

**REAKTIONEN VON ÄTHYLEN UND WASSERSTOFF MIT REINEN
NICKEL- UND SILIZIUMOBERFLÄCHEN IM ULTRAHOCHVAKUUM**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Universität Hannover

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften

— Dr. rer. nat. —

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Dipl.-Phys. Peter Klimesch

geboren am 11.1.1950 in Wiesbaden

1978

Referent : Prof. Dr. M. Henzler

Korreferent: Prof. Dr. W. Göpel

Tag der mündl. Prüfung: 18.12.1979

Zusammenfassung

Im Rahmen eines Projektes zur Erforschung der Vorgänge bei der Halbleiterkatalyse wurden die Adsorption und Reaktion von Äthylen und Wasserstoff auf reinen Nickel (111) und Silizium (111) Oberflächen untersucht. Dafür wurde Thermische Desorption und Augerelektronenspektroskopie angewandt. Es konnte gezeigt werden, daß sowohl die Adsorption wie auch die Desorption von Wasserstoff auf Ni(111) Reaktionen zweiter Ordnung sind. Die in der Literatur beschriebene stufenweise Dehydrierung des auf Ni adsorbierten Äthylens konnte nachvollzogen werden. Darüberhinaus gelang es nachzuweisen, daß der beim ersten Schritt der Dehydrierung vom Äthylen zu einem Azetylenkomplex freiwerdende Wasserstoff solange auf der Oberfläche verbleibt, wie genügend freie Plätze vorhanden sind. Mit zunehmender Bedeckung wird er von dem Azetylenkomplex vollständig verdrängt.

Die Untersuchung der Adsorption atomaren Wasserstoffs auf Silizium ergab eine Adsorptionskinetik erster Ordnung. Im Falle der Äthylenadsorption wurde eine Adsorptionskinetik gefunden, die mit geometrischen Überlegungen nicht zu erklären ist. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß der Anfangshafkoeffizient von Äthylen auf Silizium in der Nähe von eins liegt.

Für den Reaktionsablauf wurde gefunden, daß das Äthylen bei etwa 600 K zu 25% als Molekül desorbiert. Der Rest dehydriert wahrscheinlich zu einem C_2H_3 Komplex, wobei der freigesetzte Wasserstoff in die Gasphase entweicht. Dieser Komplex dehydriert bei etwa 800 K vollständig.

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen wird der Grundstein gelegt für eine weitergehende Untersuchung der Reaktionen von Äthylen auf Silizium, im Hinblick auf ein Verständnis von Hydrierungsreaktionen an Halbleiterkatalysatoren.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	5
2.1	Vakuumapparatur	5
2.2	Kristallpräparation und Reinigung	5
2.2.1	Nickel(111)	5
2.2.2	Silizium(111)	7
2.3	Kristallheizung	8
2.4	Messwerterfassung und Versuchssteuerung	10
3.	Eigenschaften der Vakuumapparatur	17
3.1	Restgase beim Gaseinlaß	17
3.2	H_2/H_{at} Verhältnis	19
4.	Meßablauf und Probleme der quantitativen Auswertung	21
4.1	Augerelektronenspektroskopie	21
4.2	Desorptionsspektroskopie	22
4.2.1	Theoretische Betrachtungen	23
4.2.2	Quantitative Auswertung	27
5.	Studium der Adsorption und Desorption von Wasserstoff und Aethylen auf Nickel(111)	32
5.1	Wasserstoff/Ni	32
5.2	Aethylen/Ni	36
5.2.1	Ergebnisse	36
5.2.2	Diskussion	40
5.3	Schlußfolgerungen	45

6.	Studium der Adsorption und Desorption von Wasserstoff und Äthylen auf Silizium(111)	46
6.1	Wasserstoff/Si	46
6.1.1	Ergebnisse	46
6.1.2	Diskussion	49
6.2	Äthylen/Si	52
6.2.1	Einfluß des Halters	52
6.2.2	Quantitative Auswertung	56
6.2.3	Adsorptionskinetik	60
6.2.4	Einfluß der Dotierung	61
6.2.5	Diskussion	62
7.	Vergleich der beiden Systeme und Schluß	68
8.	Literaturverzeichnis	72
9.	Anhang Programmlisten	74

Schwab und Mitarbeitern⁽³⁾ die Aktivität und die Aktivierungsschwelle von unterschiedlich dotiertem Silizium für die Aethylenhydrierung untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Aktivierungsschwelle bei p-dotiertem Silizium niedriger ist, als bei n-dotiertem, das heißt, daß p-Silizium als der bessere Katalysator anzusehen ist. Die gemessene Aktivität ist in beiden Fällen gering.

