.2.2.1.0), wurde eine Minute lang geheizt. Die Temperatur betrug 240°C . Es entstand das Beugungsdiagramm in Abbildung 90, das die Abbildung 91 noch einmal schematisch zeigt. Die Kreise markieren diffuse Interferenzmaxima, die mit zunehmender Heizzeit verschwinden, die Punkte und die schräg liegenden Kreuze bedeuten neue scharfe Reflexe.

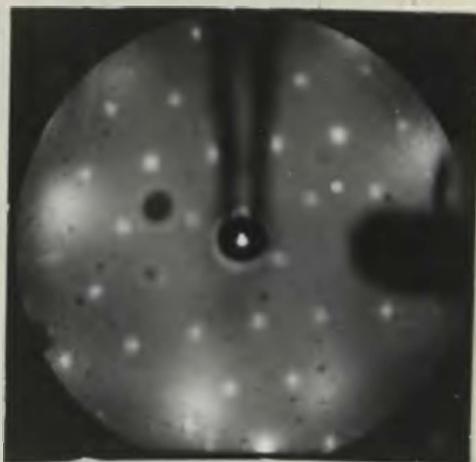
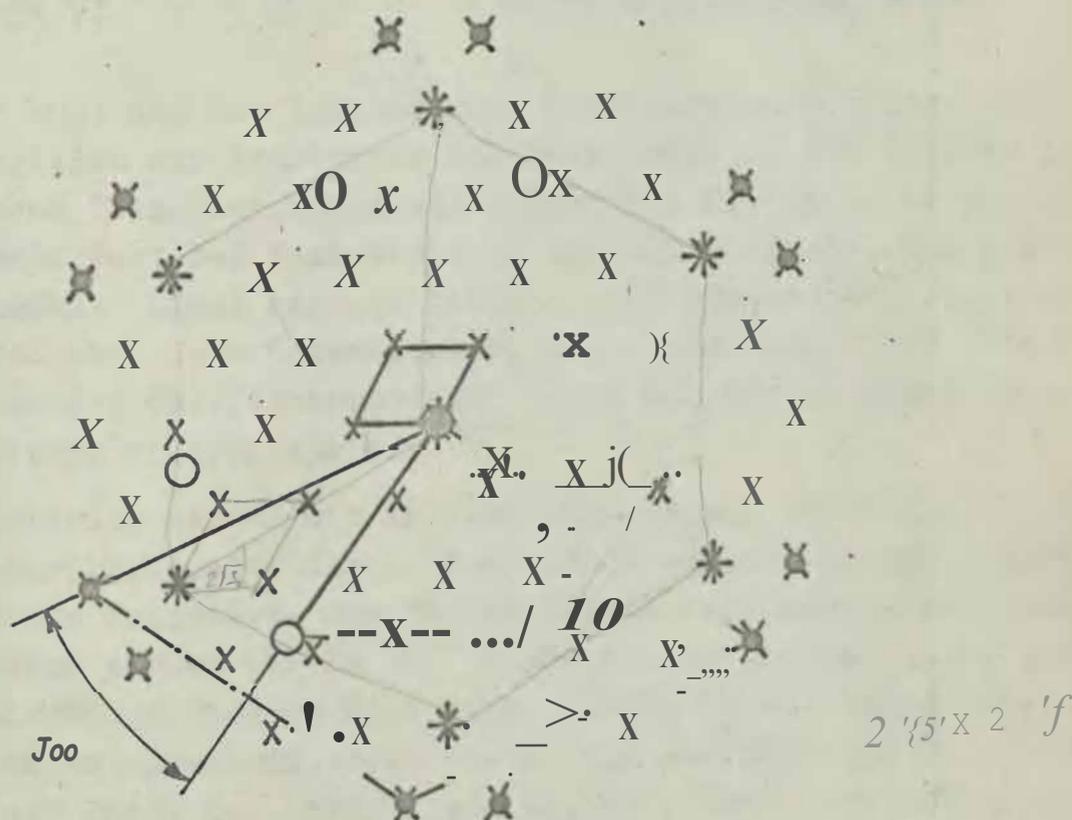


Abb. 90 I
 Beugungsdiagramm einer
 (2V3 x 2(3)-30 -0-Struktur
 Anfangsphase) (UB= 24_V)



REFLEXE

- + - Fe
- 0 - oc-Fe₂O₃
- - FeOdef.
- x - Mehrfachsfreung

Abb. 91 Schematisches Beugungsdiagramm nach Erwärmen der oxy-dierten Probe auf 240 C

Die geometrische Auswertung der scharfen Reflexe liefert eine $Fe(111) (2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})-30^\circ$ -Koinzidenzstruktur, die in der Abbildung 92 am besten ausgebildet ist. Die Strukturbezeichnung

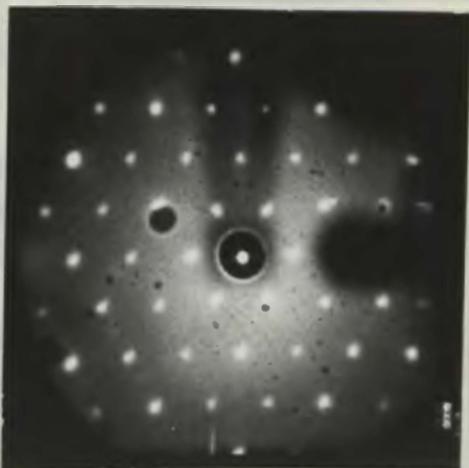
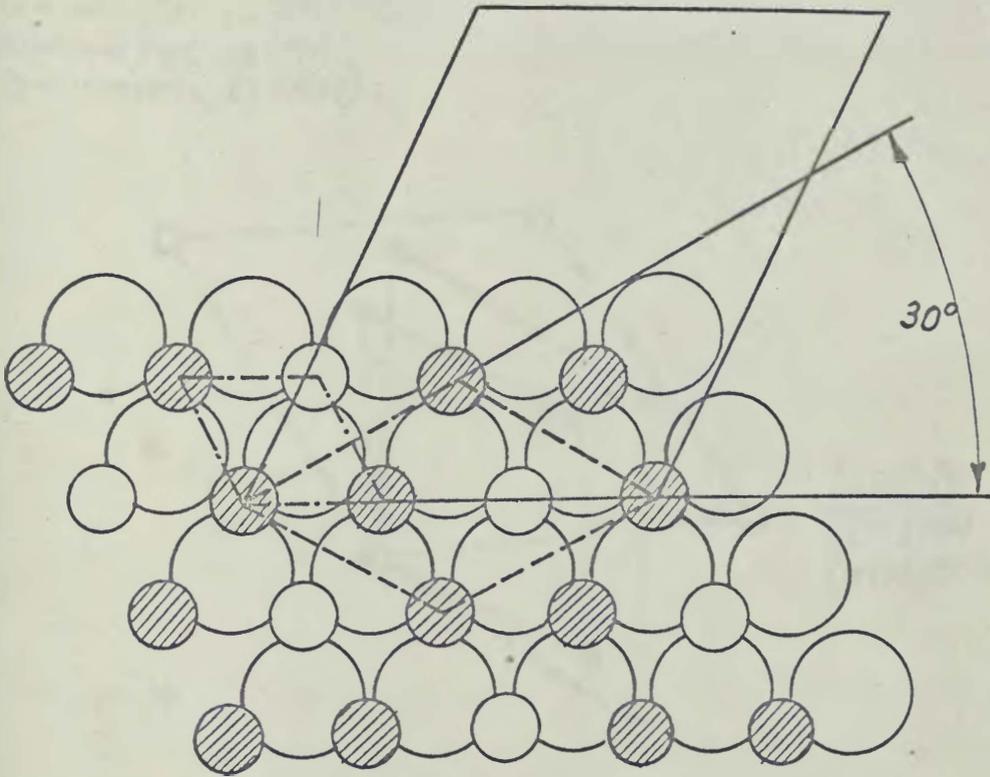


Abb. 92
Beugungsdiagramm der
 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})-30^\circ$ -Struktur
(-UB = 34 V)

drückt aus, daß die Adatome eine Einheitsmasche bilden, die im Vergleich zur primitiven Substratmasche um 30° gedreht ist, und deren Translationsperiodizitäten das $2\sqrt{3}$ -fache betragen. Der große Wert der Periodenlänge weist darauf hin, daß das Beugungsbild nicht einem einzigen Stoff zuzuordnen ist, sondern daß sich eine Koinzidenz zwischen den Atomen der Unterlage und der Oberflächenschicht durch Mehrfachstreuung an beiden Gittern widerspiegelt.

Zur Erklärung nehmen wir in Abbildung 93 an, daß auf der Fe -Oberfläche eine ebene dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen existiert. Die Basisvektoren der Kugelpackung sind und des Eisens können bis zu 10° gegeneinander gedreht sein. Durch den Heizprozeß wandern Eisenionen in die Lücken der Dichtpackung und entsprechend ihrer Verteilung unterscheiden wir zwischen der Phase des $\alpha-Fe_2O_3$ und des FeO . Die Kugelpackung wird dabei aufgebrochen, denn die Eisenionen sind größer als die Lücken.

Die Abbildung 93 enthält die Einheitsmaschen beider Oxide. Zum Vergleich ist auch die Masche des Spinells eingezeichnet, der bei Zimmertemperatur beobachtet wurde.



O — O^{2-} -- Fe_3O_4
 ---- $\alpha-Fe_2O_3$
 (R) **O** - Fe - Ionen - - - $FeO_{de\&}$

Abbo 93 Kugelmodell zur Bildung der Eisenoxide während des Heizprozesses

it den Orientierungen und Richtungsbeziehungen der O dde aus
 äbbildune 94 erhalten wir einen Teil d'er in Abbildung 91 durch
 K:i:eise und Punkte gekennzeichneten Reflexe. Alle moelichen
 d.iffusen Reflexe (Kreise) entstehen, wenn wir zwei Domanen
 "11 (0001)-orientiertem $\alpha-Fe_2O_3$ annehmen, die in bezug auf
 die [110]-Richtung des Eisens um etwa $+20^\circ$ gedreht sind. Die

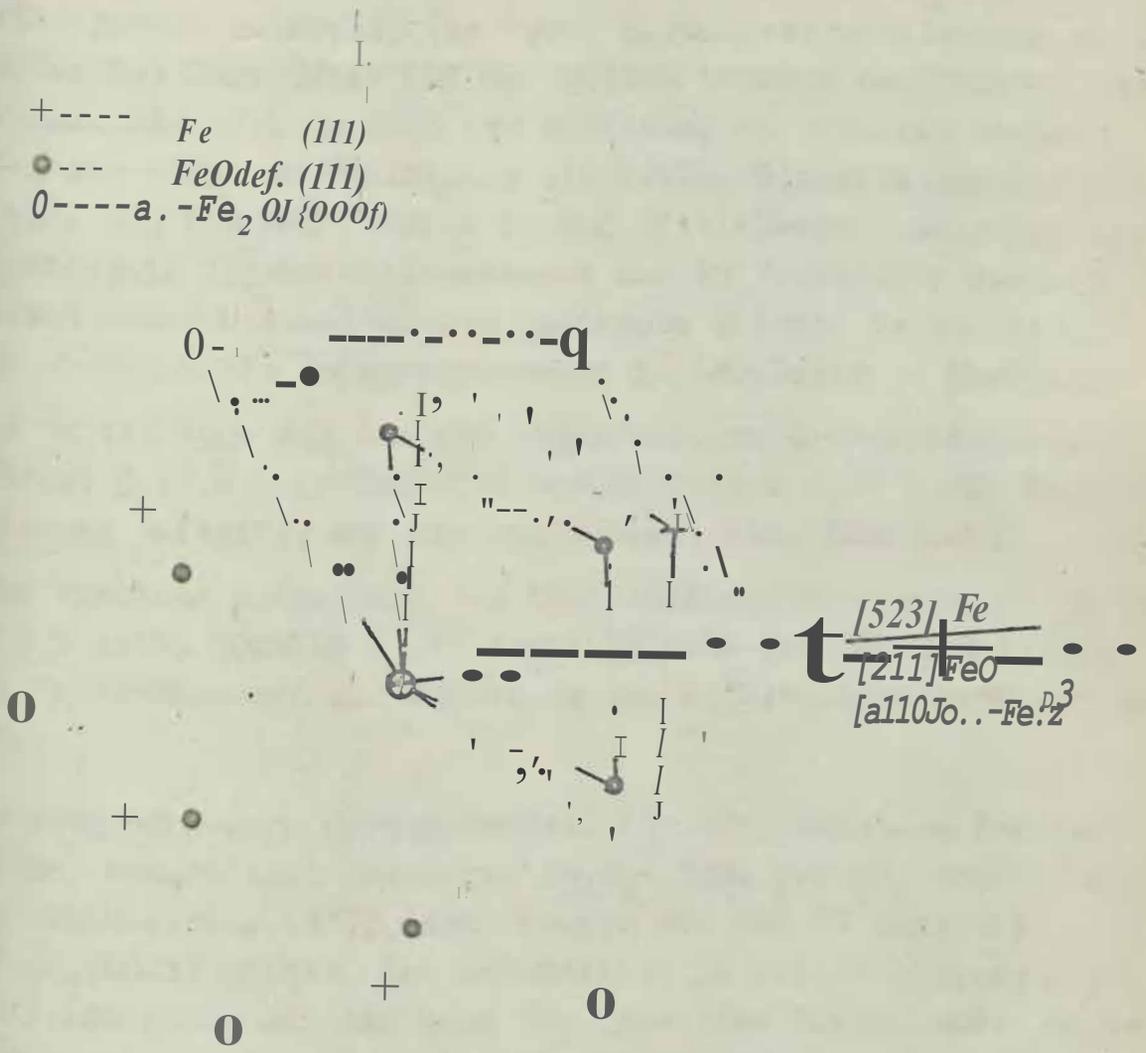


Abb. 94 Reales Strudurmodell zu Abbildung 91

Gitterkonstante an der Oberfläche hat den Wert 5,0 Å. Sie stimmt gut mit dem Wert für den kompakten Stoff (5,03 Å) überein.

Die punktförmigen Reflexe in Abbildung 91 gehören zum FeO(111). Sie entstehen auch in zwei Domänen auf, deren Richtungen [532] und [123] parallel zur Richtung [211] des Eisens liegen.

Während der Heizzeit erhöht sich laufend die Konzentration an Fe²⁺-Ionen in der Sauerstoffadsorptionsschicht, wodurch die diffusen Reflexe des C(-Fe₂O₃) verschwinden und eine vollständige

2V3-Struktur entsteht. Sie korrlt durch Mehrfachstreuung an den Atomen des Substrates und der beiden Domanen des FeO(111) zustande. Das soll an Hand der Abbildung 95 bewiesen werden; denn sie zeigt im Teilbild a die realen Elementarmaschen des Eisens und des FeO jeweils in den {111}-Ebenen sowie die daraus abgeleitete 2{3-Koinzidenzmasche und im Teilbild b das mit diesen Maschen konstruierte reziproke Gitter. Es stimmt mit dem beobachteten Beugungsdiagramm in Abbildung 92 liberein.

Die Seitenlange der dem FeO zugeschriebenen Oberflachenuasche betragt $3,21 \text{ \AA}$ gegenliber den tatsachlichen $3,06 \text{ \AA}$. Da Mehrfachstreuung auftritt, mu.IJdie Oxidschicht sehr dilnn sein.

Eine ahnliche Aufweitung des Oberflachengitters von FeO um etwa 5 % haben PORT'ELE [1.4] sowie LEYGRAF und EKELUND [1.12] hei Untersuchungen zur Oxy-dation der-(110)-Eisenflache gefunden.

Das vorgeschlagene Epitaxiemoell flir die Oxydation der Fe(111)-Plache, wonach sich aus einer Fe₃O₄- bzw. i-Fe₂O₃-Schicht mit der Orienticrung (210) durch Heizen bei 240 °C zunachst -Fe₂O₃(0001) bildet, das schlieBlich in FeO(111) tibergeht, ~~W"tt!"~~die lediglich aus der Lage der gebeugten Intensitaten abgeleitet. Es ist geeignet, wn alle Beugungsbilder, auch in der Reihenfolge ihres Entstehens, zu deuten.

Aus den Untersuchu:ngen von FO.R.. ER und REI}lliARD [3.57] liber die "Korrelation zwi chen Aufbau und Stabilitat von Passiv-Schichten auf Eisen und niedriglegierten Stahlen" und der dort ^Zl.tielten Literatur geht hervor, daB Fe₃O₄- bzw. r-Fe₂O₃-Schichten mit einer Dicke von weniger als 100 \AA als Passivschichten im Sinne des Korrosionsschutzes anzusehen sind. Diese Aussage finden wir bestatigt; denn Fe(111)-Proben, die bei Zirnertemperatur im Ultrahochvakuum oxydiert wurden, zeigen an der Atmosphere eine deutliche Resistenz gegenuber weiterer OJ{:ydation. Die Schutzeigenschaften des Oxidfilmes gehen jedoch bei der beschriebenen Warmebehandlung verloren, worauf bereits ^{13DnsHTEIN} u.a. [3.58] hingewiesen haben. Wir konnten feststellen, daB die Eisenoberflache mit der (2{3 x 213)-30°-0-Struk-

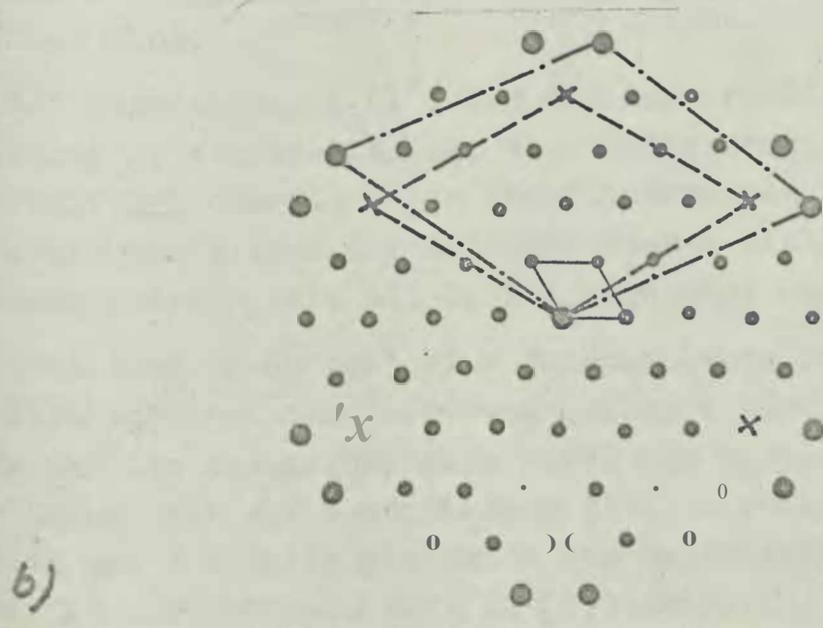
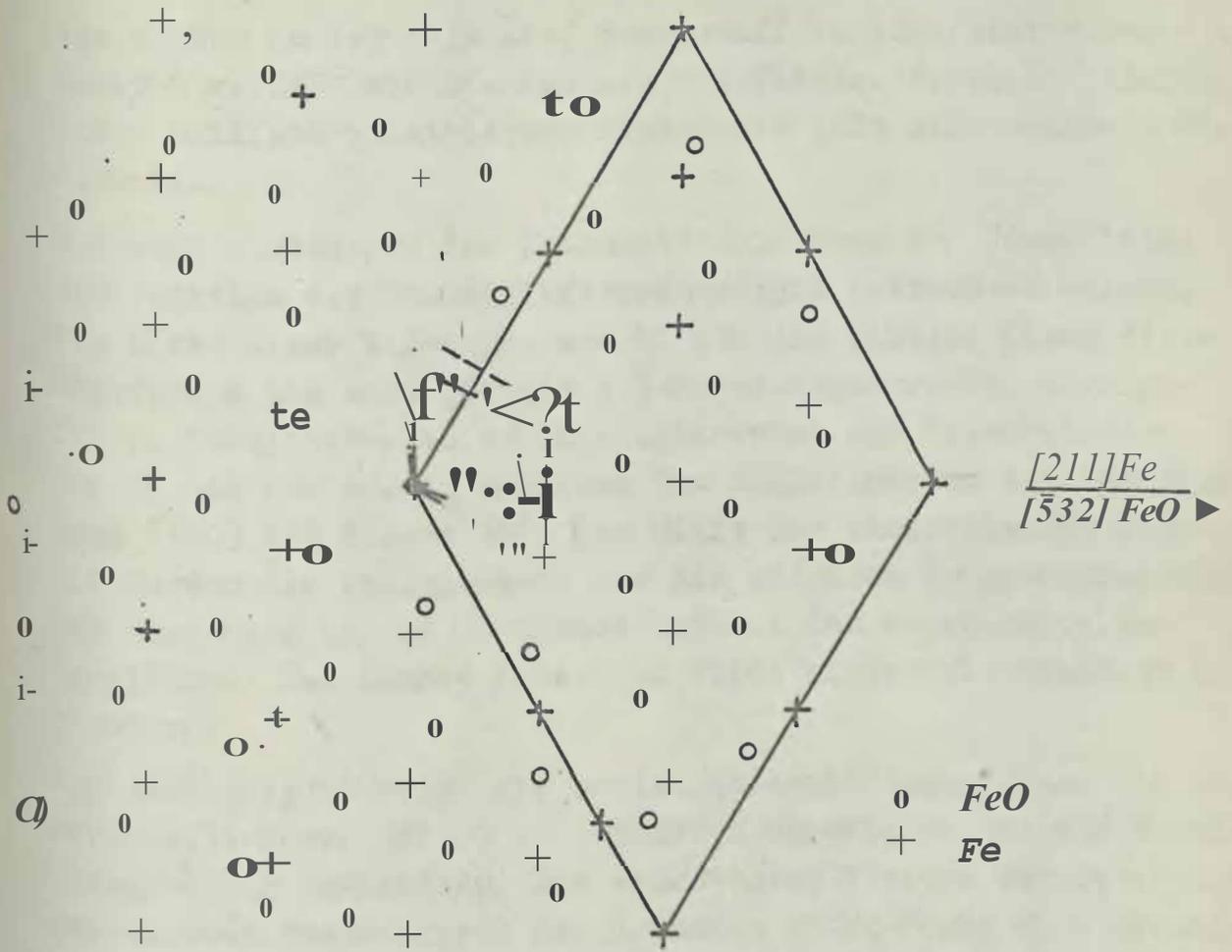


Abb. 95 Modelle der $Fe(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})-30^\circ-0$ -Struktur
 a) Reales Gitter, b) Konstruiertes reziprokes Gitter

tur erneut in der Lage ist, Sauerstoff zu adsorbieren und sich ähnlich verhält wie die saubere Oberfläche. Diese Aktivierung einer oxidisch passivierten Eisenprobe läßt sich mehrmals wiederholen.

Nun soll zusätzlich die Intensitätsänderung des 00-Reflexes als Funktion der Primärelektronenenergie betrachtet werden. Wir haben diese Messungen sowohl für die saubere Eisen(111)-Oberfläche als auch für die 2f3-Koinzidenzstruktur durchgeführt. Dabei betragen der Einfallswinkel der Primärelektronen 7° und das Azimut zwischen der Einfallsebene und der Richtung [110] des Eisens 10° . Mit Hilfe der kinematischen Theorie wurden die Energiewerte für die primären Bragg-Maxima nach der Beziehung (3.15) berechnet und mit den experimentellen verglichen. Das innere Potential wurde wieder als konstant angenommen.

Die Abbildung 96 zeigt die beiden Intensitätsspektren. Die gestrichelte Kurve gehört zur sauberen Oberfläche und die durchgezogene zur oxidierten. Die senkrechten Striche markieren die berechneten Energiewerte der primären Bragg-Peaks ohne Berücksichtigung des inneren Potentials. Weiterhin treten zahlreiche sekundäre Bragg-Maxima auf, die auf dynamische Effekte zurückzuführen sind.