Nun wird Silizium in neuerer Zeit wegen seiner technischen Bedeutung intensiv erforscht und die Eigenschaften der reinen Oberfläche sind besser verstanden, als bei jedem anderen Material. Diese Tatsache, verbunden mit den Ergebnissen von Schwab, war der Anlaß für die hier vorgelegte Arbeit. Der übergeordnete Rahmen, in dem sie einzuordnen ist, besteht darin, den Einfluß des geometrischen und elektronischen Faktors zu trennen und wenn möglich zu einem einheitlichen Modell zu gelangen, was naturgemäß bei Metallen nur schwer erreichbar ist. Als Untersuchungsmethoden boten sich die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) sowie Leitfähigkeits- und Austrittsarbeitsmessungen an. Wegen der Fülle der neuen Informationen, sowie aufgrund der Tatsache, daß an diesem System noch keine Untersuchungen im UHV gemacht wurden, konnten die elektrischen Messungen im Rahmen dieser Arbeit noch nicht durchgeführt werden.

Da die Aethylenhydrierung an metallischen Katalysatoren am besten erforscht ist, wurden als Vorstudie die Reaktionen von Aethylen und Wasserstoff mit der Ni(111) Oberfläche untersucht, zumal an diesem System neue Arbeiten, die in UHV-Systemen durchgeführt wurden, veröffentlicht wurden⁽⁴⁻⁷⁾. Dabei wurde gefunden, daß bei kleinen Bedeckungen der Oberfläche (eine Monolage und weniger) eine Hydrierung des Aethylens nicht beobachtbar ist. Dafür findet bei Zimmertemperatur eine Dehydrierung des adsorbierten Aethylens in einen Azetylenkomplex und Wasserstoff statt, bei Temperaturen über 100° C ist die Dehydrierung vollständig.

Dies gab Anlaß zu der Vermutung, daß für die katalytische Aktivität nicht die reine Oberfläche, sondern die dehydrierte Phase der Kohlenwasserstoffe in der ersten Monolage verantwortlich ist⁽⁴⁾.

Zum Test, ob diese Experimente reproduziert werden konnten, wurde das System $C_2H_4/Ni(111)$ mit TDS und AES untersucht. Der Hauptblickpunkt war dabei das Schicksal des bei der Dehydrierung freigesetzten Wasserstoffes, ein Punkt dem bisher in der Literatur wenig Beachtung geschenkt worden war. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Abschnitt 5 vorgestellt.

Anhand dieser Ergebnisse lassen sich die wichtigsten Fragestellungen für das System $C_2H_4/Si(111)$ präzisieren:

- Findet eine Dehydrierung des Aethylens auf der Siliziumoberfläche statt?
- Zu welchen Zwischen- und Endprodukten führt sie?
- Lassen sich Verdrängungsreaktionen auf Si beobachten?
- Sind Hydrierungsreaktionen nachweisbar?
- Welchen Einfluß auf die Reaktionen haben die elektrischen Eigenschaften der Proben?

Nicht alle Fragen lassen sich mit den hier verwendeten Methoden beantworten. Dennoch gestatten die Ergebnisse, die im Abschnitt 6 behandelt werden, einigen Einblick in die Vorgänge, die sich bei der Adsorption und Desorption abspielen. Insbesondere wird der Zugang zu den elektrischen Messungen geebnet, von denen eine Menge interessanter Informationen zu erwarten sind.