Aus der Darstellung $E_1(1^2)$ für die saubere Eisenoberfläche in Abbildung 97 ermittelten wir eine Gitterkonstante von $2,50 \text{ \AA}$ senkrecht zur Oberfläche im oberflächennahen Gebiet. In den entsprechenden Bereichen stimmt die Gitterkonstante mit derjenigen des Volturnens überein, die mit $2,48 \text{ \AA}$ angegeben wird.

Die Abbildung 98 enthält eine entsprechende Gerade für die 2f3-Struktur: Bei der Zuordnung zwischen den primären Bragg-Peaks und der Beugungsordnung haben wir angenommen, daß eine eO-Schicht mit der Orientierung (111) vorhanden ist, wie sie bereits aus den Reflexabständen des Beugungsbildes gefolgert wurde. In ihr wechseln sich in [111]-Richtung hintereinander, wie z.B. die Chloride nur aus Eisenionen oder nur aus Sauerstoffionen bestehen. Für den Abstand zweier Schichten derselben Atomsorte liefert die Gerade den Wert $2,16 \text{ \AA}$. Da dieser Abstand im

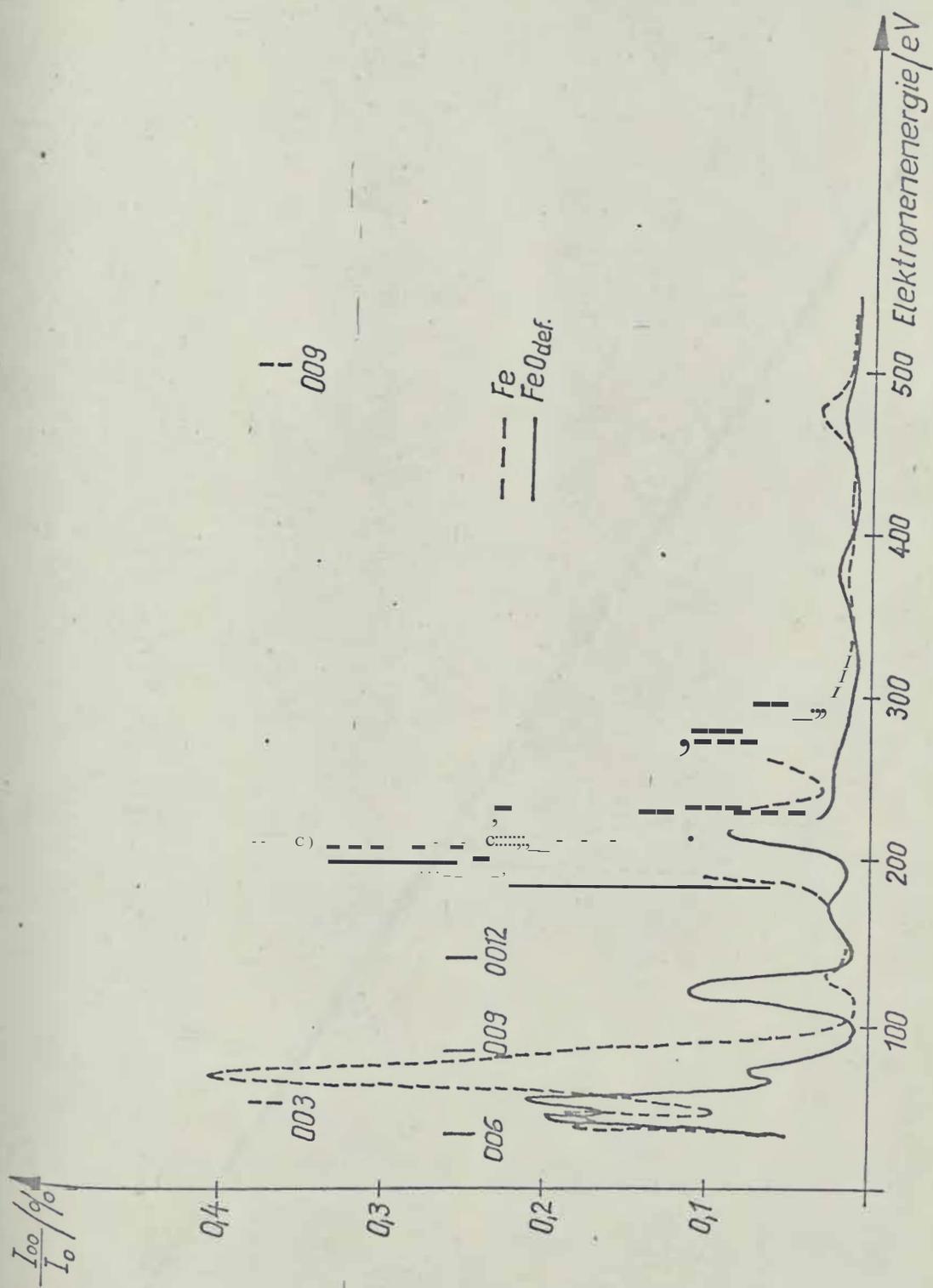


Abb. 96

Intensität des 00-Reflexes als Funktion der Primärelektronenenergie

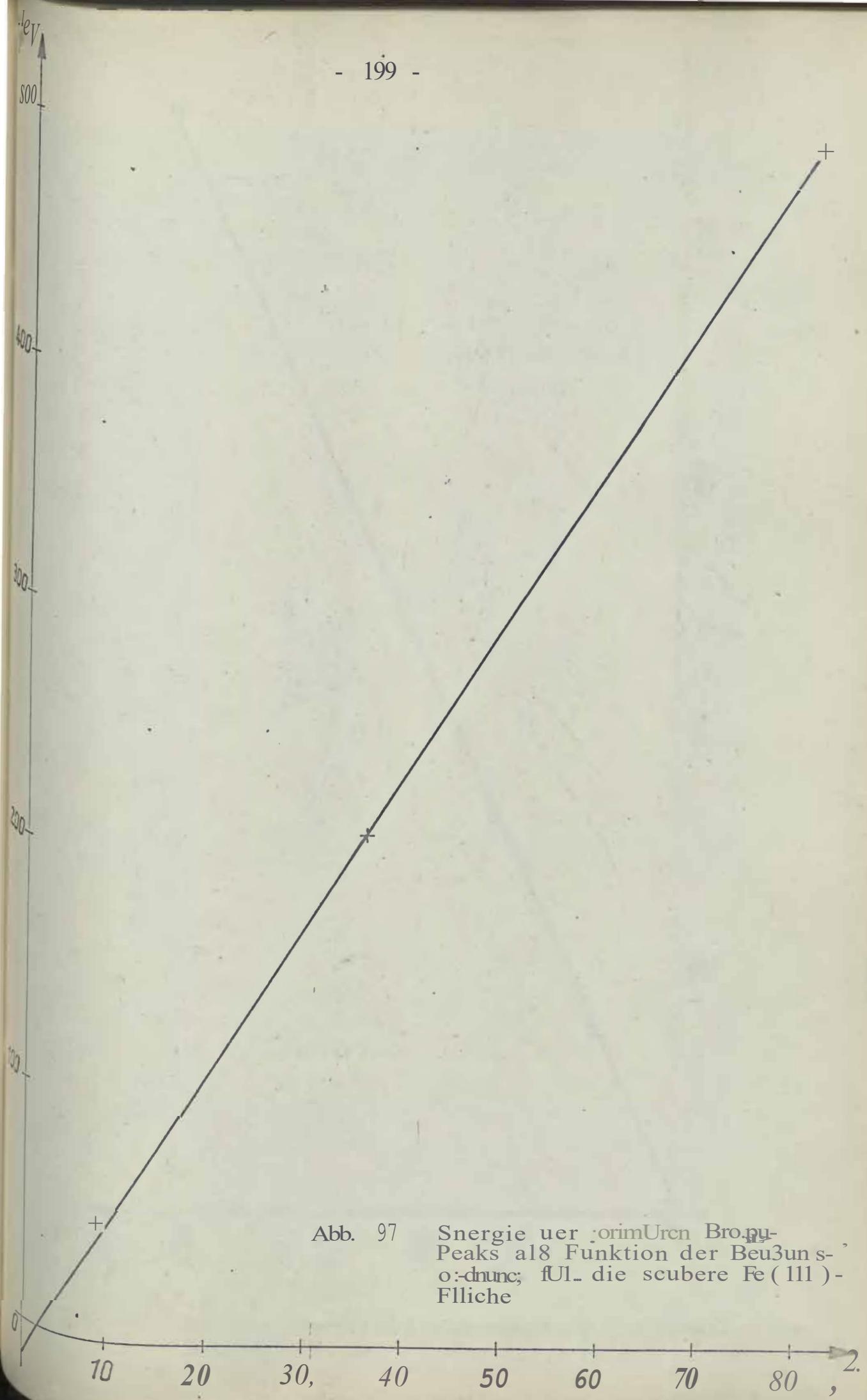


Abb. 97 Energie der primären Bragg-Peaks als Funktion der Beugungswinkel; für die saubere Fe(111)-Fläche

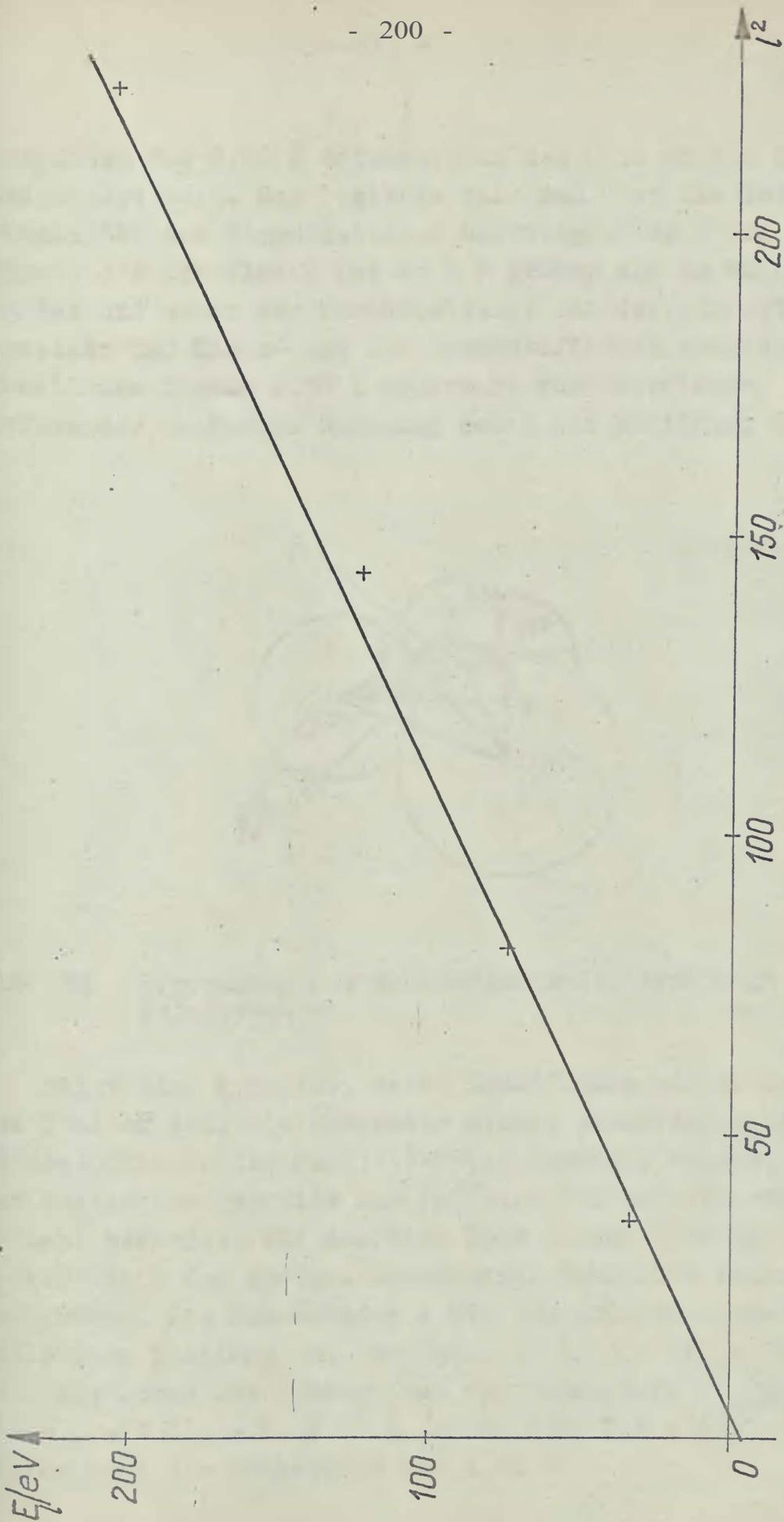


Abb. 98

:Cnc:cic der primtiren Eratp;- eal:s ..Is FHn.(tion der
:Jcu unc6ordnun0 flir die $\sqrt{2} \times 2(5)-30'$ -Koin:ddcn -
ctruktur

kompakten FeO 2,50 Å beträgt, muß das Oxid an der Oberfläche deformiert sein. Das Ergebnis kann man über die laterale Periodizität des Beugungsbildes bestätigen; denn die Gitterkonstante der Oberfläche ist um 5 % größer als im Volumen des Oxides und unter der Voraussetzung, daß der kürzeste Abstand zwischen den Eisen- und den Sauerstoffionen konstant bleibt, erhält man daraus 2,18 Å senkrecht zur Oberfläche. Die Einzelheiten der einfachen Rechnung gehen aus Abbildung 99 hervor.

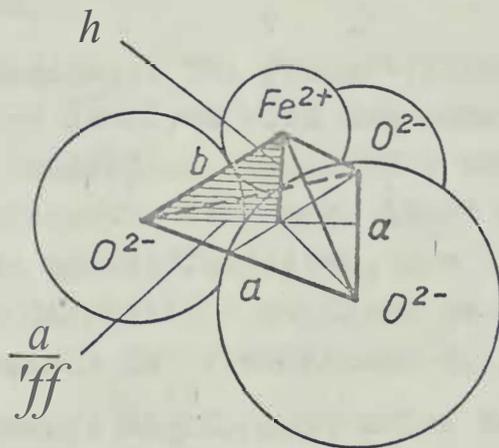


Abb. 99 Berechnung des Schichtabstandes senkrecht zur 2fJ-Struktur

Sie zeigt eine Pyramide, deren Grundfläche ein gleichseitiges Dreieck ist. Die Eckpunkte dieser Grundfläche sind mit Sauerstoffionen der FeO(111)-Ebene besetzt, während sich an der Spitze der Pyramide ein Fe²⁺-Ion der benachbarten Eisen-Schicht befindet. Die doppelte Höhe dieser Pyramide entspricht dann dem Abstand identischer Schichten senkrecht zur Oberfläche. Die Seitenlänge a der Grundfläche wurde aus der Reflexlage bestimmt und beträgt 3,21 Å. Die Seitenlänge b soll die Summe der Ionenradien von Sauerstoff (1,35 Å) und Eisen (0,80 Å), d.h. 2,15 Å, sein. Nach $2h = 2\sqrt{b^2 - a^2/3}$ ergibt sich der Zahlenwert von 2,18 Å.

3.3. Oxydation der schwefelbedeckten Oberfläche

Im Abschnitt 3.1., der sich mit der Präparation der sauberen Oberfläche beschäftigt, haben wir die qualitative und die quantitative Zusammensetzung der Oberflächenschicht als Funktion der Temperatur mittels AES untersucht (Abb. 14). Es wurde deutlich, daß oberhalb von 400 °C verstärkt Schwefel aus dem Volumen an die Oberfläche diffundiert, weshalb wir ein Heizen der Probe bei Temperaturen zwischen 350 °C und 400 °C nach dem Ionenbeschuss als optimal ansehen, um die saubere Oberfläche herzustellen.

Häufig und insbesondere bei Fragestellungen aus den Gebieten der Korrosion und Katalyse wird man aber Oberflächenverunreinigungen nicht beseitigen können oder wollen; sei es, weil die Reaktionstemperatur sehr hoch liegt und ständig Vollflächenverunreinigungen nachdiffundieren, der Einfluß von Schadstoffen auf den Reaktionsablauf studiert werden soll oder eine Synthesereaktion mit den Fremdatomen beabsichtigt ist.

Die zuletzt genannte Möglichkeit weist darüber hinaus einen Weg, um eventuell ohne Ionenbeschuss über eine Reinigungsreaktion die saubere Oberfläche zu präparieren; denn es sind verschiedene Systeme bekannt, wie z.B. Kohlenstoff auf Nickel [3.59], [3.60], [3.61], Schwefel auf Nickel [3.61], [3.62] und Schwefel auf Kupfer [3.64], für die das durch Oxydation gelungen ist.

Aus diesen Gründen haben wir auch die Oxydation der teilweise mit Schwefel bedeckten Eisen(111)-Oberfläche untersucht.

3.3.1. AES-Messungen

Um die saubere Oberfläche definiert mit Schwefel anzureichern, wurde die Probe gemäß der Abbildung 14 geheizt. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die den Temperaturen zugeordneten Bedeckungsgrade 08 Zustände charakterisieren, die von der Volumenkonzentration abhängen und sich nach unterschiedlich

langer Heizzeit einstellen. Wir haben deshalb den Schwefelbedeckungsgrad 08 aus der Abbildung 14 nur als Richtwert angesehen und vor der Oxydation noch einmal mittels AES bestimmt. Das ist möglich, wenn wir in die kalibrierte Gleichung (3.45), d.h. $C_{11}(E_{VKY} = 703 \text{ eV}) = 12,6 \text{ MS}_{\text{filr}} (I_{AL}/I_{AS}) \exp.$ das experimentelle Verhältnis $\{APPH(S)14afAPPH(Fe)703\} (703/148)$ des S-148 eV-Signala zum Fe-10,1 eV-Signal und für $9SO_{\text{gr.aria}}$ entsprechenden Werte aus der Tabelle 2 einsetzen.

Die beiden Oberflächenzustände mit $\theta = 0,3$ und $0,7$ haben wir ausgewählt, um sie bei Zimmertemperatur und einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ Torr einer wachsenden O_2 -Dosis auszusetzen. Für das Anfangsstadium der Adsorption sind die Ergebnisse in der Abbildung 100 zusammengestellt.

Wie bei der Sauerstoffadsorption auf der sauberen Eisenoberfläche läßt sich auch hier empirisch zeigen, daß der gesessene Zusammenhang zwischen dem Auger-Signalverhältnis von Sauerstoff zum Eisen und der Dosis durch eine Proportionalität zur Wurzel aus der Dosis angenähert werden kann. Obwohl es dieses Vorgehen nicht erlaubt, auf physikalisch-chemische Prozesse zu schließen, die sich während der Adsorption von Sauerstoff auf der schwefelbedeckten Oberfläche abspielen, gibt es uns die Möglichkeit, die experimentellen Kurven mathematisch zu beschreiben. Die Zuordnung zwischen den Auger-Signalen und den Sauerstoffbedeckungsgraden erfolgte wieder mit Hilfe der Beziehung (3.45). Dabei wurde allerdings beachtet gelassen, daß das Substratsignal A_i beim Passieren der Schwefelbedeckung geschwächt wird. Der mögliche maximale Fehler soll für den Fall einer Monoschicht Schwefel auf Eisen nach (3.69) abgeschätzt werden. Dann hat der Fehlerwert etwa einen Wert von 0,1, so daß wir für (3.69) auch näherungsweise

$$I_{AS}(x) = I_{AS} \left(1 - \frac{x}{10 \cdot \cos \alpha_0} \right) = 0,9 I_{ASFe} \quad (3.85)$$

beschreiben können. Die Fehler liegen also unter 10 %, und wir sind im Hinblick auf qualitative Aussagen berechtigt, den **Einfluß** des Schwefels auf die Bestimmung des Sauerstoffbedeckungsgrades zu vernachlässigen.

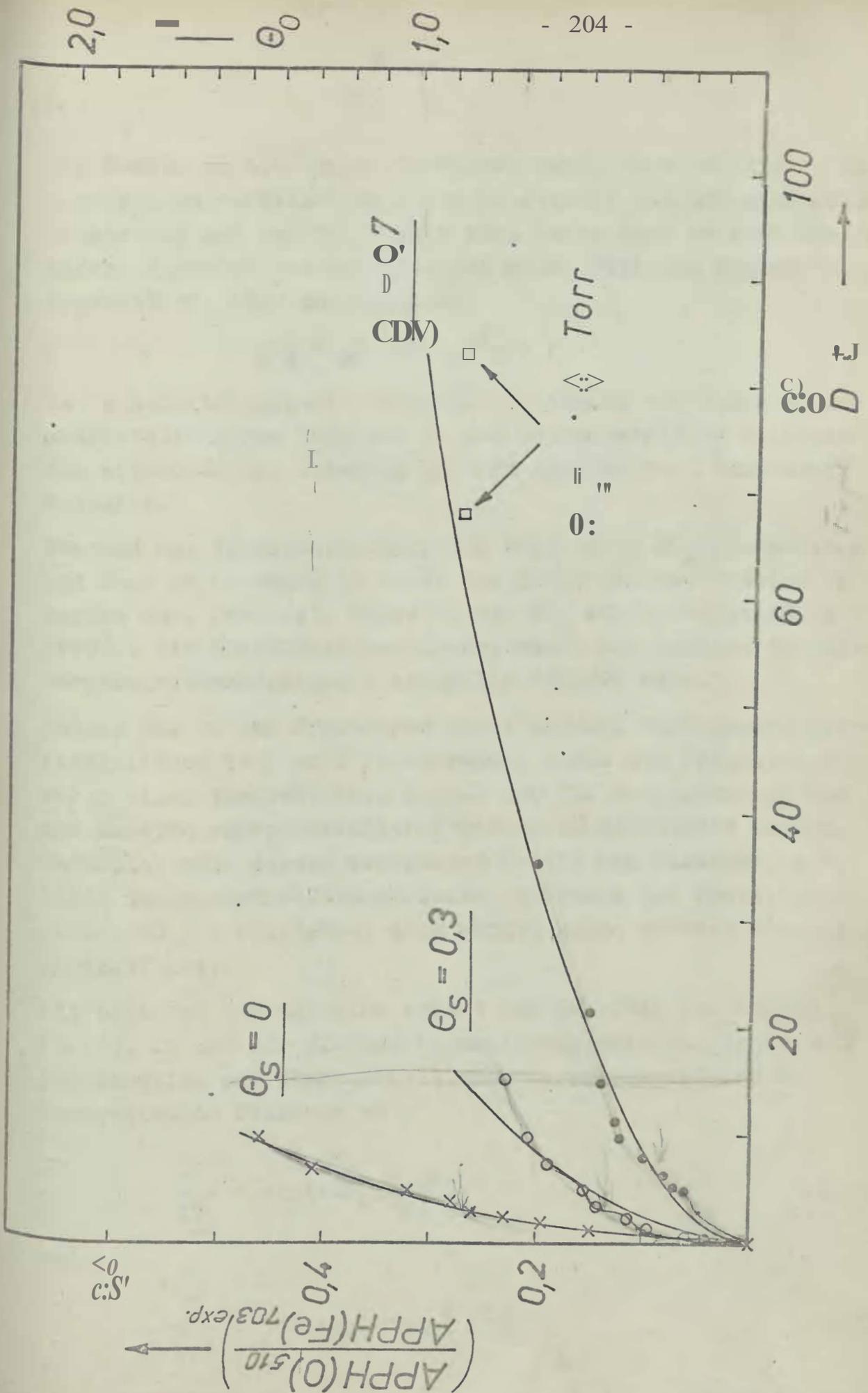


Abb. 100

Aueer-Peak:hohonverhaltnis von Sauerstoff und Eisen als MaB des Bedeckungsgrades θ_0 in Abha.r...gigkej tvon der Dosis D flir verschiedene Schnvefelvorbedeckungen e_s

Die Kurven in Abbildung 100 weisen deutlich eine Abnahme der Adsorptionsgeschwindigkeit für Sauerstoff mit der Schwefelanreicherung auf der Oberfläche aus. Dafür kannes zwei Ursachen geben. Entweder der Schwefel hat einen Teil der freien Valenzen abgesättigt, oder die Reaktion



ist geschwindigkeitsbestimmend. Sie konnte auf Grund eines autokatalytischen Effektes an der Eisenoberfläche zwischen dem abgesonderten Schwefel und dem adsorbierten Sauerstoff ablaufen.

Während der Sauerstoffadsorption mußte dann SO₂ desorbieren und zwar um so mehr; je höher die Schwefelkonzentration zu Beginn war. Durch die Emission von SO₂ würde zwangsläufig Sauerstoff die Oberfläche verlassen, womit die Abnahme der Adsorptionsgeschwindigkeit ebenfalls erklärt wäre.

Welche der beiden Hypothesen unter unseren Bedingungen wahrscheinlicher ist, soll im folgenden durch den Vergleich zwischen einem theoretischen Modell für die Gasphasenreaktion und unseren experimentellen Ergebnissen diskutiert werden. Natürlich wäre diesem indirekten Beweis ein direkter, z.B. durch den massenspektrometrischen Nachweis des Reaktionsproduktes SO₂, vorzuziehen, doch wurden keine solchen Messungen durchgeführt.

Wir beziehen uns auf eine Arbeit von HOLLOWAY und HUDSON [3.65], in der sie die Reaktionskinetik zwischen Sauerstoff und Schwefel auf einer Ni(111)-Fläche untersucht und die theoretischen Gleichungen

$$\frac{I_A^S}{I_{AA}^S} = \exp(-KN_0 p_0^2 t^2) \quad (3.86)$$

Und

$$1 - \frac{I_A^0}{I(\infty)} = 1 - \exp(-KN_0 p_0^2 t^2) \quad (3.87)$$

für die Abnahme des Schwefelsignales $r!$ in bezug auf das Signal des Anfangszustandes ri bzw. für die Zunahme des Sauerstoffsignales rf in bezug auf das Sättigungssignal $I(\infty)$

als Funktion der Dosis θ_0 angegeben haben. K ist eine Konstante, in die die mittlere Verweilzeit und der Oberflächendiffusionskoeffizient des Sauerstoffes eingehen. N_0 kennzeichnet die Zahl der "aktiven Zentren" (Strukturdefekte) pro Fläche in der Schwefelbedeckung zu Beginn der Reaktion. Ihrem theoretischen Modell liegen die Annahmen zugrunde, daß

- die Reaktion bei einer bestimmten Konzentration aktiver Zentren beginnt und
- fortschreitet, indem während der Reaktion weitere Defekte im Umkreis der Anfangszentren entstehen.

Der Sauerstoff wird an diesen Stellen adsorbiert und bildet so Inseln in der Schwefelbedeckung, wodurch die Gasphasenreaktion möglich wird.

Da sich das Auger-Signalverhältnis in (3.87) nur um einen konstanten Faktor vom Bedeckungsgrad θ_0 unterscheidet, können wir dafür auch

$$\theta_0 = 1 - \exp(-KN_0 p_{O_2}^2 t^2) \quad (3.88)$$

schreiben. Verwenden wir $KN_0 = 7 \cdot 10^5 \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-2}$ aus [3.65], geht (3.88) nach einer Reihenentwicklung in

$$\theta_0 \sim KN_0 p_{O_2}^2 t^2 = KN_0 D^2$$

Überdies ist gezeigt, daß unsere experimentellen Ergebnisse, die näherungsweise die Proportionalität $\theta_0 \sim \sqrt{D}$ widerspiegeln, nicht mit der Vorstellung von einer katalytischen Oxydation des Schwefels zu vereinbaren sind. Das schließt aber zunächst noch nicht die Möglichkeit einer solchen Reaktion bei höheren Sauerstoffpartialdrücken aus.

Im Anfangsschritt der Sauerstoffadsorption auf einer schwefelbedeckten Fe(111)-Fläche bei $2 \cdot 10^{-8}$ Torr und Zimmertemperatur läßt sich die Dosisabhängigkeit des Bedeckungsgrades vielmehr wie folgt empirisch beschreiben:

$$\theta_0 = \frac{1}{B(\theta_S)} \left\{ \sqrt{1 + 2B(\theta_S) K_A'(D+D_0)} - 1 \right\} \quad (3.90)$$

D_0 ist eine Konstante, die bei der Anpassung von (3.90) unsere experimentellen Kurven Null gesetzt werden konnte. Kl besitzt den Wert 10^6 Torr-ls-l.

Die Abhängigkeit des Koeffizienten B vom Schwefelbedeckungsgrad θ_S kann aus der Abbildung 101 entnommen werden und lässt sich durch die Gleichung

$$B(\theta_S) = 340 e^{2\theta_S} + 7,5 \quad (3.91)$$

beschreiben. In **dieser** Abbildung sind für $\theta_S = 0; 0,3$ und $0,7$ diejenigen B-Werte eingetragen, die zu den kleinsten quadratischen Abweichungen zwischen den gemessenen Kurven in Abbildung 100 und den nach (3.90) berechneten führen.

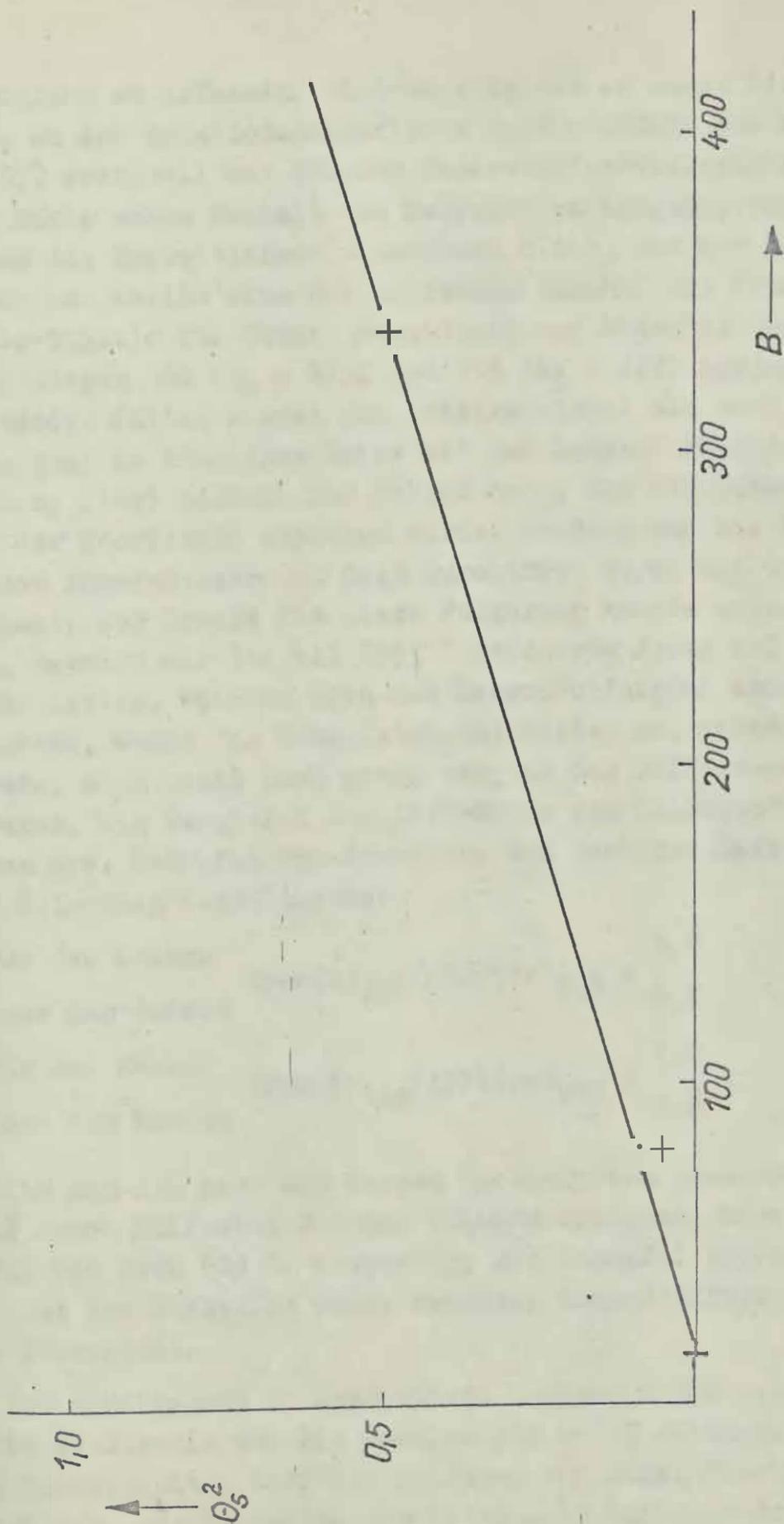
Da wir die empirische Formel (3.90) mit Baus (3.91) nur über Adsorptionsexperimente an Eisenflächen mit einem Schwefelbedeckungsgrad zwischen Null- und Eins gefunden haben, wollen wir ihre Gültigkeit auf diesen Bereich einschränken.

Berechnen wir mit Hilfe von (3.90) die Haftwahrscheinlichkeit

$$s = \frac{1}{A} \frac{d\theta}{dt}$$

und diskutieren sie bei fester Sauerstoffdosis D als Funktion von θ_S , dann zeigt sich folgendes. Eine mit $\theta_S = 0,7$ vorbereitete Probe besitzt nach einer Sauerstoffexposition von 5 L einen Gesamtbedeckungsgrad ($\theta = \theta_g + \theta_0$) von etwa einer Monoschicht (Abb. 100). Dieselbe Bedeckung, allerdings nur aus Sauerstoff bestehend, erhält man nach der gleichen Dosis auch auf der ursprünglich sauberen Oberfläche. Obwohl nun kein Unterschied im Gesamtbedeckungsgrad besteht, beträgt die Haftwahrscheinlichkeit für Sauerstoff auf der vor allem mit Schwefel bedeckten Oberfläche im Vergleich zu der ausschließlich mit Sauerstoff bedeckten nur noch 20%. Die Schwefelionen machen die Eisenoberfläche chemisch inaktiv, d.h. unter anderem auch beständiger gegen Korrosion.

In den folgenden Experimenten haben wir nun die Sauerstoffdosis weiter erhöht, um den Übergang von der Adsorption zur



Abbo 101 .Anderung des Koeffizienten B in (3.91) als Funktion des Schwefelbedeckungsgrades e_s^2 .

Oxidation zu erfassen. Gleichzeitig war es unser Ziel zu klären, ob der Reaktionsmechanismus nach HOLLOWAY und HUDSON [3.65] eventuell bei höheren Sauerstoffpartialdrücken abläuft. Die Dosis wurde deshalb von Meßpunkt zu Meßpunkt verdoppelt, indem die Expositionszeit konstant blieb, und der Sauerstoffdruck um jeweils eine Größenordnung zunahm. Die Änderungen der Auger-Signale für Eisen, Sauerstoff und Schwefel sind in den Abbildungen 102 ($\delta_s = 0,3$) und 103 ($\delta_s = 0,7$) dargestellt. Da in beiden Fällen sowohl das Substratsignal als auch das Schwefelsignal in ähnlicher Weise mit der Sauerstoffexposition abnehmen, liegt bereits der Schluß nahe, daß der Schwefel nicht von der Oberfläche entfernt wurde, sondern daß die Intensität seiner Auger-Elektronen beim Durchtritt durch die Oxidschicht abnimmt. Der Beweis für diese Folgerung konnte erbracht werden, nachdem wir die mit 5555 L oxydierte Probe auf 350 °C erwärmt hatten. Während sich das Sauerstoffsignal erheblich verringerte, wuchs das Schwefelsignal wieder an, obwohl die Temperatur noch nicht hoch genug war, um den Diffusionsprozeß anzuregen. Ein Vergleich der APPH-Werte von Sauerstoff und Eisen bzw. Schwefel und Eisen vor und nach dem Heizen liefert die folgenden Verhältnisse:

- vor dem Heizen		2,9
- nach dem Heizen	$\text{APPH}(O) 510 / \text{APPH}(\text{Fe}) 703 =$	0,7
- vor dem Heizen		1,0
- nach dem Heizen	$\text{APPH}(S) 14a / \text{APPH}(\text{Fe}) 703 =$	1,2

Wollte man den nach dem Heizen beobachteten Schwefelbedeckungsgrad durch Diffusion aus dem Volumen erzeugen, wäre eine Temperatur von etwa 600 °C notwendig. Der Schwefel bleibt also auch während der Oxydation unter erhöhten Sauerstoffdrücken an der Oberfläche.

Es ist naheliegend zu überprüfen, inwieweit die Abnahme des S-14a V-Signals und die Zunahme des O-510 eV-Signals mit bestimmten Gesetzmäßigkeiten über die Emission von Auger-Elektronen durch bzw. aus Schichten der Dicke x in Einklang stehen. Entsprechend zu (3.73) ergibt sich für das Verhältnis zwischen

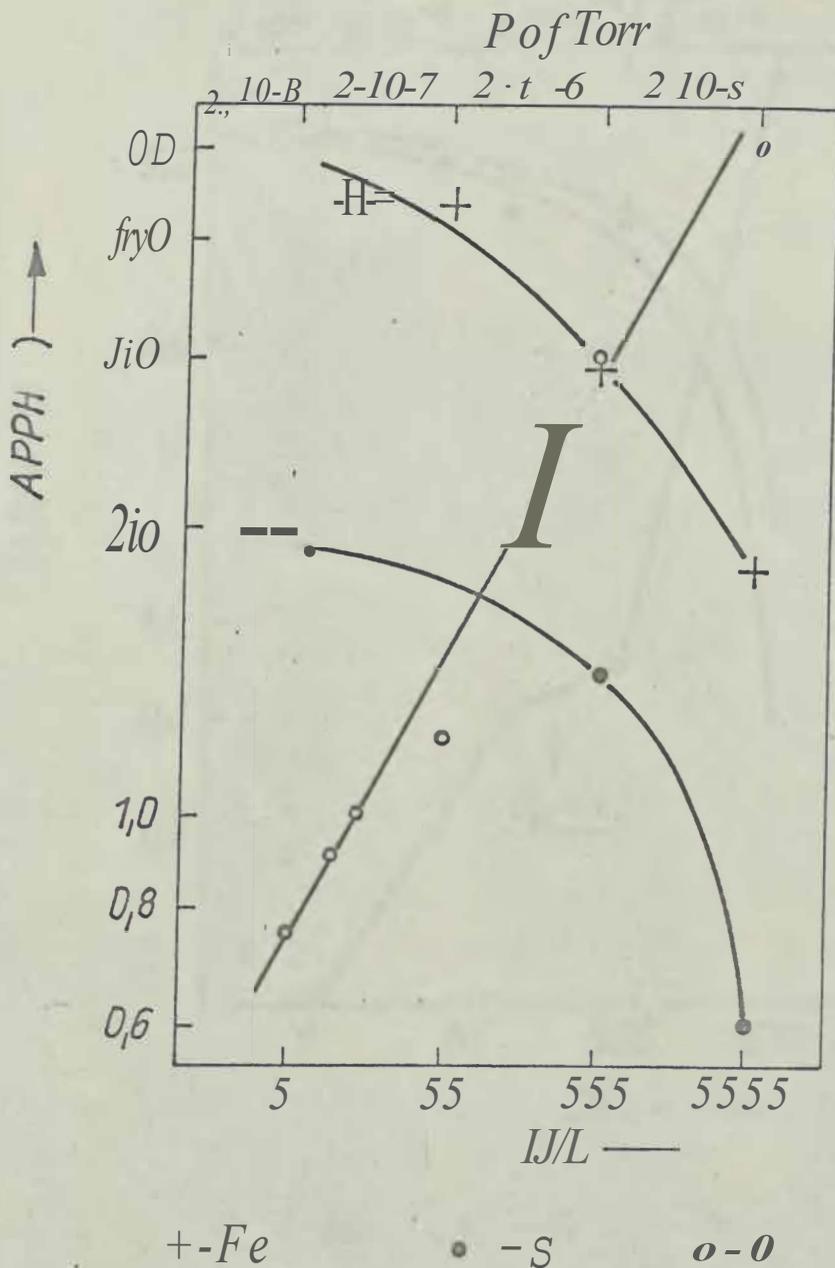


Abb. 102 I. Hohe der Auger-Signale APPH(X) für Eisen, Schwefel und Sauerstoff in willkürlichen Einheiten als Funktion der Sauerstoffdosis D (Anfangsbedeckungsgrad mit Schwefel $e_s = 0,3$)

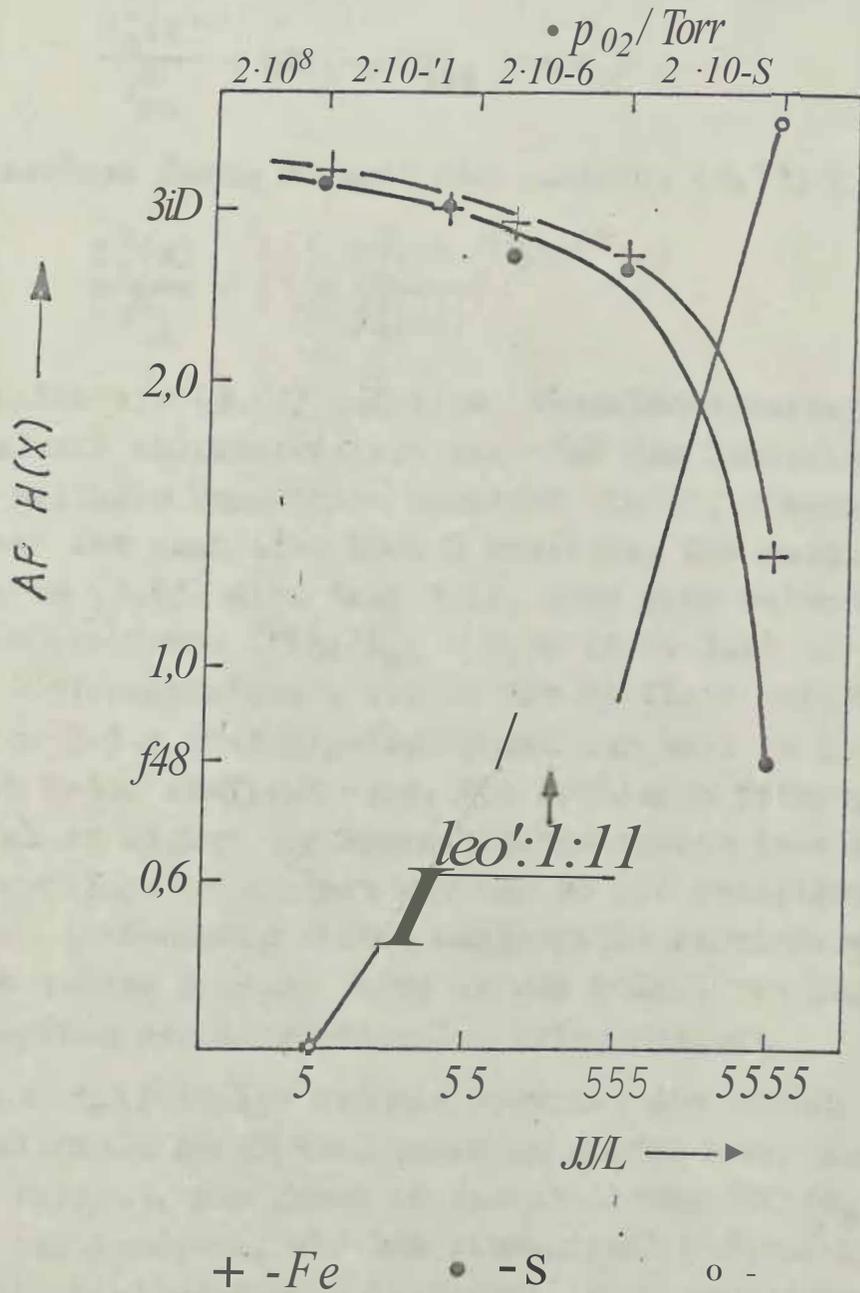


Abb. 103 Hehe der Auger-Signale APPH(X) flir Eisen, Schwefel und Sauerstoff in willkürlichen Einheiten als Funktion der Sauerstoffdosis D_{O_2} (Anfangsbedeckung mit Schwefel $0,7$)

dem jeweiligen Schwefelsignal $r!(x)$ und dem Schwefelsignal I des Anfangszustandes (nichtoxydierte Oberfläche)

$$\frac{r!(x)}{I_{AA}^S} = e^{-x/rz; -148 \text{ coa } 0:::0} \quad (3.92)$$

Wir ersetzen darin x durch den Ausdruck (3.72) und erhalten

$$\frac{I_A^S(x)}{I_{AA}^S} = \left(1 - \frac{I(x)}{I(\infty)}\right) \cdot \left[; '51c/, z; ; 4s \right] \quad (3.93)$$

Nun wollen wir (3.93) auf einen Oberflächenzustand anwenden, der dadurch charakterisiert ist, daß das Sauerstoffsignal trotz weiterer Exposition konstant bleibt. Dieser "Sättigungszustand" ist nach etwa 5000 L erreicht. Die rechte Seite der Gleichung (3.93) wird dann Null, doch sind weiterhin Schwefelsignale der Größe $r f(x)/r_i A$, d. 0,30 (Abb. 102) bzw. 0,25 (Abb. 103) nachweisbar, obwohl die mittlere Austrittstiefe $7,48$ der S-148 eV-Auger-Elektronen nur halb so groß ist wie die der 0-510 eV-Elektronen. Wir schließen daraus, daß der Schwefel zu Beginn der Sauerstoffadsorption selektiv auf der Oberfläche angeordnet war und so die Ausbildung einer homogenen, gleichmäßig dicken Oxidschicht verhindert; denn gerade eine solche Schicht wurde in dem Modell von der elementaren Dämpfung des Auger-Signales vorausgesetzt.

Der Sauerstoff sollte deshalb zunächst die Lücken zwischen den Schwefelinseln ausfüllen, bevor er später auch die Inseln selbst bedeckt. Das kommt in der Abbildung 102 ($\theta = 0,3$) insbesondere zum Ausdruck, als das Eisensignal stärker mit der Dosis abnimmt als das Schwefelsignal. Noch deutlicher spiegelt dieses experimentelle Ergebnis die Abbildung 104 wider, in der wir die APPH-Werte von Eisen und Schwefel als "Funktion" des Verhältnisses vom Sauerstoff- zum Eisensignal

$APPH(0)_{510}/APPH(Fe)_{703}$ dargestellt haben. Zum Vergleich sind auch die Meßpunkte für den Bedeckungsgrad $\theta = 0,7$ aus der Abbildung 103 eingezeichnet. In dem zuletzt genannten Beispiel ist die wirksame saubere Eisenoberfläche zu Beginn

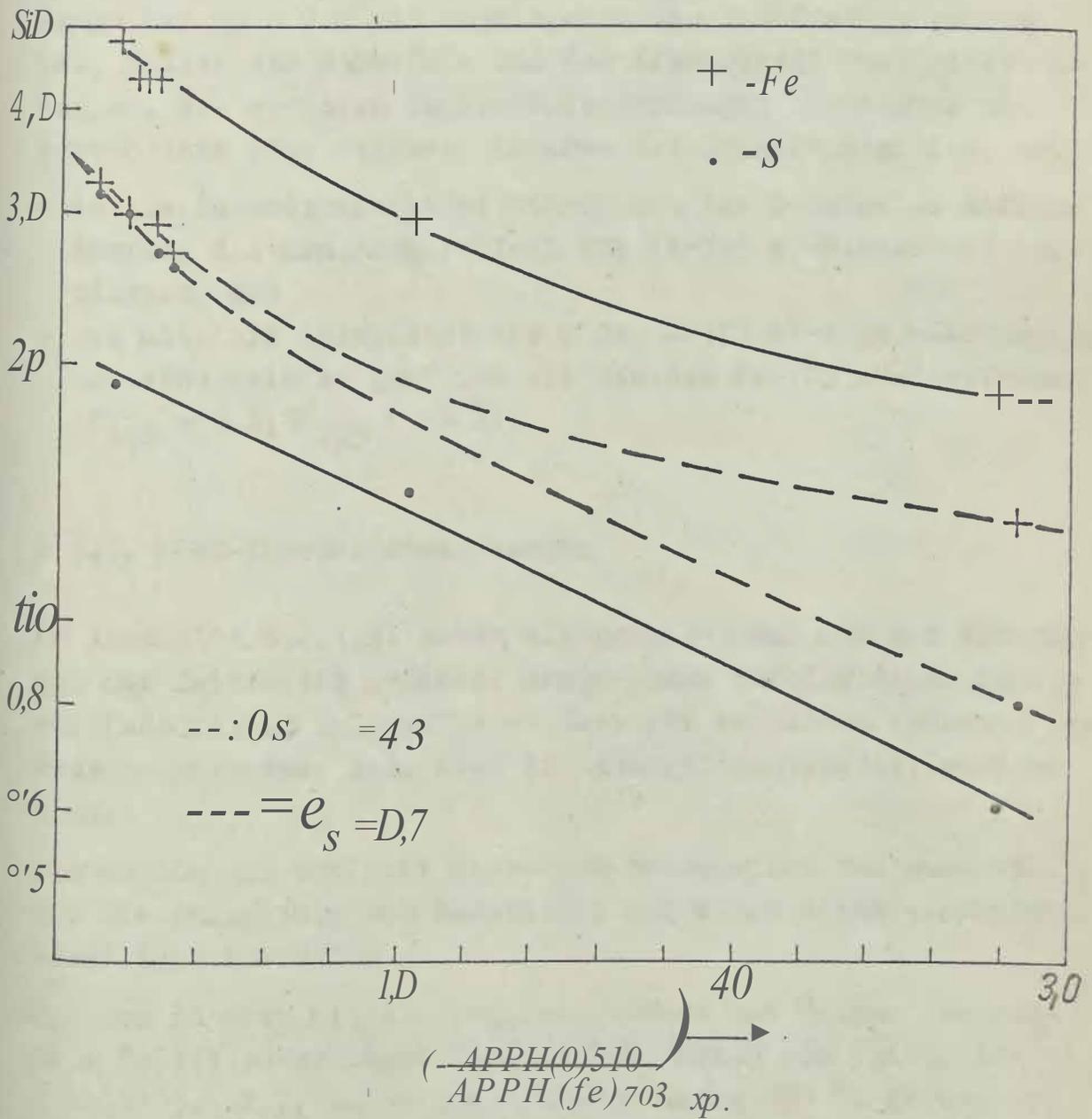


Abb. 104 APPH-Werte von Eisen und Schwefel als Funktion des Verhältnisses.. $APPH(o)51c/AJ?PH_{Fe}703$ flir 08 = 0,3 und 0,7

der Adsorption wegen des höheren Schwefelbedeckungsgrades kleiner, so daß sich der Sauerstoff bereits nach kleineren Dosen auf den Schwefelionen anlagern sollte. Dadurch wird das Schwefelsignal stärker als bei $\theta_S = 0,3$ geschwächt. Solange bei $\theta_S = 0,7$ die angelagerte Sauerstoffmenge gering ist, fallen das Schwefel- und das Eisensignal fast gleichmäßig ab. Bei größeren Sauerstoffbedeckungen beobachten wir jedoch dann eine stärkere Abnahme des Schwefelsignals, weil

- in die Sauerstoffschicht Eisenionen des Substrates diffundieren, die den Signalabfall für Fe-703 eV-Elektronen verringern, und
- die mittlere Austrittstiefe $r_{e'}$ der S-148 eV-Auger-Elektronen nur etwa halb so groß ist wie die der Fe-703 eV-Elektronen ($r_{e',48} = 5 \text{ \AA}$; $r_{e',703} = 10 \text{ \AA}$).

3.3.20 LEED-Intensitätsmessungen

Im Abschnitt 3.2.01.2. haben wir gezeigt, daß man aus Änderungen der Intensität primärer Bragg-Peaks infolge einer Sauerstoffadsorption Informationen über die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades, d.h. über die Adsorptionskinetik, gewinnen kann.

Wir wollen nun ähnliche Messungen beschreiben und auswerten, die die Anlagerung von Sauerstoff auf einer schwefelbedeckten Oberfläche betreffen.

Nachdem in situ mittels Ionenbeschusses und Heizens die saubere Fe(111)-Oberfläche hergestellt worden war (siehe Abschnitt-3.1.2.), wurde die Probe bei etwa 650°C getempert. Infolgedessen sollte, gemäß der Abbildung 14 an der Oberfläche ein Schwefelbedeckungsgrad θ_S von rund 0,8 vorhanden sein. Das LEED-Bild änderte sich durch die Schwefelabsonderung nahezu nicht. Es zeigte eine $p(1 \times 1)$ -Struktur, die jedoch wegen $\theta_S = 0,8$ nicht vollständig ausgebildet gewesen sein kann. Dagegen weist das Intensitätsspektrum des 00-Reflexes im Vergleich zur sauberen Oberfläche deutliche Modifikationen

auf (Abb. 26). Die so präparierte und charakterisierte schwefelbedeckte Oberfläche bildete die Ausgangsfläche für die Sauerstoffadsorption. Leider war es uns zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich, sie zusätzlich durch ein in der LEED-Apparat'ür a genommenes Auger-Spektrum zu kennzeichnen.

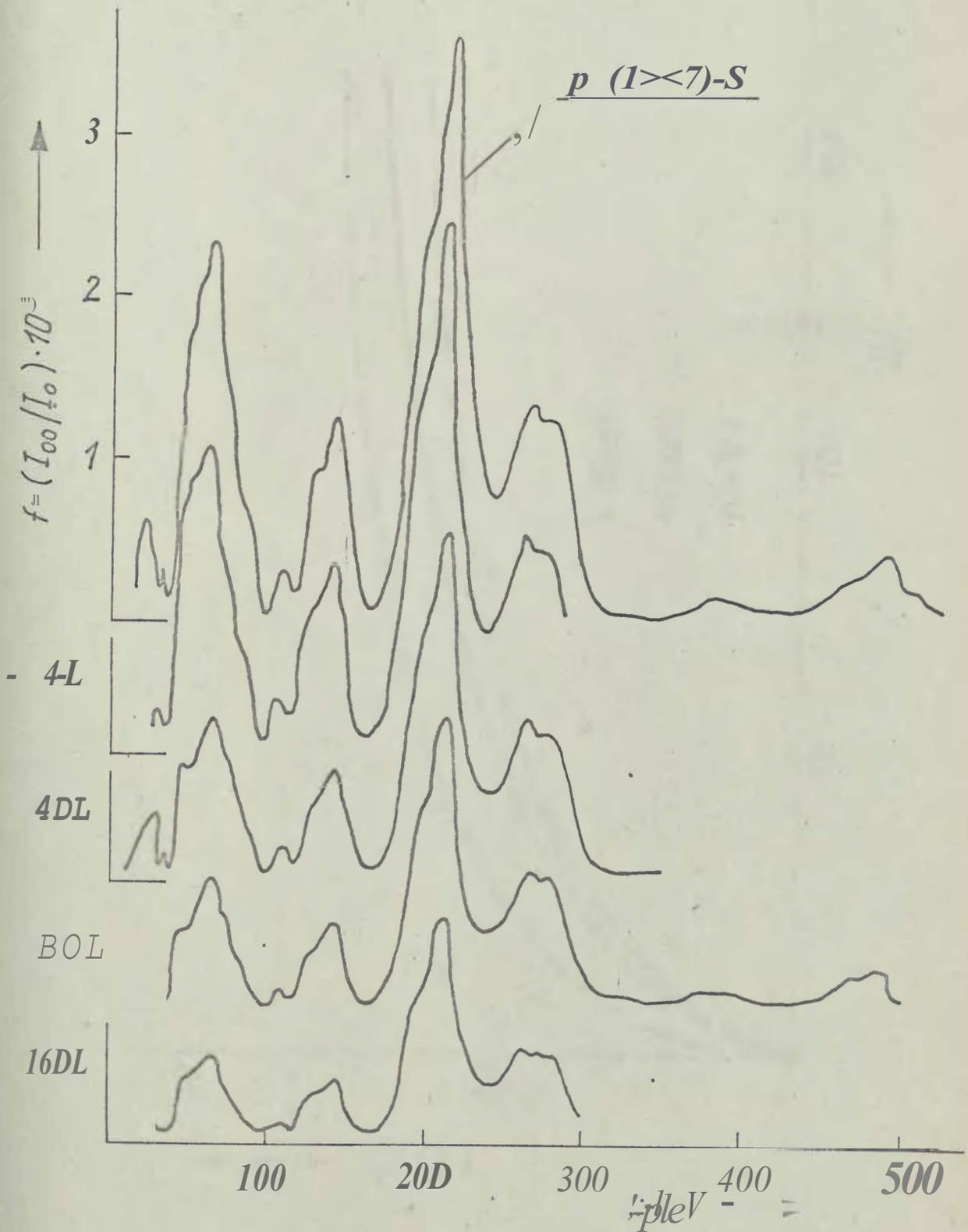
Die mit der Sauerstoffexposition einhergehenden Veränderungen der Intensitätskurven in Peakhöhe und -form sind für einige ausgewählte Dosen aus der Abbildung 105 ersichtlich. Wir haben die Bragg-Maxima bei 64 eV, 143 eV und 210 eV ausgewählt, um über ihre Abnahme mit der Dosis die Adsorptionsgeschwindigkeit zu beschreiben. Das Ergebnis ist in der Abbildung 106 dargestellt. Sie zeigt die relative Peakhöhe f in der Form $(1 - f/f_0)$ als Funktion von D .

f ; entspricht dem f_0 aus (3.79) und bezeichnet hier die relative Intensität des Anfangszustandes.

Um zeigen zu können, ob der gemessene Zusammenhang zwischen den Intensitäten und den Dosiswerten auch durch die empirische Formel (3.90) beschrieben werden kann, haben wir in der Abbildung 107 die Teilung auf der Abszisse proportional zu

$$\left\{ \sqrt{1 + 2(3400 + 7,5) KID} - 1 \right\}$$

gewählt. Man sieht, daß im Gegensatz zur AES-Messung (siehe Abschnitt 3.3.1.), die bei nahezu demselben Schwefelbedeckungsgrad ($\theta = 0,7$) durchgeführt wurde, die Formel nicht für den gesamten Dosisbereich, sondern nur bis zu etwa 40 L geeignet ist. Die Ursache dafür sehen wir in den unterschiedlichen Meßmethoden begründet. Während man mit der Auger-Elektronen-Spektrometrie Schichten bis zur Dicke der mittleren Austauschtiefe der Elektronen quantitativ analysieren kann (3.2.1.1.1.), liegt die Grenze für die Intensitätsmessung bei einer monoatomaren Adsorptionsschicht, die höchstens eine Dichtpackung sein darf; der kleine zweite Atomlage konnte bereits zu einer neuen Periodizität senkrecht zur Oberfläche führen und somit die Peaklagen im Intensitätsspektrum verändern. Der Knick in Abbildung 107 sollte deshalb diese Grenze andeuten.



bb. 105 Veränderungen des Intensitätsspektrums einer unvollständigen $p(1 \times 1)\text{-S}$ -Struktur ($\theta = 0,8$) mit wachsender Sauerstoffexposition

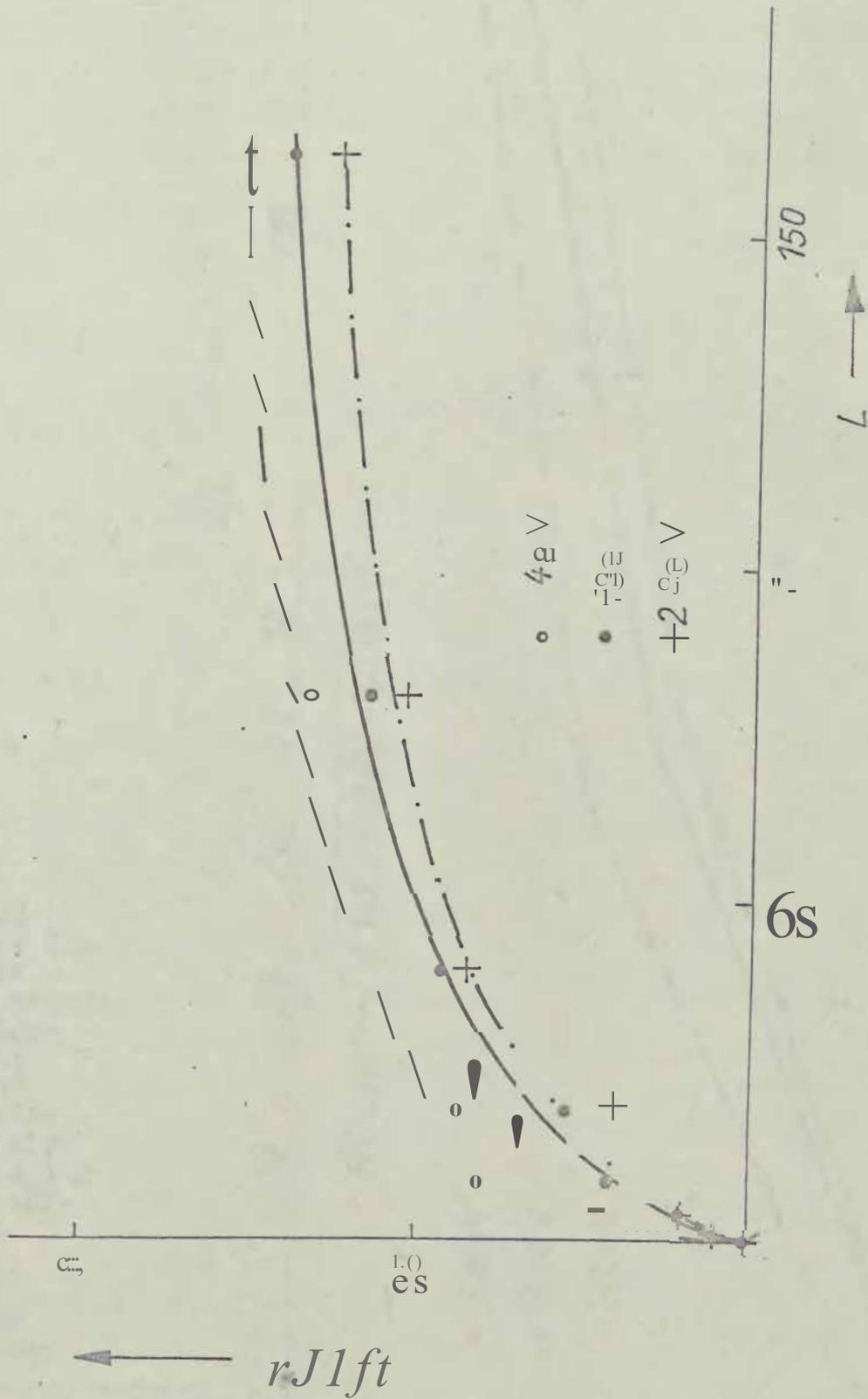
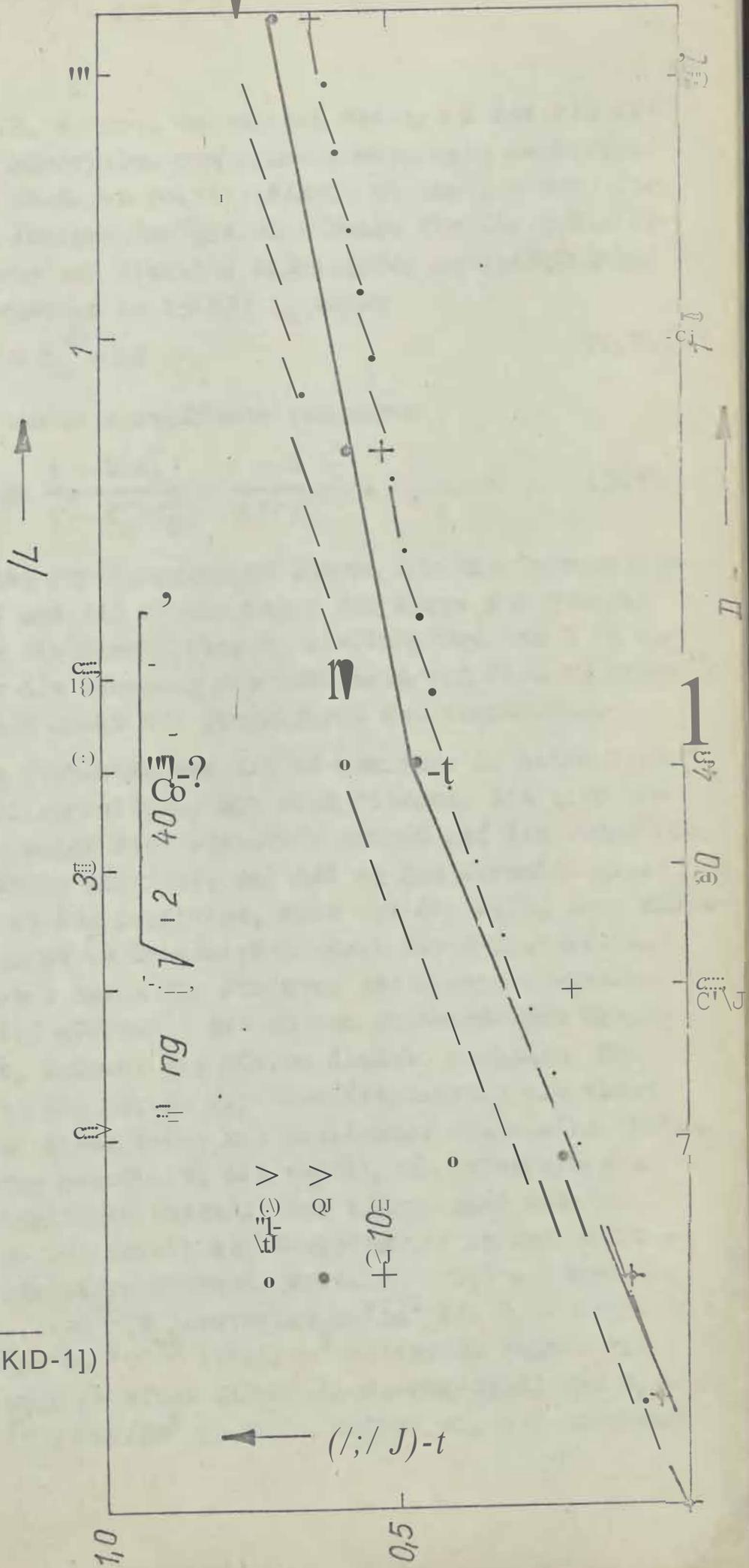


Abb. 106 Relative Intensittit dreier prima.rer Bragg-Peaks im Sn.ktrum des 00-R flexes als Funktion der Sauerstoffdosis D (ϕ = relative Intensitat des Anfangszustandes)

Abb. 107
 Relative Intensität
 dreier primärer Bmgg-
 PQaks im Spektrum
 des 00-Reflexes als
 Funktion der Sauerstoff-
 dosis D
 (Teilung 8.Uf der
 Abszisse P portio-
 llal zu

[{1+2(3400 +7 ,.5)KID-1}]



Da wir aus 3.2.1.2. wissen, um welchen Betrag f das 210 eV -Maximum nach der Adsorption von einer Monoschicht Sauerstoff ($\theta_0 = 1$) auf der sauberen $\text{Fe}(111)$ -Fläche abnimmt, können wir aus der gleichen Abnahme des gleichen Peaks für die schwefelbedeckte Oberfläche auf dieselbe angelagerte Sauerstoffmenge schließen. Wir ersetzen in (3.82) f_M durch

$$f_M = 1 - 0,6 \cdot f \quad (3.94)$$

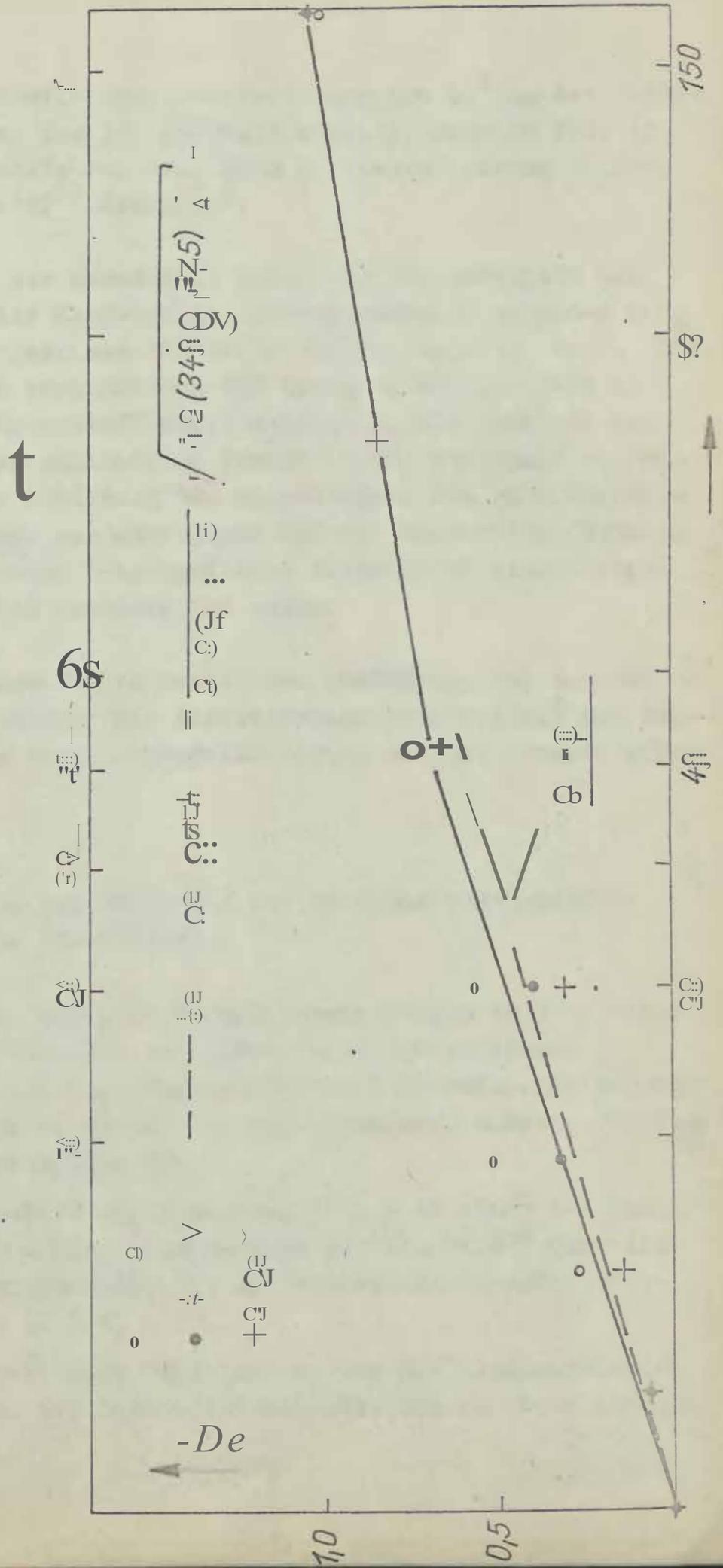
und erhalten so den Sauerstoffbedeckungsgrad

$$\theta_0 = \frac{1 - f/f_0}{1 - f_M/f_s} = \frac{1 - f/f_0}{f/f_s} \quad (3.95)$$

Kalibriert man die experimentellen Kurven für die Intensitätsmaxima bei 64 eV und 143 eV mit Hilfe der Kurve zur Energie 210 eV , entsteht die Darstellung θ_0 als Funktion von ΔE in Abbildung 108, die die Streuung der Maxima von Peak zu Peak deutlich macht und damit die Genauigkeit des Verfahrens.

Aus dem gleichen Verhalten des 143 eV -Maximums in Abhängigkeit von der Sauerstoffexposition läßt sich folgern, daß sich unter diesen Bedingungen der Sauerstoff amorph auf der schwefelbedeckten Oberfläche anordnet, und daß er den Schwefel nicht durch Oxidation zu SO_2 beseitigt. War das der Fall, dann müßte sich ein Unterschied im Intensitätsabfall des 210 eV -Peaks, der im wesentlichen durch die Struktur des Eisens zustande kommt, und des 143 eV -Peaks, der an den abgesonderten Schwefel gebunden ist, zeigen. Wir dürfen deshalb annehmen, daß der Sauerstoff in die Lücken der Schwefelstruktur eingebaut wird und sich auf diese Weise mit wachsender Dosis eine dichteste Kugelpackung ausbildet, die sowohl aus Schwefel- als auch aus Sauerstoffionen besteht. Das könnte nach etwa 40 L eingetreten sein. Der Anteil des Sauerstoffes in der Dichtpackung müßte dann einem Bedeckungsgrad $\theta_0 = 0,7$ entsprechen oder, wenn wir $0,7 \cdot 10^{15} \text{ Sauerstoffatome/cm}^2$ bei $\theta_0 = 1$ zugrunde legen, etwa $0,5 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ betragen. Nehmen wir weiter an, daß auch zu einem Schwefelbedeckungsgrad von $\theta_0 = 1$ ungefähr $0,7 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ gehören, müßten wir mit insgesamt

Abbo 108
 Sauerstoffbe-
 deckungsgrad
 θ als Funk-
 tion der Do-
 sis D (er-
 mittelt aus
 der Intensi-
 tatsänderung
 der Peaks bei
 64 eV, 143 eV
 Und 212. eV;
 kalibrier .
 mit Hilfe
 des 210 eV-
 Peaks).
 Die gestrich-
 elte Kurve
 wurde nach
 der empiri-
 schen Bezie-
 hung (3.90)
 be-rechnet.



$1,1 \cdot 10^{15}$ Sauerstoff- und Schwefelatomen pro cm^2 in der Dichtpackung rechnen. Das ist durchaus möglich, denn im FeO, in dem die Sauerstoffatome etwa eine dichteste Packung bilden, finden wir $1,26 \cdot 10^{15}$ Atome/ cm^2 .

Da die Neigung der Geraden in Abbildung 108 unterhalb des Knickpunktes eine Funktion des Schwefelbedeckungsgrades ist, kann man die Ergebnisse der AES-Messungen benutzen (Abb. 101), um eine Eichung vorzunehmen. Wir haben zu diesem Zweck mit $\theta = 0,77$ den Sauerstoffbedeckungsgrad θ als Funktion der Dosis D nach der empirischen Formel (3.90) berechnet und zusätzlich in die Abbildung 108 eingetragen. Die gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Geraden beweist, daß unsere Ausgangsfläche tatsächlich einen Schwefelbedeckungsgrad von etwa 0,2 besaß.

Die Intensitätsmessungen bestätigen unabhängig von den AES-Messungen die Abnahme der Adsorptionseffektivität für Sauerstoff infolge einer Schwefelbedeckung auf der Eisenoberfläche.

3.3.3. Vergleich der Oxydation von sauberer und schwefelbedeckter Oberfläche

Die mittels AES- und LEED-Intensitätsmessungen an drei unterschiedlich mit Schwefel bedeckten Fe(111)-Oberflächen ($\theta = 0,3; 0,7$ und $0,8$) durchgeführten Untersuchungen zur Oxydation zeigen im Vergleich zum Verhalten der sauberen Oberfläche folgende Besonderheiten.

1. Im Anfangsstadium der Adsorption ($\theta < 1$) nimmt bei Zimmertemperatur und einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ Torr die Adsorptionseffektivität mit wachsendem Schwefelbedeckungsgrad ab ($\theta < 1$).
2. Bei fortschreitender Oxydation werden die chemisorbierten Schwefelatome mit Sauerstoff bedeckt, und in dieser Schicht

diffundieren Eisenionen des Substrates. Die nach einer bestimmten Sauerstoffexposition an der Oberfläche gebundene O_2 -Menge sinkt mit wachsendem Schwefelbedeckungsgrad θ_s (Abb. 109).

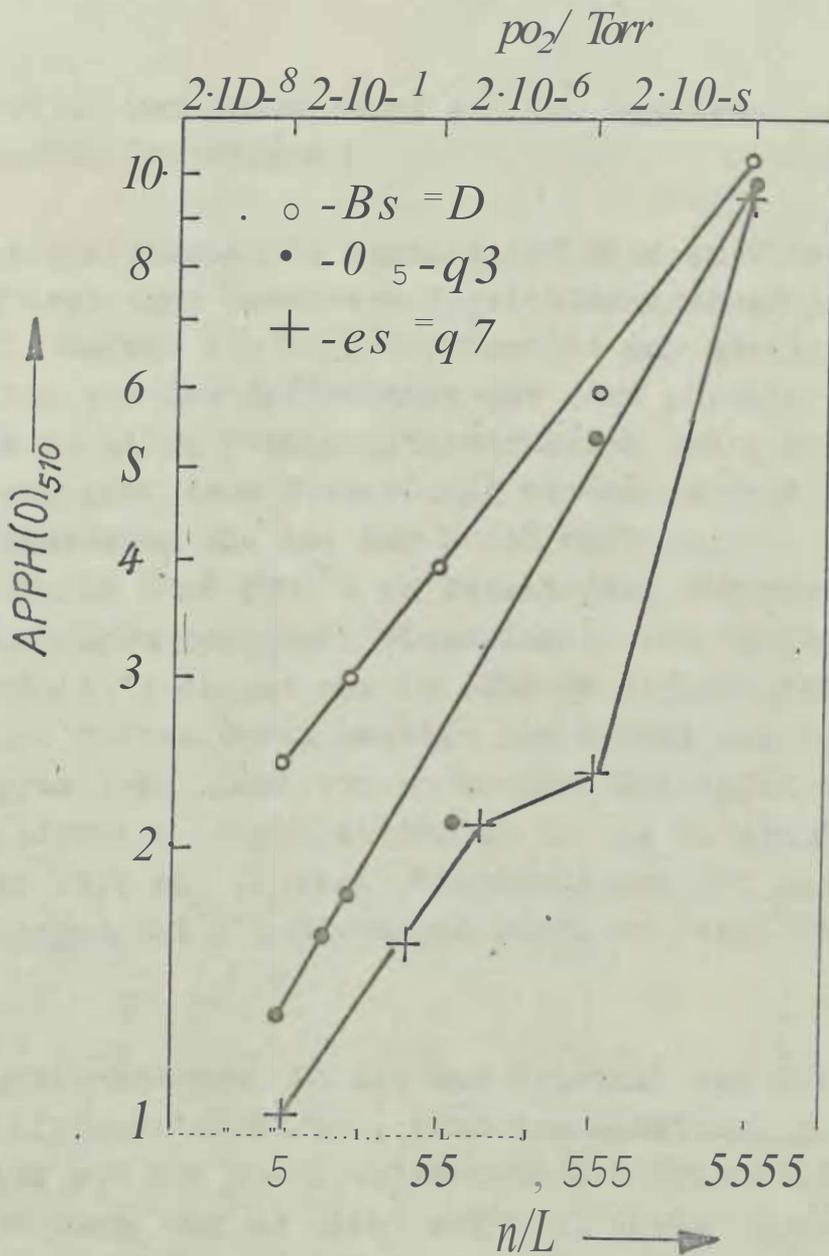


Abb. 109 Zunahme des APPH(0)-Signals in Abhängigkeit von der Sauerstoffdosis für drei Fe(111)-Proben mit unterschiedlicher Schwefelvorbedeckung θ_s

3. Die Unterschiede im Oxydationszustand als Funktion des Schwefelbedeckungsgrades θ_S bei fester Sauerstoffdozis D nehmen mit wachsender Sauerstoffexposition ab. Nach 5000 L sind die von der sauberen Oberfläche und von den schwefelbedeckten Oberflächen gebundenen Sauerstoffmengen bereits sehr ähnlich (Abb. 109). Der ausgeschiedene Schwefel wirkt für die weitere Oxydation der Fe(111)-Fläche bedeutungslos.

3.4. Adsorption von Wasserdampf auf der sauberen und auf der oxydierten Oberfläche

Adsorptionsexperimente mit Wasserdampf sind in Ultrahochvakuumapparaturen ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen problematisch, weil während des Ausheizprozesses zur beschleunigten Gasdesorption von den Gefäßwänden der dort physisorbierte Wasserdampf in einen Chemisorptionszustand übergeht. Der dann chemisch gebundene Wasserdampf verschlechtert das erreichbare Endvakuum und ist nur durch verlängertes Heizen bei Temperaturen über 300°C zu beseitigen. Wir haben deshalb die Untersuchungen zur Adsorptionskinetik von Wasserdampf auf der Eisen(111)-Fläche nur im LEED-Gerat durchführen können, denn nur dieses Gerat besitzt zum Schutz des Rezipienten vor aggressiven Gasen ein spezielles Kristallisations- und Gaseinlaßsystem (siehe Abschnitt 2.5.). Es standen somit die Methoden LEED mit Intensitätsmessung und WFC zur Verfügung, wohingegen auf AES-Messungen zunächst verzichtet werden mußte.

Da die Isolationskammer, in die der Kristall zum Zwecke der Adsorption eingeschleust wird, nach dem Gaseinlaß nicht schnell genug auf die Druckbedingungen des Rezipienten abgebaut werden kann, war es nicht möglich, kleine Dosen anzulagern. Es wurden deshalb bei verschiedenen Wasserdampfdrücken Sättigungszustände der Adsorption erzeugt, die dadurch charakterisiert sind, daß sich das Meßsignal (LEED-Intensität oder Änderung der Austrittsarbeit) beim Erhöhen der Ex-

positionszeit um den Faktor 10 nicht mehr ändert. Nach dem Evakuieren der Isolationskammer auf Ultrahochvakuum erfolgte dann die eigentliche Messung an dem irreversiblen Teil des jeweiligen Sättigungszustandes, d.h. an einer Adsorptionsschicht, die auch bei 10^{-9} Torr bis 10^{-10} Torr existieren kann.

In einem ersten Experiment wurde die saubere Fe(111)-Fläche bei Zimmertemperatur solange einer Wasserdampf-atmosphäre von 10^{-4} Torr ausgesetzt, bis sich der Sättigungszustand eingestellt hatte. Die Intensitäts-Energie-Spektren des α_0 -Reflexes vor und nach der Adsorption sind in der Abbildung 110 gegenübergestellt. Man erkennt, daß infolge der Wasserdampfadsorption alle Intensitätsmaxima drastisch abgenommen haben und keine neuen entstanden sind. Ein entsprechendes Verhalten konnten wir auch bei niedrigeren Adsorptionsschichten feststellen. Wir folgern aus diesen Beobachtungen, daß sich eine ungeordnete Adsorptionsschicht ausgebildet hat, deren Wachstum als Funktion des Wasserdampfdruckes Gegenstand weiterer Untersuchungen war. Aus diesem Grunde haben wir die Abnahme des Intensitätsmaximums bei 210 eV mit wachsendem Expositionsdruck gemessen und in der Abbildung 111 graphisch dargestellt. Wegen der amorphen Anlagerung, die über eine Monoschicht hinausgehen kann, wurde auf der Ordinatenachse der Ausdruck $(1 - \sqrt{I/I_0})_{210}$ abgetragen, der nach der Beziehung (3.50) geeignet ist ein Maß für den Bedeckungsgrad θ_{O_2} zu sein. Dazu ist es aber notwendig, den Absorptionskoeffizienten durch eine Kalibrierungsmessung zu bestimmen. Da uns eine solche Messung an der wasserbedeckten Oberfläche nicht möglich war, haben wir auf die Abbildung 60 zurückgegriffen. Danach ist für den Sauerstoffbedeckungsgrad $\theta_0 = 1$

$$(1 - I/I_0)_{210} = 0,6$$

Und folglich mit (3.81)

$$\theta_0 = (1 - \sqrt{I/I_0})_{210} = 0,4$$

Indem wir nun ex. 0,4 auch auf die Wasserdampfadsorptionsschicht anwenden, setzen wir allerdings voraus, daß die Anwesenheit von Wasserstoff bei der Adsorption der am Substrat gestreuten Intensität vernachlässigt werden darf.

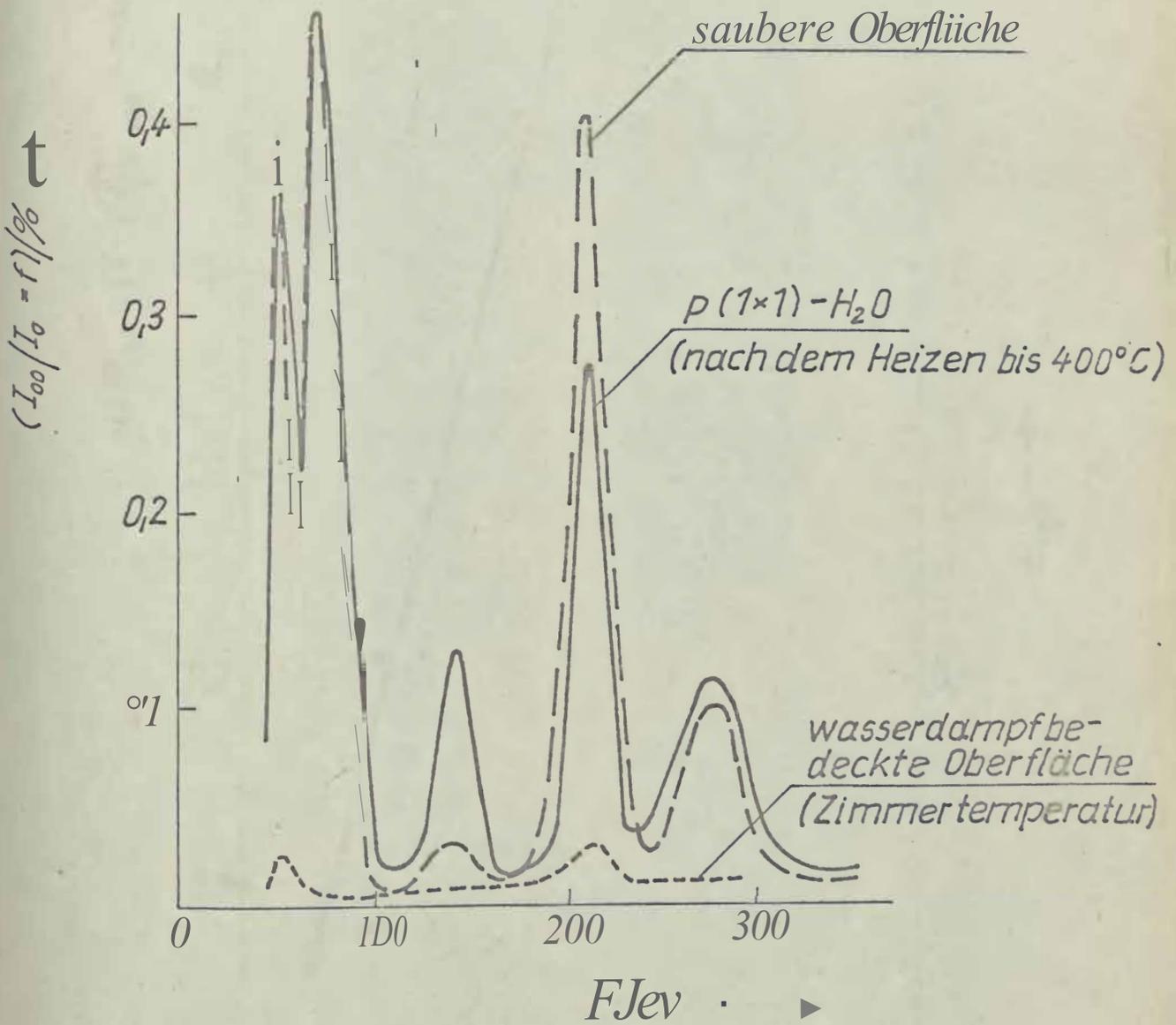


Abb. 110 Veränderungen im Intensitäts-Energie-Spektrum des 00-Reflexes infolge Wasserdampfadsorption auf der sauberen Fe(111)-Fläche bei Zimmertemperatur

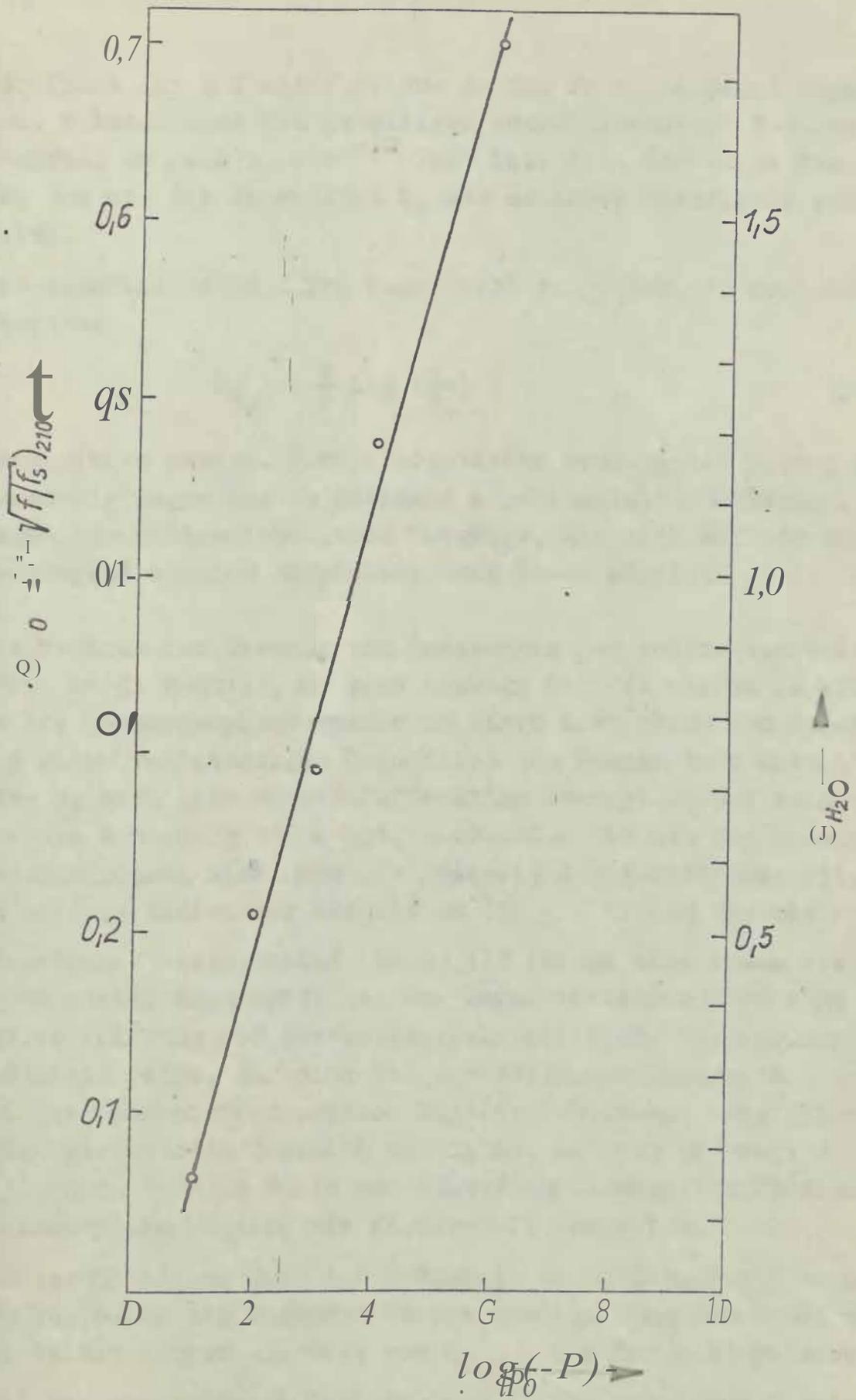


Abb. 111 Abnahme des Intensitätsmaximums bei 210 eV mit wachsendem Expositionsdruck

Der Druck ist auf der Abszisse in der Form $\log(p/p_0)$ angegeben. p bezeichnet den jeweiligen Adsorptionsdruck des Wasserdampfes, während $p_0 = 10^{-10}$ Torr ist, d.h. derjenige Druck, bei dem wir die Intensität I_S der sauberen Oberfläche gemessen haben.

Die experimentelle Kurve kann recht gut durch die empirische Funktion

$$\Delta \log I_S = \log \left(\frac{I_S}{I_{S0}} \right) \quad (3.96)$$

beschrieben werden. Eine theoretische Deutung ist jedoch gegenwärtig wegen des zu geringen experimentellen Materials und wegen der unübersichtlichen Vorgänge, die sich bei der Wasserdampfadsorption abspielen, noch nicht möglich.

Die Methode zur Messung von Änderungen der Austrittsarbeit (WFC) wurde benutzt, um eine Aussage darüber machen zu können, ob die Wasserdampfadsorption in einer Adsorption von Sauerstoff und einer vollständigen Desorption von Wasserstoff besteht, oder ob sich eine wasserstoffhaltige Adsorptionsschicht bildet. Wie die Abbildung 11 zeigt, beobachten wir mit zunehmendem Bedeckungsgrad eine negative Änderung der Austrittsarbeit, die im Anfangsstadium der Adsorption ($\theta_{H_2O} < 1$) den theoretischen Erwartungen entsprechend linear ist (siehe auch Abschnitt 2.4.). Im Gegensatz dazu tritt bei der Sauerstoffadsorption eine positive Änderung der Austrittsarbeit auf (Abb. 65), woraus unmittelbar folgt, daß sich bei der Wasserdampfadsorption und bei der Sauerstoffadsorption Dipolschichten mit entgegengesetzt gerichteten Momenten ausbilden. Das ist nur verständlich, wenn sich im Falle der Wasserdampfadsorption Chemisorptionskomplexe bilden, die Wasserstoff enthalten.

Bei der Mittelung über die Meßpunkte in Abbildung 112 wurde der Nullpunkt als Meßpunkt berücksichtigt. Dagegen haben wir die beiden Punkte oberhalb von $\theta_{H_2O} = 1$ außer acht gelassen, weil der theoretische Zusammenhang (2.21) in diesem Bereich nicht mehr gültig ist. Unter Verwendung von (2.21) erhalten

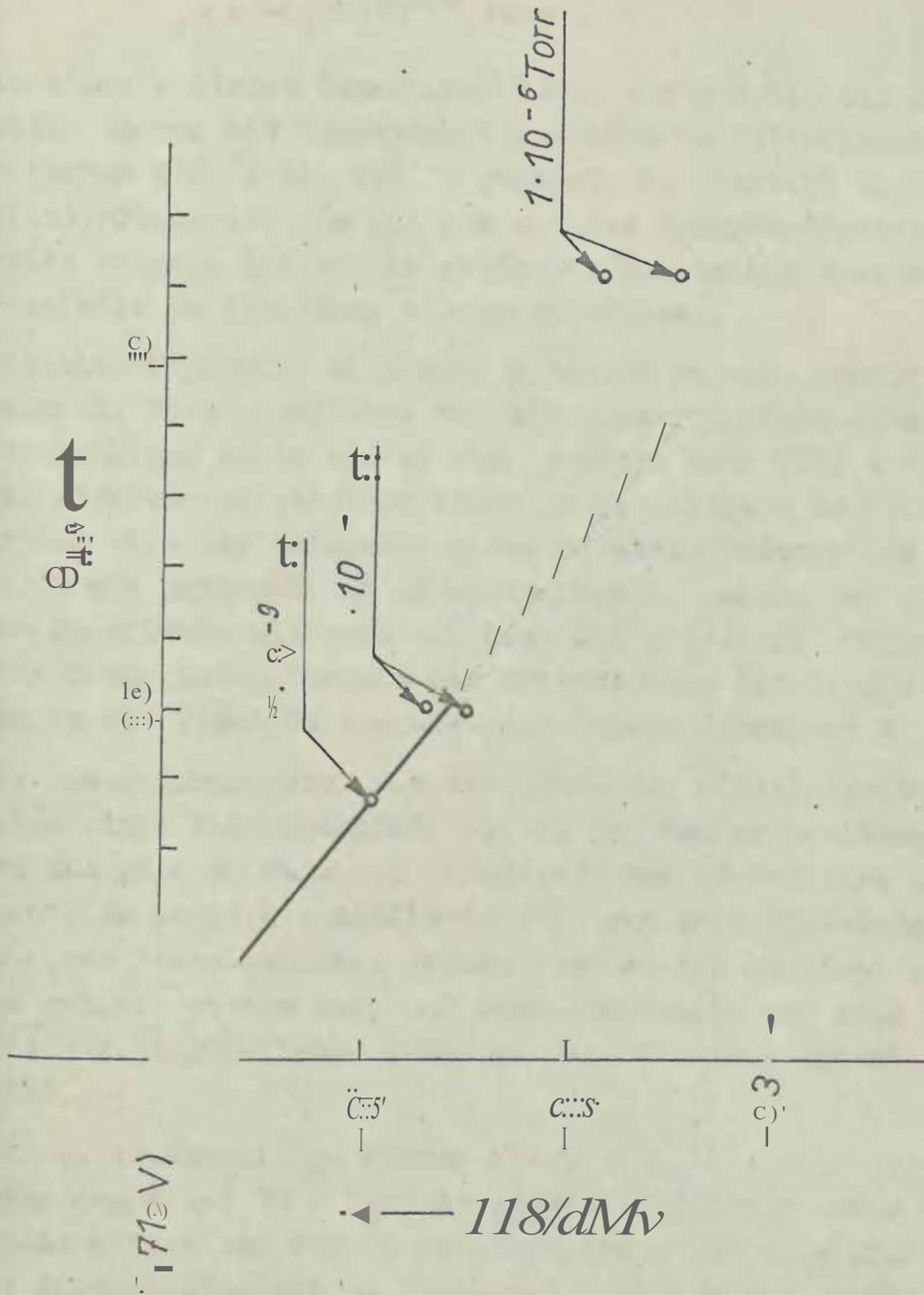


Abb. 112 Änderung der Austrittsarbeit ϕ_{WP} als Funktion des Wasserda.mpfbedeckungsgrades θ_{H_2O}

wir aus dem Anstieg der Geraden in Abbildung 112 das Dipolmoment

$$p = -0,36 \cdot 10^{-28} \text{ Ascm} \circ$$

In einem weiteren Experiment haben wir nun die bei Zimmertemperatur amorph mit Wasserdampf bedeckte Fe(111)-Fläche im Bereich zwischen 200 °C bis 400 °C geheizt. Es entsteht wieder eine p(1x1)-Struktur, wie wir sie von der Sauerstoffadsorption bereits kennen. Das zu ihr gehörende Intensitätsspektrum ist ebenfalls in Abbildung 110 eingezeichnet.

Dasselbe Ergebnis, also eine p(1x1)-Struktur, erhält man auch, wenn die Eisenoberfläche vor der Wasserdampfadsorption und Wärmebehandlung nicht sauber war, sondern eine (2x3)-30°-Oxidstruktur zeigte. Vor allem in der letzten Beobachtung drückt sich der Unterschied zur Sauerstoffadsorption aus; denn durch sie entsteht bei Zimmertemperatur sowohl auf der sauberen Oberfläche als auch auf der (2x3)-30°-Oxidstruktur eine Spinellstruktur pl der Orientierung (210), die beim Heizen in die 2x3-Struktur übergeht (siehe Abschnitt 3.2.2.2.).

Der Umwandlungsprozess von der Oxid- zur p(1x1)-Struktur in Folge einer Wasserdampfadsorption und Wärmebehandlung wurde von uns auch an Hand der Intensität des 00-Reflexes untersucht. So zeigt die Abbildung 113a ein Intensitätsprofil, das an einer Probe gemessen werden konnte, die mehrfach oxidiert und geheizt worden war, und deren LEED-Bild auf eine (2x3 x 2x6)-30°-Elementarmasche bezüglich der Unterlage hinweist.

Mach einer Exposition dieses Oberflächenzustandes mit 2000 L Wasserdampf bei 10^{-5} Torr und Zimmertemperatur sowie anschließend Heizen bis 400 °C entsteht die p(1x1)-Struktur, zu der die Intensitätskurve in Abbildung 113b gehört. Im Vergleich zum Ausgangszustand sind einige Peaks verschwunden, und die übrigen haben ihre Höhen sowohl absolut als auch relativ zueinander geändert. Dabei ist jedoch zu beachten, daß der Maßstab in Abbildung 113b größer als in Abbildung 113a gewählt wurde. Die Intensitäts-Energie-Kurve der auf diese Weise er-

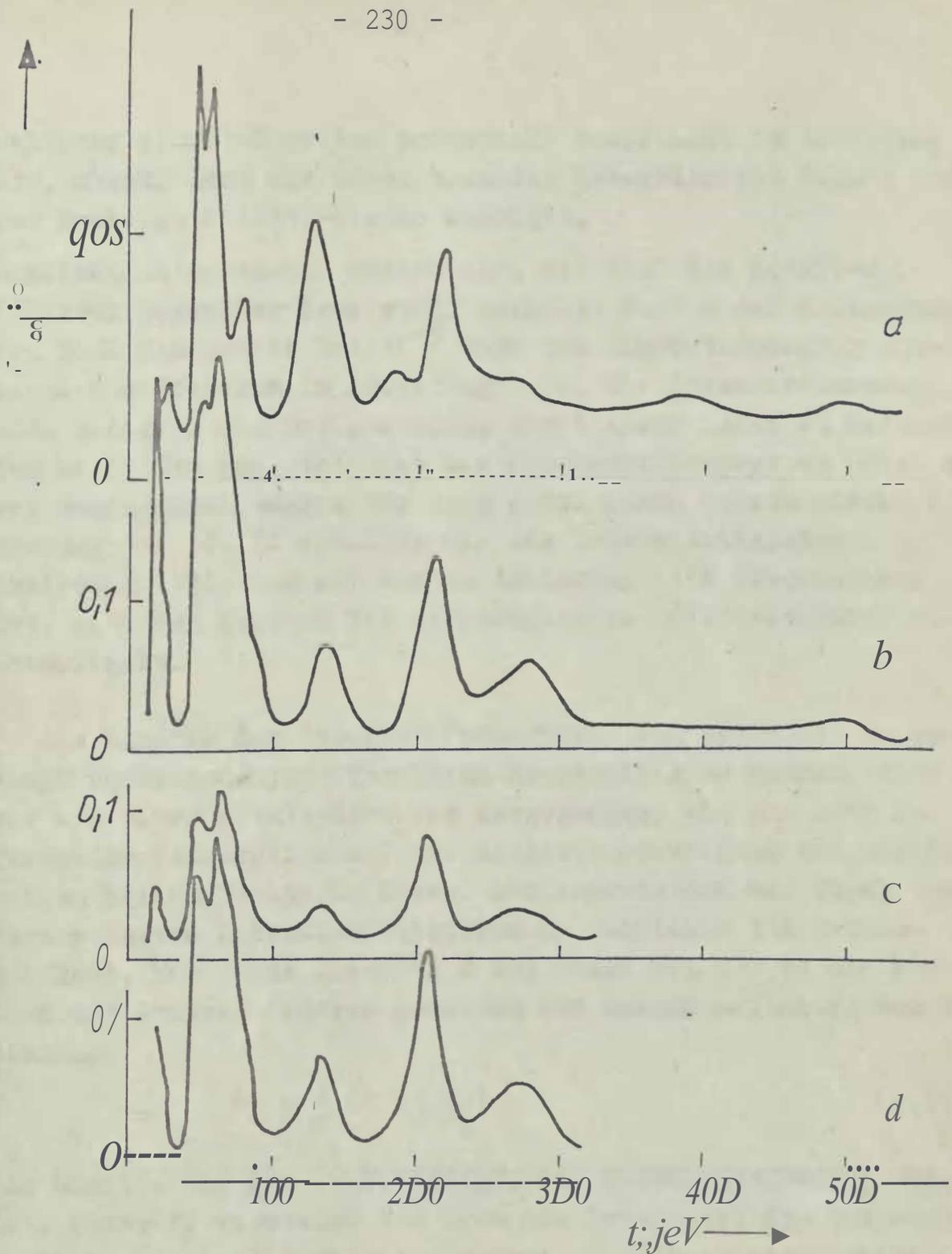


Abb. 113

Bildung und Stabilität der $p(1 \times 1)$ -H₂O-Struktur auf der Fe{111}-Fläche. Intensität des 00-Reflexes als Funktion der Primärelektronenenergie für

- die $(2 \times 3 \times 2)_{\text{H}_2\text{O}}$ -30°-0°-Struktur (Ausgangsfläche);
- die $p(1 \times 1)$ -H₂O-Struktur (entstanden durch Adsorption von 2000 L H₂O bei 10 Torr und Zimmertemperatur sowie anschließendem Heizen bis 400 °C);
- die sauerstoffbedeckte $p(1 \times 1)$ -H₂O-Struktur (entstanden durch Adsorption von 50 L O₂ bei 10 Torr und Zimmertemperatur);
- die sauerstoffbedeckte $p(1 \times 1)$ -H₂O-Struktur (entstanden durch Erhitzen des Zustands c bei 300 °C)

haltenen p(1x1)-Struktur entspricht derjenigen in Abbildung 110, obwohl dort die Adsorption des Wasserdampfes direkt an der sauberen Fe(111)-Fläche erfolgte.

Schließlich haben wir untersucht, wie sich die p(1x1)-H₂O-Struktur gegenüber Sauerstoff verhält. Nach einer Anlagerung von 50 L Sauerstoff bei 10⁻⁵ Torr und Zimmertemperatur entsteht das Spektrum in Abbildung 113c. Die Intensitätsmaxima sind generell kleiner geworden, wobei keine neuen zu beobachten sind. Das bedeutet, dass die Sauerstoffadsorption unter diesen Bedingungen amorph vor sich geht. Durch Heizen dieser Bedeckung bei 300 °C erhalten wir das Intensitätsspektrum in Abbildung 113d, das mit dem in Abbildung 113b vergleichbar ist, also den Zustand der ursprünglichen p(1x1)-Struktur widerspiegelt.

Um die Kinetik der Sauerstoffadsorption auf einer mit Wasserdampf vorbehandelten Oberfläche beschreiben zu können, sind wir von einer p(1x1)-Struktur ausgegangen, wie sie nach der Wasserdampfadsorption auf der sauberen Oberfläche und anschließendem Heizen vorliegt. Dieser Ausgangszustand war durch das durchgezogene Intensitätsspektrum in Abbildung 114 gekennzeichnet. Nun wurde die Höhe f des Peaks bei 210 eV als Funktion der Sauerstoffdosis gemessen und daraus mit Hilfe der Beziehung

$$\theta_0 = \frac{1}{\alpha} \left(1 - \sqrt{\frac{f}{f_S}} \right), \quad (3.97)$$

die unmittelbar aus (3.80) folgt, der Bedeckungsgrad θ_0 berechnet. Unter f_S verstanden wir hier die Intensität des Ausgangszustandes, d.h. der p(1x1)-Struktur. Der Absorptionskoeffizient α besitzt wieder den Wert 0,4. So entsteht die Abbildung 115, die einerseits die Intensitätsabnahme und andererseits die sich daraus ergebende Zunahme des Sauerstoffbedeckungsgrades mit der Dosis wiedergibt. Man sieht, dass erst nach einer Dosis von etwa 90 L eine monoatomare Sauerstoffschicht ausgebildet ist, während auf der sauberen Oberfläche der gleiche Sauerstoffbedeckungsgrad bereits nach 4 L und die zweite Monolage nach etwa 15 L (Abb. 43) vorliegen.

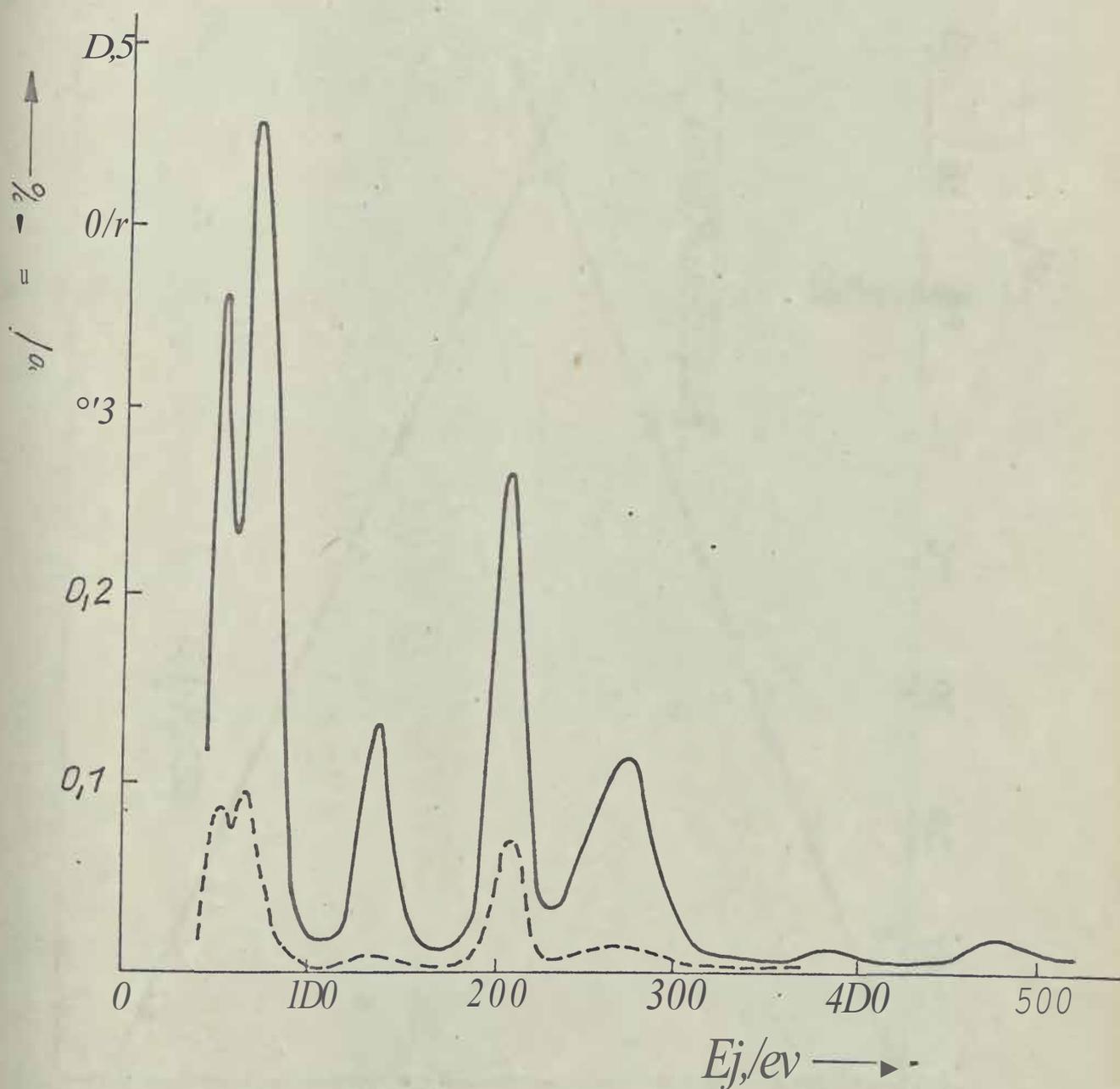


Abb. 114 Intensitätsspektren zur Adsorption von Sauerstoff auf der wasserdampfbedeckten Fe(111)-Fläche (p(1x1)-H₂O-Struktur durch Adsorption von Wasserdampf auf der sauberen Eisenfläche entstanden)

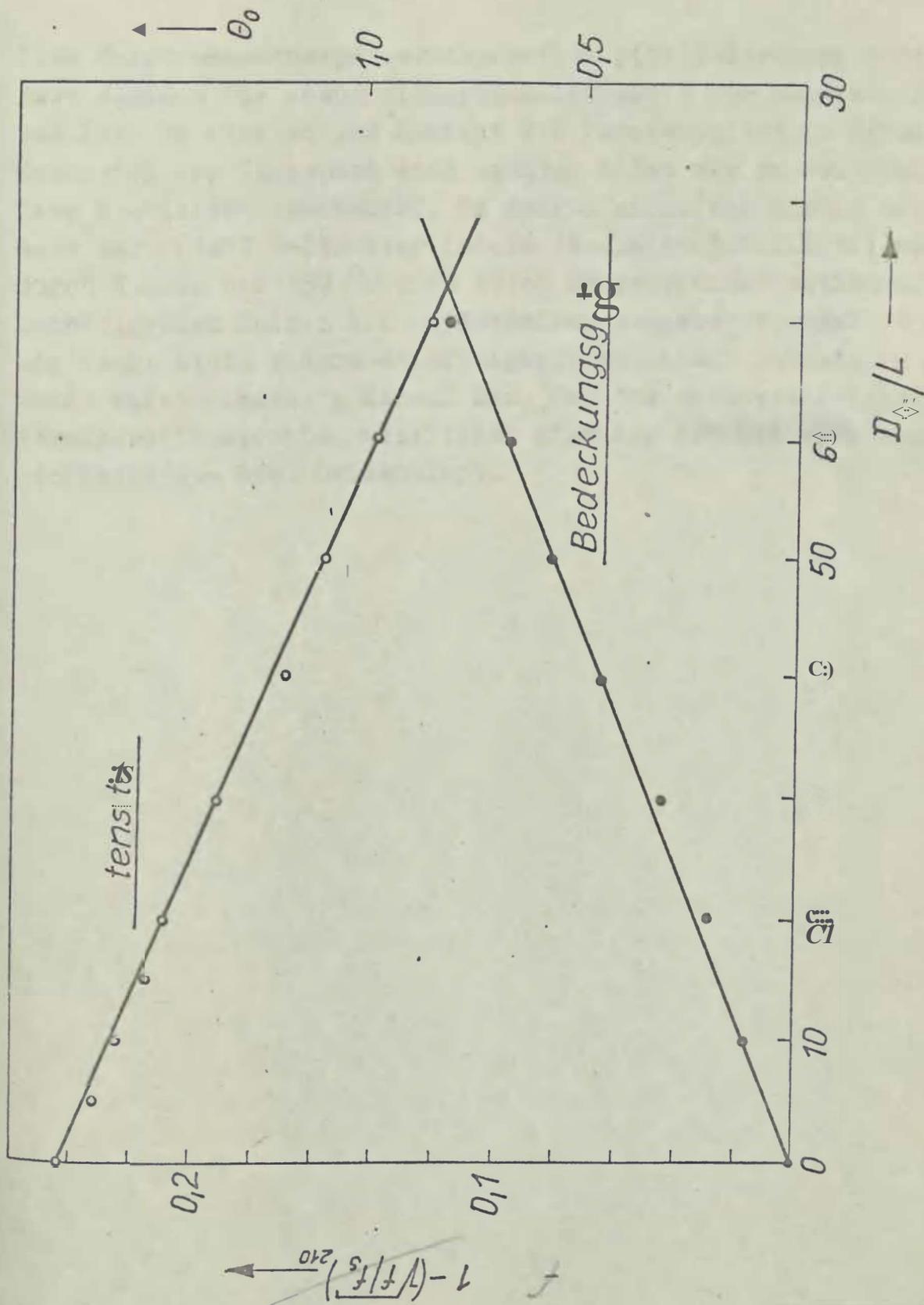


Abb. 115 Intensitätsabnahme des Peaks bei 210 eV bzw. daraus berechnete Zunahme des Bedeckungsgrades mit der Sauerstoffexposition (Ausgangszustand: p(1x1)-H₂O-Struktur)

Eine durch Wasserdampf hervorgerufene $p(1 \times 1)$ -Struktur verringert demnach die Adsorptionsgeschwindigkeit für Sauerstoff erheblich. Da eine solche Schicht als Passivschicht im Sinne der Korrosion von Interesse sein könnte, haben wir im weiteren ihre Stabilität untersucht. Es zeigte sich, daß sie im Gegensatz zur $p(1 \times 1)$ - O -Struktur (siehe Abschnitt 3.2.2.2.1.) weder durch Heizen bis 450°C noch durch Sauerstoffadsorption mit nachfolgendem Heizen bis zu derselben Temperatur zerstört werden kann. Diese Widerstandsfähigkeit gegenüber Sauerstoff und Wärme weist eindeutig darauf hin, daß der wasserstoffhaltige Chemisorptionskomplex wesentlich stabiler ist als eine Sauerstoffadsorptions- bzw. Oxidschicht.

4. ZUSAMMENFASSUNG

1. Mit den oberflächenspezifischen Analysemethoden

LEED (Low Energy Electron Diffraction),

AES (Auger Electron Spectroscopy) und

WFC (Work function Change).

wurde das Anfangsstadium der Oxydationskinetik auf der Eisen(111)-Fläche untersucht. Die experimentellen Ergebnisse enthalten Informationen über die geometrische, die chemische und die elektronische Struktur von Chemisorptionskomplexen.

1.1. Um zusätzlich in der LEED-Apparatur die Reflexintensitäten

als Funktion der Primärelektronenenergie messen zu können, wurde ein Faraday-Kollektor gebaut. Er besitzt eine Gegenspannungselektrode, durch die nur die elastisch gestreuten Elektronen auf den Auffänger gelangen können. Der Kollektor erfährt ein Elektronenbündel mit einem Öffnungswinkel von 2° ; seine Energieauflösung ist besser als 3,6 % der einfallenden Strahlenergie. Der minimale Einfallswinkel der Primärelektronen beträgt 1° .

1.2. Da die kommerziellen Ultrahochvakuum-Analysengeräte in

der Regel nicht nur Adsorptionsexperimente mit aggressiven Gasen geeignet sind, weil ihre elektronenoptischen und vakuumtechnischen Teile durch solche Gase geschädigt werden können, wurde ein spezielles Kristallisolations- und Gaseinlaßsystem für diesen Zweck im Eigenbau geschaffen und bei der Wasserdampfadsorption im LEED-Gerat erfolgreich eingesetzt. Während der Exposition befindet sich der Kristall in einer Kammer, die mit Hilfe einer Flüssigkeitsdichtung der Zusammensetzung $\text{Ga}_{69}\text{In}_{18}\text{Sn}_{13}$ vom LEED-Rezipienten abgetrennt ist. Der Dampfdruck des ternären Eutektikums ist sehr gering und begrenzt das erreichbare Endvaku-

um von 10-10 Torr nicht. Der Vorteil dieser Flüssigkeitsdichtung, die je nach Höhe der Flüssigkeitssäule einen Druckunterschied von einigen Torr aufrechterhalten kann, besteht im Vergleich zu konventionellen Ultrahochvakuumdichtungen (Gold, Kupfer, Viton) darin, daß sie ohne hohe mechanische Präzision und ohne Druckkräfte verschlossen werden kann.

2. Die Untersuchungen zur In-situ Präparation der sauberen Fe(111)-Fläche haben ergeben, daß der energiearme Ionenbeschluß (Stromdichte $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$, Energie 250 eV) mit einer anschließenden Wärmebehandlung für einige Minuten bei 350°C bis 400°C sowohl hinsichtlich des Reinheitsgrades (AES) als auch hinsichtlich der Beseitigung der Fehlordnung (LEED) optimal ist.

Nach dem Ionenbeschluß sind Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche nachweisbar. Die Zusammensetzung der Oberflächenschicht ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bis 200°C erhöht sich infolge Diffusion die Kohlenstoffkonzentration, ohne daß sich die Sauerstoffmenge verändert. Erst nachdem das Konzentrationsverhältnis beider Elemente ungefähr Eins ist, beobachten wir ab 200°C die Desorption, wahrscheinlich in Form von Kohlenmonoxid.

Die Diffusion der anderen Volumenverunreinigungen setzt oberhalb von 300°C ein.

Während der Stickstoff bei etwa 450°C wieder verschwindet, steigt das Schwefelsignal mit der Temperatur weiter monoton an. Der abgeschiedene Schwefel bildet nach der ersten Erwärmung des Einkristalles auf 700°C etwa eine monoatomare Bedeckung.

Kohlenmonoxid bewirkt eine negative und Schwefel eine positive Änderung der Austrittsarbeit.

- 3.1. Aus der Geometrie des Beugungsbildes bei LEED in Kombination mit einer chemischen Analyse des Oberflächenzustandes mittels AES folgt, daß Schwefel auf der Eisen(111)-Fläche eine $p(1 \times 1)$ -Überstruktur bildet, d.h., er lagert sich mit

derselben lateralen Periodizität wie die Substratatome an.

3.2. Die LEED-Intensitäts-Energie-Profile des 00-Reflexes einer sauberen Fe(111)-Fläche und der Fe(111)p(1x1)-S-Struktur unterscheiden sich erheblich voneinander. Sie liefern bei kinematischer Deutung den Abstand benachbarter Atomschichten senkrecht zur Oberfläche im oberflächennahen Bereich. Während für die saubere Eisenprobe mit $0,83 \text{ \AA}$ derselbe Schichtabstand wie im Volumen gefunden wird, beträgt der Abstand zwischen der Schwefelschicht und der ersten Atomlage des Substrates $1,7 \text{ \AA}$. Aus diesem Wert kann geschlossen werden, daß der Schwefel als zweifach negativ geladenes Ion jeweils drei Eisenatome berührt und von ihnen getragen wird; denn über den Ionenradius des Schwefels im FeS von $1,65 \text{ \AA}$ und den Atomradius des Eisens von $1,24 \text{ \AA}$ ergibt sich unter der Annahme, daß sich das Schwefelion und das Eisenatom als harte Kugeln gerade berühren, ein senkrechter Abstand beider Schichten von $1,706 \text{ \AA}$.

3. Der auf der Eisen(111)-Fläche abgeschiedene Schwefel bewirkt eine positive Änderung der Austrittsarbeit. Demnach zeigt das Dipolmoment des Adsorbatkomplexes in den Kristall hinein, und die negativen Ladungen grenzen an das Vakuum. Mit dem Zahlenwert des Dipolmomentes von $0,7 \cdot 10^{-28} \text{ Ascm}$ ergibt sich ein effektiver Abstand der Ladungsschwerpunkte senkrecht zur Oberfläche von $0,02 \text{ \AA}$. Daraus folgt unmittelbar, daß sich in den Lücken der Schwefelschicht Eisenionen befinden müssen.

3.4. Der komplexe Einsatz der Untersuchungsmethoden führt hinsichtlich der Schwefelausscheidung zu folgenden Ergebnissen:

- Ausbildung eines Chemisorptionskomplexes zwischen Fe^{2+} und S^{2-} , der als Anfangsphase des FeS verstanden werden kann;
- Angabe eines möglichen Modells für die Lage der p(1x1)-S-Struktur bezüglich der Elementarzelle des Substrates.

4. Ultradünne Sauerstoff-Chemisorptionsschichten auf der Fe(111)-Fläche zersetzen sich bei Temperaturen bis 400 °C, und es entsteht die saubere Oberfläche. Sie kann im LEED-Bild zusätzliche Facettenreflexe zeigen, die infolge neuer Ebenen mit anderen kristallographischen Orientierungen entstehen. Die Neigung der Facettenflächen in bezug auf die ursprüngliche Einkristallfläche wurde bestimmt; sie betragen 15,4°. Daraus ergeben sich die Orientierungen (122), (212) und (221)0.

5. Mit Hilfe der kinematischen Beugungstheorie für LEED wurde aus dem Intensitätsspektrum des 00-Reflexes, gemessen an der sauberen Fe(111)-Fläche, die effektive Debye-Temperatur als Funktion der Elektronenenergie berechnet. Sie wächst im Bereich zwischen 143 eV und 225 eV linear mit der Energie von 109 K auf 314 K.

6. Die Adsorptionskinetik auf der sauberen und teilweise mit Schwefel vorbelegten Probe wurde mittels AES und LEED-Intensitätsmessungen untersucht.

6.1. Schichtdicken bis zu einer Monoschicht

6.1.1. Unter der Annahme, daß die Höhe der Auger-Elektronenpeaks in der gemessenen differenzierten Energieverteilungsfunktion eine lineare Funktion der jeweiligen Materialmenge ist, die den Auger-Übergang bewirkt, wurden die Auger-Elektronen-Spektren quantitativ ausgewertet.

Indem man das Auger-Signal des jeweiligen Adsorptivs auf das Substratsignal bezieht, wobei auch dessen Schwächung beim Passieren der Adsorptionsschicht beachtet wird, sind nur noch Kenntnisse über die mittlere Austrittstiefe der Auger-Elektronen des Substrates und über die Verhältnisse der Ionisationswirkungsquerschnitte und der Emissionswahrscheinlichkeiten von Adsorptiv und Substrat notwendig, um den Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und Signal eindeutig zu machen.

Für Sauerstoff und Eisen wurden die unbekanntes Verhältnisse aus PES-Messungen ermittelt, die wir an zwei Eisenoxydenproben (Fe_3O_4 und Fe_2O_3) durchgeführt haben.

Die mittlere Austrittstiefe der Auger-Elektronen ergibt sich aus einer Kalibrierungsmessung an einer p(1x1)-0-Struktur, die vollständig ausgebildet war und somit einen Bedeckungsgrad von Eins repräsentiert. Sie beträgt für Elektronen mit der Energie $E_{L_{3M_{4,5}M_{4,5}}} = 703 \text{ eV}$ $10,4 \text{ \AA}$.

Die Bedeckungsgrade aller anderen Oberflächenelemente (C, und S) auf Eisen konnten nur abgeschätzt werden, weil die entsprechenden Wirkungsquerschnitte für die Ionisation eines inneren Atomniveaus nach einer theoretischen Beziehung von GRYZINSKI [1] berechnet werden mußten.

6. 1.2. Ausgehend von der sauberen Eisen(111)-Fläche, wurde die Zunahme des Sauerstoffbedeckungsgrades θ_0 als Funktion der Dosis bei einem konstanten Adsorptionsdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ Torr für die Temperaturen 300 K, 373 K und 623 K gemessen. Mit der Dosis erhöht sich laufend die adsorbierte Gasmenge, wodurch die Zahl nicht abgesättigter Valenzen, die eine Bindung von Fremdatomen oder -molekülen ermöglichen, abnimmt. Es sinkt die Adsorptionsgeschwindigkeit. Steigt bei konstanter Dosis die Proben temperatur, dann gelingt es vergleichsweise weniger ankommenden Molekülen, ihre kinetische Energie und die freiwerdende Adsorptionswärme an das Adsorbens abzugeben, was für die Adsorption jedoch notwendig ist. Es sinkt die Adsorptionsgeschwindigkeit. Besonders augenscheinlich ist die Abnahme der Geschwindigkeit bei erhöhter Proben temperatur, sobald $\theta_0 = 1$ erreicht wird. Für die Adsorption bei 623 K geht sie sogar gegen Null. Offensichtlich sind in diesem Falle nach einer Dosis von etwa 30 Lalle freien Adsorptionsplätze der Eisenoberfläche besetzt, und ein Raften von Sauerstoff auf dem Adsorbatkomplex ist aus energetischer Sicht nicht möglich. Bei 373 K läuft die Adsorption, ähnlich wie bei Raumtemperatur, über diesen Zustand hinaus. Es werden weitere Adsorptivatome gebunden, die sich auf die Lücken der Adsorptionsschicht setzen konnten, wodurch eine gleichsam dichteste Kugelpackung entstehen sollte.

6.1.3. Die LEIS-Ergebnisse zur Adsorptionskinetik unter 6.1.2. konnten an Hand von LEED-Intensitätsmessungen bestätigt werden. Die Adsorption erfolgte sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 373 K, doch wurde die Intensität des 00-Reflexes als Funktion der Primärelektronenenergie stets bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die Modifikationen der Intensitätsspektren in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung bestehen darin, daß

- die sekundären Bragg-Maxima im Spektrum der sauberen Oberfläche bereits nach kleinen O_2 -Dosen verschwinden, und
- die Intensität der primären Bragg-Peaks mit wachsender O_2 -Dosis abnimmt.

Im einzelnen wurde die Abnahme der 210 eV-Peaks quantitativ analysiert. Die dazu erforderliche Kalibrierung stützt sich auf Messungen von HORGAN und KING [2], die zu Beginn der Adsorption bei Zimmertemperatur an aufgedampften, dünnen Eisenschichten die Haftwahrscheinlichkeit eins gefunden haben. Weil die Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption von Sauerstoff auf der sauberen Fe(111)-Fläche bei 300 K gerade den Wert $10^6 \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$ besitzt, bedeutet das, daß unter diesen Bedingungen eine Dosis von 1 L notwendig ist, um eine monoatomare Bedeckung zu erreichen.

Die Fe(111)p(1x1)-O-Struktur ist bei

300 K nach 4 L bis 5 L und bei

373 K nach etwa 16 L

vollständig ausgebildet.

Der Adsorptionsdruck betrug wieder $2 \cdot 10^{-8}$ Torr.

6.1.4. Um aus den Untersuchungsergebnissen der Adsorptionskinetik auf der sauberen Fe(111)-Fläche quantitative Aussagen über den Bindungszustand des Adsorbats gewinnen zu können, haben wir uns auf ein theoretisches Modell von EHRLICH [] über den Adsorptionsvorgang gestützt.

Unter der Annahme, daß die Sauerstoffmoleküle

- zunächst in einem Physisorptions-Vorläuferzustand schwach gebunden sind, der sich sehr rasch im Gleichgewicht befindet, und
- aus dem sie entweder desorbieren oder

- nach erfolgter Dissoziation in den Chemisorptionszustand
Übergehen,

wurden die Geschwindigkeitsgleichungen für eine einheitliche
Oberfläche formuliert und integriert.

Die beste Übereinstimmung des theoretischen Modells mit den
experimentellen Ergebnissen wird erreicht, wenn die disso-
ziative Adsorption unbeweglich an zwei Stellen erfolgt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption folgt, daß
sie nicht aktiviert abläuft.

Als Differenz zwischen der Physisorptionsenergie und der
Schwellenenergie für den Übergang vom Physisorptions- in
den Chemisorptionszustand"ermittelten wir 2 kcal/Mol; der
Kondensationskoeffizient für diesen Übergang beträgt
 $5 \cdot 10^{-2}$.

6.1.5. Die Änderung der Austrittsarbeit, hervorgerufen durch
die Adsorption von Sauerstoff auf der sauberen Fe(111)-Fla-
che, ist positiv und hängt bis zu einem Bedeckungsgra von
etwa 0,8 linear von ihm ab. Es ergibt sich in diesem Be-
reich ein konstantes Dipolmoment von $0,7 \cdot 10^{-28}$ Ase . Der
relativ kleine Wert weist wie beim Schwefel darauf hin,
daß der Sauerstoff nicht molekular angelagert sein kann,
sondern einen Chemisorptionskomplex mit dem Eisen gebildet
hat; denn der sehr geringe effektive Abstand zwischen den
Ladungsschwerpunkten, wie er sich aus dem Dipolmoment er-
gibt, macht die Anwesenheit von Eisenionen in der Sauerstoff-
schicht erforderlich.

6.1.6. Der Anfangsschritt der Oxydation wird maßgeblich durch
den Reinheitsgrad der Fe(111)-Fläche beeinflusst. An drei
mit Schwefel vorbelegten Proben, deren Bedeckungsgrade
 $\theta = 0,3; 0,7$ und $0,2$ betragen, wurde die Zunahme des Sauer-
stoffbedeckungsgrades θ_0 als Funktion der Dosis mit AES und
mit der LEED-Intensität des 00 -Reflexes gemessen. Die Ad-
sorption fand bei Zimmertemperatur und einem Druck von
 $2 \cdot 10^{-8}$ Torr statt.

Die Experimente zeigen, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit
für Sauerstoff mit dem Schwefelbedeckungsgrad abnimmt. So

beträgt beispielsweise die Haftwahrscheinlichkeit für Sauerstoff auf einer monoatomaren Oberflächenschicht, die zu 70, % aus Schwefel und zu 30 % aus Sauerstoff besteht, nur noch 20 % im Vergleich zu einer solchen, die sich ausschließlich aus Sauerstoff zusammensetzt. Die Schwefelionen machen die Eisenoberfläche chemisch inaktiv, d.h. unter anderem auch bestandiger gegen Korrosion.

6.2. Schichtdicken über einer Monoschicht

6.2.1. Mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektrometrie wurde die Oxidschichtdicke auf der sauberen Oberfläche bis zur Größenordnung der mittleren Austrittstiefe der Elektronen als Funktion der Sauerstoffdosis gemessen, wobei sich der Adsorptionsdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ Torr bis $2 \cdot 10^{-5}$ Torr änderte.

Nach einer Exposition mit mehr als 5000 Lim Temperaturbereich von 300 K bis 623 K stellte sich stets dasselbe maximale Sauerstoffsignal ein. Daraus wird geschlossen, daß unter diesen Bedingungen nur eine Oxidform entsteht.

Ist die Oberflächenschicht 5 Å dick geworden, nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit bei 373 K und insbesondere bei 623 K stark zu und wird größer als bei Zimmertemperatur. Offensichtlich kommt jetzt stärker die Diffusion der Eisenionen in die adsorbierte Sauerstoffschicht ins Spiel, wodurch die Oxydationsgeschwindigkeit nicht mehr durch die Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes, sondern durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Eisens bestimmt wird. Es ist der Übergang von der nichtaktivierten Chemisorption zur aktivierten Oxydation zu beobachten.

6.2.2. Aus AES-Untersuchungen zur Oxydationskinetik einer teilweise mit Schwefel vorbelegten Probe folgt, daß der Schwefel Inselartig auf der Oberfläche angeordnet ist und so die Ausbildung einer homogenen, gleichmäßigen Oxidschicht verhindert. Bei fortschreitender Oxydation werden die chemisorbierten Schwefelatome mit Sauerstoff bedeckt, und in diese Schicht diffundieren Eisenionen des Substrates. Die nach einer bestimmten Sauerstoffexposition an der

Oberfläche gebundene O_2 -Menge sinkt mit wachsendem Schwefelbedeckungsgrad.

Die Unterschiede im Oxydationszustand als Funktion des Schwefelbedeckungsgrades nehmen mit der Sauerstoffexposition ab. Nach etwa 5000 L wird die Schwefelvorbedeckung für die weitere Oxydation bedeutungslos.

7. Infolge der Oxydation von Eisen sind chemische Verschiebungen bzw. Feinstrukturen im Auger-Elektronen-Spektrum zu beobachten.

7.10 Es konnte das aus der Literatur bekannte Ergebnis bestätigt werden, daß sich der 47 eV-Peak, der durch einen $M_{2,3}VV$ -Übergang im reinen Eisen erklärt wird, während der Oxydation in einen bei 51 eV und in einen bei 44 eV aufspaltet. Das Maximum bei höherer Energie wird hauptsächlich durch 3d-Elektronen des Eisens ~~ll. idals~~ bei niedrigerer durch 2p-Elektronen des Sauerstoffes verursacht. Wir haben deshalb auch Spektren an einer kompakten Fe_2O_3 - und an einer kompakten Fe_3O_4 -Probe aufgenommen. In beiden Fällen zeigt sich die erwartete Aufspaltung, doch ist stets der 44 eV-Peak für Fe_3O_4 kleiner und für Fe_2O_3 größer als der 51 eV-Peak. Wir sehen darin eine analytische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen diesen beiden Oxiden, die nach KOSLER [4] röntgenographisch nicht besteht und aus Untersuchungen mittels AES bisher nicht bekannt war.

Die Intensitätszunahme des 44 eV-Peaks beim Übergang vom Fe_3O_4 zum Fe_2O_3 werten wir als Ausdruck für die Zunahme der Besetzungsdichte mit 2p-Elektronen im Valenzband, so daß die Wahrscheinlichkeit für Auger-Übergänge des Typs $2p \rightarrow 2p_0 2p_0$ zunimmt. Diese Erklärung ist insofern plausibel, weil die Sauerstoffkonzentration im Fe_3O_4 kleiner ist als im Fe_2O_3 .

7.2. Die saubere Eisenoberfläche erzeugt im niederenergetischen Bereich des Auger-Elektronen-Spektrums noch einen Peak bei etwa 25 eV. Mit fortschreitender Oxydation beträgt seine Verschiebung maximal 3 eV in Richtung größerer Energiewer-

te. Die neue Peaklage kann man wieder durch einen Kreuzübergang zwischen den Energieniveaus des Eisens und des Sauerstoffes erklären.

7.3. Der Einfluß chemischer Effekte auf das Auger-Elektronen-Spektrum wurde auch während der Sauerstoffadsorption bei 373 K und 623 K untersucht. Der wesentliche Unterschied zur Oxidation bei Zimmertemperatur besteht darin, daß ein zusätzlicher Peak bei 36 eV beobachtet werden kann, der in der Literatur bisher nicht beschrieben ist. Er entsteht bereits nach geringer Sauerstoffbedeckung, die noch nicht ausreicht, um die Peaks bei 25 eV und 47 eV zu modifizieren. Wir folgern einerseits daraus; daß das 3p-Niveau des Eisens nach wie vor die Energie 56 eV besitzen, und andererseits daß dieser neue Peak nur durch einen Kreuzübergang zwischen einem Energieniveau des Sauerstoffes und des Eisens zustande kommen kann. Der 36 eV-Peak ist an zweidimensionale Chemisorptionskomplexe gebunden, deren Existenz wir mit LEED in Form zahlreicher Sauerstoffüberstrukturen nachweisen konnten (siehe These 8).

a.1. Oxidation der sauberen Fe(111)-Fläche bei Zimmertemperatur und einem Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ Torr.

a.1.1. Nach einer Exposition mit etwa 4 L ist eine $p(1 \times 1)$ -0-Struktur ausgebildet.

a.1.2. Obersteigt die Dosis 10 L, kommt es zur Zwillingsbildung einkristalliner Anfangsphasen des Fe_3O_4 bzw. des $\text{J-Fe}_2\text{O}_3$ mit der Orientierung $\{210\}$ in drei um 60° gedrehten Domänen. Unabhängig von den LEED-Ergebnissen konnte eine (210) -orientierte Spinellschicht auch durch Reflexlotsbeugung mit schnellen Elektronen (RHEED) nachgewiesen werden.

8.2. Thermische Behandlung der sauerstoffbedeckten Oberfläche.

a.2.1. An Hand von temperaturabhängigen Änderungen der Austrittsarbeit und des Auger-Elektronen-Spektrums konnte gezeigt werden, daß im Temperaturbereich von 200°C bis 350°C die Konzentration des Sauerstoffes im oberflächen-

nahen Bereich abnimmt, und die des Eisens wächst. Da die Desorption des auf Eisen chemisorbierten Sauerstoffes auf Grund von Experimenten anderer Autoren [5], [6] ausgeschlossen ist, muß infolge der Wärmezufuhr durch Diffusion das Eisenoxid mit dem geringsten Sauerstoffanteil, d.h. das FeO, entstehen.

a.2.2.1. Beim Heizen einer p(1x1)-O-Struktur formiert sich nach 5 Minuten bei 250 °C eine (4x4)-Struktur, die durch kurzzeitiges Erwärmen auf 400 °C und anschließendes schnelles Abkühlen mit etwa 25 K/s modifiziert werden kann. Wird die Temperatur für 5 Minuten auf 300 °C erhöht, entsteht eine instabile (5x5)-Struktur, die schließlich bei 350 °C in eine (3x3) Struktur übergeht.

a.2.2.2. Für die beobachteten LEED-Diagramme werden mögliche Oberflächenmodelle angegeben.

- Die (4x4)-Struktur entsteht, wenn man von einer Sauerstoffanordnung ausgeht, wie sie ähnlich ist zu der in der {001}- bzw. {1121}-Ebene des α -Fe₂O₃. In dieser Sauerstoffschicht diffundieren Eisenionen und zwar so, daß sie eine hexagonale Einheitsmasche mit der Seitenlänge $a_{\text{Fe}} = 5,39 \text{ \AA}$ bilden. Da die Atome der Oberflächenschicht und der Unterlage periodisch koinzidieren, lassen sich die Oberflächenreflexe durch Mehrfachstreuung an beiden Gittern erklären.

Die Veränderung nach kurzzeitigem Erwärmen weist darauf hin, daß sich die Einheitsmasche der Oberflächenschicht um $\pm 3^\circ$ gegenüber der Substratmasche gedreht hat, und die Koinzidenz aufgehoben ist.

- Im Modell für die (5x5)-Struktur entspricht die Anordnung der Sauerstoff- und der Eisenionen der {0001}-Ebene von α -Fe₂O₃, nur ist die Oberflächeneinheit um 7 % kleiner als im kompakten Material. Die Oberflächenreflexe entstehen wieder durch Mehrfachstreuung.

- Die (3x3)-Koinzidenzstruktur kann man in ihrer Entstehungsphase auf (111)-orientiertes Fe₃O₄ und später auf FeO(111) zurückführen.

s.2.2.3. Da sich die Intensitäts-Energie-Kurven für die p(1x1)-0- und die (4x4) 0-Struktur nur wenig voneinander unterscheiden, finden während der Wärmebehandlung hauptsächlich laterale Veränderungen statt.

s.2.3.1. Wird eine oxydierte Eisenprobe, die eine epitaktische Fe₃O₄- bzw. γ -Fe₂O₃-Schicht mit der Orientierung (210) besitzt, bis 240 °C erwärmt, bildet sich zunächst α -Fe₂O₃ (0001) und danach eine (213 x 20°)-30°-0-Koinzidenzstruktur. Die Intensitätsmessungen wurden benutzt, um diese Struktur auf ein deformiertes Fe(111) zurückzuführen.

a.2.3.2. Eisenproben mit Fe₃O₄- bzw. γ -Fe₂O₃-Schichten zeigen an der Atmosphäre eine deutliche Resistenz gegenüber weiterer Oxydation. Die Schutzeigenschaften des Oxidfilms gehen jedoch bei der Wärmebehandlung verloren; denn die (25 x 2\3)-30°-0-Struktur ist erneut in der Lage, Sauerstoff zu adsorbieren und verhält sich ähnlich wie die saubere Oberfläche.

9.1. Wasserdampf lagert sich bei Zimmertemperatur ungeordnet auf der Fe(111)-Fläche an. Sein Bedeckungsgrad G_{H_2O} wächst als Funktion des Druckes p nach der empirischen Beziehung

$$e_{H_2O} = 93 \log(p/p_0) \dots$$

wobei $p_0 = 10^{-10}$ Torr ist.

9.2. Im Gegensatz zur Sauerstoffadsorption ist bei der Wasserdampfadsorption die Änderung der Austrittsarbeit negativ. Das ist nur verständlich, wenn sich im Falle der Wasserdampfadsorption Chemisorptionskomplexe bilden, die Wasserstoff enthalten. Das Oberflächendipolmoment beträgt $-0,36 \cdot 10^{-28}$ Ascm.

9.3. Durch Heizen der bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf bedeckten Fe(111)-Fläche im Bereich zwischen 200 °C und 400 °C entsteht eine p(1x1)-H₂O-Struktur. Dasselbe Ergebnis erhält man auch, wenn die Eisenoberfläche vor der Wasserdampfadsorption und Wärmebehandlung eine (21/3 x 2\3)-30°-0xidstruktur zeigte.

- 9.4. Die $p(1 \times 1)$ -H₂O-Struktur verringert die Adsorptionsgeschwindigkeit "für Sauerstoff erheblich; denn während e·liwa 10 L Sauerstoffdosis ausreichen, um auf der $p(1 \times 1)$ -O-Struktur eine zweite Sauerstofflage auszubilden, sind dazu etwa 90 L auf der $p(1 \times 1)$ -H₂O-Struktur notwendig.
- 9.5. Es ist nicht möglich, die $p(1 \times 1)$ -H₂O-Struktur durch Heizen bis 450 °C oder durch Sauerstoffadsorption mit nachfolgendem Heizen bis zu derselben Temperatur zu zerstören. Diese Widerstandsfähigkeit gegenüber Sauerstoff und Wärme weist eindeutig darauf hin, daß der wasserstoffhaltige Chemisorptionskomplex wesentlich stabiler ist als eine Sauerstoffadsorpt- bzw. Oxidschicht.

Literatur

- [1] M.Gryzinski, Phys.Rev. A 138 (1965) 3360
- [2] A.M.Horgan- and D.A.King, Surf.Sei. 23 (1970) 259.
- [3] G.Ehrlich, Phys Chem.59 (1955) 413.
- [4] A.S.Koster, Proc.Kon.Nederl.A ad.Wetenschapp.B74 (1971) 332.
- [5] R.Ch.Burshtein and N.A.Shurmovskaya, Surf.Sei. 2 (1964) 210.
- [6] V.J.Savtchenlco, Dokl.Akad.N auk SSSR 208 (1973) 1154.



5 • LITERA.TUR

- [1.1] A.J.Pignocco and G.E.Pellissier, J.Electrochem.Soc. 112 (1965) 11880
A.J.Pignocco and G.EoPellissier, Su.rf.Sci.7 (1967) 261.
- [1.2] R.Szostak und K.Moliere, in: Grundprobleme der Physik dlinner Schichten, Ed.by R.Niedermayer and H.Meyer, Vandenhoeck und Ruprecht Gottingen, 1966.
- [1.3] K.Moliere and FoPortele, in: The Struoture and Chemistry of Solid Surfaces, Ed. by G.A Somorjai, Wiley, New York, 1969, p•69-1 •
- [1.4] F. Portele, Z.Naturforsch.24a (1969) 1268.
- [1.5] M.Laznicka, zech.J.Phys.B19 (1969) 1229.
- [1.6] H.Kobayashi and S.Kato, Surf.Sci.18 (1969) 341.
- [1.7] s.Kato and H.Kobayashi, Surf.Scio21 (1971) 625.
- [1.8] H.Kobayashi and SoKato, SurfoSci.12 (1968) 398.
- [1.9] P.B.Sewell, D.F.Mitchell and M.Cohen, Surf.Sci.33 (1972) 535. . -
- [1.10] A.J Melmed and J.J.Car oll, J.Vacuum Sci.Technol.10 (1973) 164.
- [1.11] K.Ueda and R.Shimizu, Japan.J.Appl.Phys.11 (1972) 916.
- [1.12] c.Leygr f and s.Ekelund, Surf.Sci.40 (1973) 609.
- [1.13] K. Ueda and R. himizu, SurfoSci.36 (1973) 7890
- [1.14] K.Ueda and R. s himizu, J.Appl.Phys.12 (1973) 1869.
- [1.15] K.Ueda and R.Shimizu, Surf.Sci.43 (1974) 77.
- [1.16] T.Kanaji, K.Asano and S.Nagata, Vacuum 23 (1973) 55.
- [1.17] T.Horiguchi and S.Nakanishi, (Proc.2nd Intern.Con.f.on Solid Surfaces 1974), Japan.J.Appl.Phys., Suppl.2, 2 (1974) 89.
- [1.18] M.Watanabe, M.Miyamura, T.Matsudaira and M.Onchi, (Proc.2nd Inter oConf.on Solid Surfaces 1974), Japan • J. Appl.Phys., Suppl.2, 2 (1974) 501.

- [1.19] H.Viefhaus, Dissertation, TU Berlin-West, 1974.
- [1.20] G.W.Simmons and D.J.Dwyer, Surf.Sci.48 (1975) 373.
- [1.21] K.O.Legg, F.P.Jona, D.W.Jepsen and P.M.Marcus, J.Phys. C 8 (1975) L 492.
- [1.22] G.Gafner and R.Feder, Surf.Sci.57 (1976) 37.
- [1.23] R.Feder and G.Gafner, Surf.Sci.57 (1976) 45.
- [1.24] G.Ertl and K.Wandelt, Surf.Sci.50 (1975) 479.
- [1.25] M.Seo, J.B.Lumsden and R.W.Staehle, Surf.Sci.50 (1975) 541.
- [1.26] C.Nyberg, Surf.Sci.52 (1975) 1.
- [1.27] W.Arabczyk und H.-J.Müssig, Exp.Tech.Phys.23 (1975) 475.
- [1.28] W.Arabczyk and H.-J.Müssig, Thin Solid Films 34 (1976) 103.
- [1.29] H.-J.Müssig und W.Arabczyk, Tagungsband der 8. Arbeitstagung "Physik der Halbleiteroberfläche" der AdW der DDR, Binz 1977, im Druck.
- [1.30] Y.Tagaj, A.Isogai and K.Nakajima, Trans.Japan.Inst. Metals 17 (1976) 201.
- [1.31] R.Suhrmann, J.M.Heras, L.Viscido de Heras und G.Wedler, Berichte der Bunsengesellschaft 72 (1968) 854.
- [2.1] A.G.Knapp, Surf.Sci.34 (1973) 289.
- [2.2] G.Ertl and J.Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- [2.3] C.C.Chang, Ph.D.dissertation, Cornell University, Ithaca, New York, 1967.
- [2.4] J.L.Gland and G.A.Somorjai, Surf.Sci.38 (1973) 157.
- [2.5] W.Glaser, Grundlagen der Elektronenoptik, Springer-Verlag, Wien, 1952.
- [2.6] H.Mahnert, Dissertation A, TU Dresden, 1971.
- [2.7] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Berlin 1936.

- [3.1] B.Adolphi, H.-J.Müssig und H.Schöpe, Kristall und Technik 8 (1973) 1181.
- [3.2] F.Jona, Surf.Sci.8 (1967) 478.
- [3.3] S.Ekelund and C.Leygraf, Vacuum 22 (1972) 489.
- [3.4] C.W.Tucker, J.Appl.Phys.38 (1967) 1988.
- [3.5] J.J.Lander and J.Morrison, J.Appl.Phys.34 (1963) 3517.
- [3.6] A.Schiller, WF-Bericht "Technisch-physikalische Fortschritte und Probleme in der Röhrenindustrie", Berlin.
- [3.7] E.R.Jones, J.T.McKinney and M.B.Webb, Phys.Rev.151 (1966) 476.
- [3.8] J.M.Baker and J.M.Blakely, Surf.Sci.32 (1972) 45.
- [3.9] J.S.Schilling and M.B.Webb, Phys.Rev. B2 (1970) 1665.
- [3.10] J.C.Rivière, Contemp.Phys.14 (1973) 513.
- [3.11] B.C.Clark, R.Herman and R.F.Wallis, Phys.Rev.139 (1965) A 860;
R.F.Wallis, in: The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1969.
- [3.12] R.W.James, The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, G.Bell and Sons, Ltd., London, 1965.
- [3.13] D.W.Jepsen, P.M.Marcus and F.Jona, Surf.Sci.41 (1974) 223.
- [3.14] G.A.Somorjai and H.H.Farrell, Adv.Chem.Phys.20 (1971) 215.
- [3.15] D.T.Quinto, B.W.Holland and W.D.Robertson, Surf.Sci.32 (1972) 139.
- [3.16] S.Y.Tong and T.N.Rhodin, Phys.Rev.Lett.26 (1971) 711.
- [3.17] F.Storbeck, Kristall und Technik 11 (1976) 969.
- [3.18] F.Meyer and J.J.Vracking, Surf.Sci.33 (1972) 271.
- [3.19] H.E.Bishop and J.Rivière, J.Appl.Phys.40 (1969) 1740.
- [3.20] C.R.Worthington and S.G.Tomlin, Proc.Phys.Soc.A69 (1956) 401.

- [3.21] M.Gryziński, Phys.Rev. A138 (1965) 336.
- [3.22] T.E.Gallon, J.Phys.D (Appl.Phys) 5 (1972) 822.
- [3.23] R.L.Gerlach and A.R.Du Charne, Surf.Sci.32 (1972) 329.
- [3.24] C.C.Chang, Surf.Sci.48 (1975) 9.
- [3.25] A.M.Horgan and D.A.King, Surf.Sci.23 (1970) 259.
- [3.26] N.Cabrera and N.F.Mott, Rep.Progr.Phys.12 (1949) 163.
- [3.27] D.O.Hayward and B.M.W.Trappnell, Chemisorption, Butterworths, London, 1964.
- [3.28] L.D.Schmidt, Catalysis Rev.9 (1974) 115.
- [3.29] G.Ehrlich, J.Phys.Chem.59 (1955) 473.
- [3.30] K.Siegbahn et al.: ESCA. Atomic, Molecular and Solid State Structure studied by means of Electron Spectroscopy. Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967.
K.Siegbahn et al.: ESCA applied to Free Molecules. North Holland, Amsterdam, 1969.
- [3.31] D.T.Quinto and W.D.Robertson, Surf.Sci.27 (1971) 645.
- [3.32] F.J.Szalkowski and G.A.Somorjai, J.Chem.Phys.56 (1972) 6097.
- [3.33] M.Suleman and E.B.Pattinson, Surf.Sci.35 (1973) 75.
- [3.34] M.Salmerón, A.M.Baró and J.M.Rojo, Surf.Sci.53 (1975) 689.
- [3.35] R.E.Clausing and D.S.Easton, Surf.Sci.36 (1973) 377.
- [3.36] J.S.Solomon and W.L.Baun, Surf.Sci.51 (1975) 228.
- [3.37] V.I.Savtchenko, Dokl.Akad.Nauk SSSR 208 (1973) 1154.
- [3.38] M.Seo, J.B.Lumsden and R.W.Staehle, Surf.Sci.50 (1975) 541.
- [3.39] C.S.Fadley and D.A.Shirley, Phys.Rev.Lett.21 (1968) 980.
- [3.40] A.T.Schuvaev i G.M.Tchetchin, Isv.Akad.Nauk SSSR, ser. fiz., 28 (1964) 934.

- [3.41] S.A.Nemnonov i K.M.Kolobova, Fiz.Metallov i Metallovedenie 22 (1966) 680.
- [3.42] C.F.Brucker and T.N.Rhodin, Surf.Sci.57 (1976) 523.
- [3.43] A.S.Koster, Proc.Kon.^NNederl.Akad.Wetenschapp. B74 (1971) 332.
- [3.44] I.A.Brytov i E.Z.Kurmaev, Fiz.Metallov i Metallovedenie 32 (1971) 520.
- [3.45] A.S.Koster and H.Mendel, J.Phys.Chem.Solids 31 (1970) 2511.
- [3.46] M.L.Tarng and G.K.Weher, J.Appl.Phys.44 (1973) 1534.
- [3.47] C.C.Chang, in: Characterization of Solid Surfaces, Eds. P.F.Kane and G.R.Larrabee, Plenum Press, New York, 1974.
- [3.48] J.C.Shelton, Surf.Sci.44 (1974) 305.
- [3.49] Y.Margoninski, Solid State Comm.17 (1975) 373.
- [3.50] P.J.Estrup and J.Anderson, Surf.Sci. 8 (1967) 101.
- [3.51] J.E.Demuth and T.N.Rhodin, Surf.Sci.45 (1974) 249.
- [3.52] P.B.Sewell, C.D.Stockbridge and M.Cohen, J.Electrochem. Soc.108 (1961) 933.
- [3.53] W.E.Boggs, R.H.Kachik and G.E.Pellissier, J.Electrochem. Soc.114 (1967) 32.
- [3.54] K.Volenik and J.Pitter, Czech.J.Phys.B21 (1971) 172.
- [3.55] R.Ch.Burshtein and N.A.Shurmovskaya, Surf.Sci.2 (1964) 210.
- [3.56] G.Balducci, G.De Maria, M.Guido and V.Piacente, J.Chem. Phys.55 (1971) 2596.
- [3.57] W.Forker und G.Reinhard, Abschlußbericht (Arbeitsstufe G4) zur Teilleistung "Aufklärung von Korrelationen zwischen Aufbau und Stabilität von Passivschichten auf Eisen und niedriglegierten Stählen" (Forschungsthema 06.06.1.63.01), TU Dresden, Sektion Chemie, 1976.
- [3.58] R.Ch.Burshtein, G.M.Kornacheva i N.A.Shurmovskaya, Dokl.Akad.Nauk 146 (1962) 631.
- [3.59] L.H.Germer and A.U.McRae, J.Appl.Phys.33 (1963) 2923.

- [3.60] A.U.McRae, Surf.Sci. 1 (1964) 319.
- [3.61] E.N.Sickafus, Surf.Sci. 19 (1970) 181.
- [3.62] L.A.Harris, J.Appl.Phys.39 (1968) 1428.
- [3.63] R.Riwan, Surf.Sci. 27 (1971) 267.
- [3.64] H.P.Bonzel, Surf.Sci.27 (1971) 387.
- [3.65] P.H.Holloway and J.B.Hudson, Surf.Sci.33 (1972) 56.

6. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

Hinter der Bedeutung eines Symbols ist im allgemeinen diejenige Formel oder Abbildung angegeben, in der es zum ersten Male auftritt.

A	Konstante (3.46)
a	Seitenlänge der kubisch-raumzentrierten Elementarmasche des α -Eisens (Abb. 17)
a	Konstante (3.24)
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Basisvektoren der Elementarmasche in der Oberfläche (2.2)
APPH	Auger-Peak-zu-Peak-Höhe (Abb. 6)
B	Koeffizient (3.90)
b	Konstante (3.25)
\vec{b}_1, \vec{b}_2	reziproke Gittervektoren (3.3)
C	Kapazität pro Fläche (2.18)
C_{CMA}	Proportionalitätsfaktor (2.5)
D	Dosis (3.46)
D_0	Konstante (3.46)
d	effektive Dipollänge (Abb. 9), (2.17)
d	Periodizität in der nichtfacettierten Oberfläche (Abb. 22)
$d_{h'k'}$	Abstand zweier Atomreihen der durch die Millerschen Indizes (h', k') gekennzeichneten Atomreihenschar (3.5)
d_F	Periodizität in der Facettenfläche (Abb. 22), (3.6)
d_M	Dicke einer Monoschicht (3.37)
d_{\perp}	Abstand zwischen Atomschichten senkrecht zur Oberfläche (3.14)
E	Elektronenenergie (bezogen auf das Vakuumniveau) (Abb. 6), (3.20)
$E(W), E(X)$	Bindungsenergien für Elektronen in den Zuständen W bzw. X (2.4)
$E(Y, X)$	Bindungsenergie für Elektronen im Y-Zustand, wenn der X-Zustand einfach ionisiert ist (2.4)

$E(WXY) =$	charakteristische Energie der Auger-Elektronen gegenüber dem Fermi-Niveau (Abb. 4), (3.23), (Abb. 6)
$E_{WXY} =$	
E_A	
E_A^X	Energie der Auger-Elektronen des Elementes X (3.2)
$E_A(WVV)$	Auger-Elektronen-Energie zum Übergang WVV (3.67)
E_C	Chemisorptionsenergie (Abb. 44)
E_D	Dissoziationsenergie (Abb. 44)
E_F	Fermi-Energieniveau (Abb. 4)
E_{kin}	charakteristische kinetische Energie der nachgewiesenen Auger-Elektronen (Abb. 4)
E_1	Energiewerte der primären Bragg-Peaks (3.15)
ΔE_1	Halbwertsbreite der primären Bragg-Peaks (3.16)
E_p	Energie der Primärelektronen (Abb. 6)
E_o	mittlere potentielle Energie im Kristall (3.15)
E_{Vak}	Vakuum-Energieniveau (Abb. 4)
E_W	kritische Ionisationsenergie (3.23)
E_1	Physisorptionsenergie (Abb. 44)
E_2	Aktivierungsenergie (Schwellenenergie) (Abb. 44)
E_1, E_2	im Valenzband lokalisierte Energien (3.67)
e	Betrag der Elektronenladung (Abb. 4); (2.8)
\vec{e}_z	Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche (3.3)
$ F ^2$	Strukturfaktor (3.13)
$f = I_{oo}/I_o$	relative Intensität (Abb. 57)
f_S	saubere Oberfläche (3.78)
f_S^*	teilweise mit Schwefel bedeckte Oberfläche (Abb. 106), (3.94)
f_M	Bedeckung der sauberen Oberfläche mit einer Monoschicht (3.79)
f_M^*	eine Monoschicht Sauerstoff auf der teilweise mit Schwefel vorbelegten Oberfläche (3.94)
Δf	Änderung der relativen Intensität (3.94)
G	Geometriefaktor (3.23)
$ G ^2$	Gitterfaktor (3.13)
h^*	ganze Zahl (2.3)
h, n	Plancksche Konstante (3.16)

- I Gestreute Intensität (3.13)
- I_A Auger-Elektronen-Strom (2.7)
- I_A^X Auger-Elektronen-Strom des Elementes X (3.1)
- $I_A^X(x)$ Auger-Elektronen-Strom des Elementes X aus einer Schicht der Dicke x (3.68)
- $I_A^X(\infty)$ Auger-Elektronen-Strom des Elementes X aus einer sehr dicken Schicht (3.69)
- I_{AS}^X Auger-Elektronen-Strom des sauberen Substrates S (X = Element) (3.1)
- $I_{AL}^{Fe}(x)$ Auger-Elektronen-Strom der Eisenatome in einer Schicht der Dicke x (3.74)
- $I_{AS}^{Fe}(x)$ Auger-Elektronen-Strom des Eisensubstrates (S) nach Passieren einer Schicht der Dicke x (3.73)
- $I_A^{Fe}(x)$ = $I_{AL}^{Fe}(x) + I_{AS}^{Fe}(x)$
- I_{AA}^S Auger-Elektronen-Strom des Schwefels (Anfangszustand) (3.92)
- I_{AL} Auger-Elektronen-Strom der Schicht L (3.32)
- I_{CMA} Spektrometerstrom im CMA (2.5)
- I_E Emissionsstrom (Abb. 3)
- I_K Heizstrom der Kathode (Abb. 3)
- I_o primärer Strahlstrom (Abb. 3)
- I_{oo} Elektronenstrom des OO-Reflexes (Abb. 3)
- I_P Probenstrom (Abb. 7)
- I_p primärer Strahlstrom am Ort des Kristalles (3.23)
- K Geschwindigkeitskoeffizient (3.50), (3.51)
- K_A Physisorption, K_1 Chemisorption,
- K_D Desorption aus dem Physisorptionszustand,
- K_2 Desorption aus dem Chemisorptionszustand
- K_A' Konstante (3.46)
- k Boltzmann-Konstante (3.18)
- k^* ganze Zahl (2.3)
- \vec{k} Wellenvektor der auslaufenden Wellen (2.2)
- \vec{k}_o Wellenvektor der einfallenden ebenen Welle (2.2)
- l ganzzahlige Beugungsordnung (3.14)
- l_1, l_2 ganze Zahlen (2.2)

M	flächenspezifisches Dipolmoment der Adsorptschicht (2.16)
m	ganze Zahl (2.2)
m	Konstante (3.47)
m	Gasmolekülmasse (3.52)
m_a	Atommasse (3.18)
m_e	Ruhmasse des Elektrons (3.16)
$N(E)$	Energieverteilungsfunktion der Sekundärelektronen (2.5)
N, N_X	Zahl der Atome pro Volumen (X = Element) (3.23)
N_L	Zahl der Atome pro Fläche in der Schicht L (3.32)
N_S	Zahl der freien Adsorptionsplätze pro Fläche (2.16) Flächendichte der Substratatome (3.38)
N_{Fe}^L	Eisenatome pro Volumen in einer sehr dicken Schicht (3.77)
N_{Fe}^S	Eisenatome pro Volumen im Substrat (3.77)
n	ganze Zahl (2.2)
n	Konstante (3.47)
n, n_0	Zahl der Auger-Elektronen (3.27)
p	Druck (3.48)
q	ganzzahlige Beugungsordnung (3.5)
q	Wirkungsquerschnitt für die Schwächung des Substrat-signales beim Passieren einer ultradünnen Adsorpt-schicht (3.38)
R	Gaskonstante (3.53)
r, r_L, r_S	Rückstreu faktor (L = Schicht, S = Substrat) (3.23)
\vec{r}	Abstand zwischen zwei beliebigen Streuzentren
s	Weg der Auger-Elektronen durch die Schicht (3.27)
s	Haftwahrscheinlichkeit (3.49)
\vec{s}	Einheitsvektor in Beugungsrichtung
\vec{s}_0	Einheitsvektor in Einfallrichtung der ebenen Welle
T	Temperatur (Abb. 14)
T_G	Gastemperatur (3.52)
t	Zeit (Abb. 35)

U	Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode (2.8)
$U = E_p/E_W$	reduzierte Energie (3.25)
U_B	Betrag der Beschleunigungsspannung (2.1)
U_G	Potentialdifferenz zwischen Anode und Probe (2.9)
U_g	Betrag der Gegenspannung (Abb. 7)
U_K	Kontaktpotential (3.12)
U_W	Wehneltspannung (Abb. 7)
$U_1 \dots U_3$	Anodenspannungen (Abb. 7)
$\overline{u^2}$	mittleres Schwankungsquadrat der Atome (3.22)
V	Valenzband (Abb. 4)
W	Energieniveau (allgemein) (Abb. 4)
W	Elektronenaustrittsarbeit (allgemein)
W_A	Austrittsarbeit der Anode (2.8)
W_K	Austrittsarbeit der Kathode (2.8)
W_P	Austrittsarbeit der Probe (Abb. 4)
W_{Sp}	Austrittsarbeit des Spektrometers (Abb. 4)
ΔW	Änderung der Austrittsarbeit (allgemein)
X, Y	Energieniveaus (allgemein) (Abb. 4)
x	Schichtdicke (3.28)
x, y, z	kartesische Koordinaten
x^*, y^*, z^*	kartesische Koordinaten (Abb. 17)
Z	Ordnungszahl (3.24)
z	Zahl der erstnächsten Nachbarn in der Oberfläche (3.55)
α	Absorptionskoeffizient (3.80)
α, α_0	Nachweiswinkel des Spektrometers (3.28)
β	Neigungswinkel der Facettenfläche (3.6)
γ_{om}	Grenzwinkel der Totalreflexion für die Elektronenbewegung im homogenen Gegenfeld (2.13)
$\gamma_{WXY}, \gamma_{\bar{X}}$	Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Auger-Elektrons (WXY = Übergang, X = Element, L = Schicht, S = Substrat) (3.1), (3.23)
γ_L, γ_S	

δ	Desorptionskoeffizient (3.53)
ϵ	Dielektrizitätskonstante (2.19)
ϵ_0	Influenzkonstante (2.19)
θ	Bedeckungsgrad (Verhältnis zwischen der Zahl der Adsorptatome pro Fläche und der Zahl der Adsorbensatome pro Fläche) (2.16)
θ_D	Effektive Debye-Temperatur (3.18)
θ^*	Bedeckungsgrad im Physisorptionszustand (3.50)
ϑ	Beugungswinkel (gemessen gegen die Oberflächennormale) (3.5)
ϑ_0	Einfallswinkel der Primärelektronen (gemessen gegen die Oberflächennormale) (3.14)
ϑ'	= $\beta + \vartheta$
λ	Elektronenwellenlänge (2.1)
λ_e	Eindringtiefe langsamer Elektronen ohne Energieverlust (Abb. 33)
μ	Dipolmoment, das durch ein Adsorptatom hervorgerufen wird (2.16)
μ	Dämpfungskoeffizient (3.16)
ν_D, ν_1	Frequenzen (3.53), (3.54)
σ	Flächenladungsdichte (2.17)
σ_A	Kondensationskoeffizient für die Physisorption (3.52)
σ_C	Kondensationskoeffizient für die Chemisorption (3.54)
τ, τ_L, τ_S	mittlere Austrittstiefe der Auger-Elektronen ohne Energieverlust (L = Schicht, S = Substrat) (Abb. 33)
τ_M	mittlere Austrittstiefe in Monoschichten (3.33)
ϕ, ϕ_X ϕ_L, ϕ_S	Wirkungsquerschnitt für die Ionisation eines inneren Atomniveaus (X = Element, L = Schicht, S = Substrat) (3.1), (3.23)
$\Delta\varphi$	Phasenunterschied zwischen den auslaufenden Wellen
φ	Azimut (Abb. 25)
ω	Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons (3.24)

Unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.phil.habil. Recknagel, danken wir herzlich für die Anregung zu der vorgelegten Dissertation sowie für die ausgezeichnete Betreuung und Förderung unserer Arbeit.

Herrn Dozent Dr.sc.nat. Storbeck danken wir für die zahlreichen kritischen Diskussionen und Hinweise, die für uns stets ein Gewinn waren.

Unser Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Blasek, der uns kollegial bei der Aufnahme der Auger-Elektronen-Spektren unterstützte, dem Zentralinstitut für Werkstoffforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR für die Bereitstellung der Einkristalle und allen Mitarbeitern des Wissenschaftsbereiches Oberflächen- und Elektronenphysik der Sektion Physik, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.



Biblioteka Główna
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie
CHI.17667



003-017667-00-0

D A-13