2. Experimentelles

2.1 Vakuumanlage

Für die Messungen wurde eine UHV Apparatur aufgebaut, die etwas kleiner als die Apparatur ist, die von Kasupke beschrieben wurde (Ionengetterpumpe von 100 l/s Riber PEG 1000 S). Durch Verwendung eines Kugelrezipienten (Spezialanfertigung von Leybold-Heraeus) konnte bei gleicher Flanschzahl erheblich an Volumen wie auch an Oberfläche gespart werden. Damit ist die für eine Vakuumanlage charakteristische Zeitkonstante $\tau = V/S$, wobei V das Volumen der Apparatur und S das Saugvermögen der Pumpe ist, vergleichbar mit den großen Apparaturen. Nach einiger Betriebszeit betrug das Endvakuum, gemessen mit dem Ionisationsmanometer (Eintauchsystem von Balzers IGM U2), etwa $1,5 \times 10^{-10}$ mbar. Dieses wurde zu Beginn der Messungen mit Hilfe der im Hause verwendeten Eichröhre (Leybold-Heraeus Ionivac IM51) geeicht. Wegen der guten Reproduzierbarkeit der Druckanzeige und der hohen Linearität (Abweichung $< 10 \%$) sowie geringen Alterungserscheinungen diente das Ionisationsmanometer als Referenz für alle quantitativen Auswertungen.

In der Standardversion war die Apparatur ausgerüstet mit einem Augerzylinderanalysator (PHI-CMA 10 - 150) und einem Massenspektrometer (Balzers QMG 101). Diese Komponenten sind an anderer Stelle beschrieben ⁽⁸⁾ und wurden unverändert übernommen. Zum Einlaß von Wasserstoff und Äthylen waren zwei Glasflaschen über Dosierventile angeflanscht.

2.2 Kristallpräparation und Reinigung

2.2.1 Nickel (111)

Die Nickelproben wurden von einem Einkristall (Materials Research, 111 orientiert) mit der Drahtsäge in der Dicke von etwa 1mm bei geringstem Andruck abgesägt, dann nach Kontrolle der Orientierung durch Laue-Aufnahmen bis zu einer Dicke von etwa 0,25 mm geschliffen. Dieses Verfahren war notwendig, um ein Durchbiegen des weichen Materials beim Sägen zu verhindern.

Danach wurde die Probe mechanisch bis zur Korngröße $0,25 \mu$ von beiden Seiten poliert. Die so vorbereitete Probe mit den Maßen $8 \times 8 \times 0,25$ mm wurde dann auf einen Halter aus polykristallinem Nickel durch Punktschweißen befestigt.

Diese Halter wurden zur guten Wärmeableitung an große Kupferblöcke geschraubt. Ein Ni-Cr-Ni Thermoelement wurde auf die Rückseite des Kristalls gepunktet.

Mit dieser Anordnung konnte der Kristall mit direktem Stromdurchgang geheizt werden, ohne daß ein Temperaturgradient mit dem Pyrometer feststellbar gewesen wäre.

Nach Einbau in die Vakuumapparatur wurde der Kristall zunächst mehrere Stunden bei etwa 800°C geglüht, bis keine Gasabgabe sowohl seitens des Kristalls, als auch der Zuleitungen mehr erfolgte. Danach war die Probe noch mit Schwefel und Kohlenstoff verunreinigt.

Während der Kohlenstoff durch kurzes Glühen auf etwa 1000°C in das Volumen diffundiert und somit beseitigt ist, reichert sich der Schwefel an der Oberfläche bis etwa 1100°C an⁽⁹⁾. Um ihn zu beseitigen, muß die Probe auf etwa 1200°C geheizt werden. Da aufgrund des dafür notwendigen großen Stromes (etwa 100 Ampere) eine starke Erhitzung der Zuleitungen erfolgt, was nach etwa einer Minute zu einem starken Druckanstieg führt, wurde das Glühen in Abständen von 10 min nur etwa 45 sec durchgeführt. Dies geschah automatisch durch das Titanverdampfernetzteil. Nach etwa 100 Zyklen war der Kristall so an Schwefel verarmt, daß die Verunreinigung unter der Meßgrenze des Augersystems war.

Es wurde auch versucht, den Kristall mit Argonbeschuß zu reinigen. Der Schwefel konnte damit ebenfalls gut entfernt werden. Da aber der CO-Partialdruck während des Argonbeschusses stark anstieg (siehe Abschnitt 3.3), waren nach jedem Argonbeschuß wieder Kohlenstoffverunreinigungen

auf der Oberfläche (siehe auch Ref.9). Wenn man diese durch Heizen auf 1000°C beseitigt, steigt der Schwefelpeak wieder an. Die oben erwähnte Methode hat sich daher als sehr viel effektiver erwiesen.

2.2.2 Si (111)

Die Siliziumproben ($7 \times 15 \times 2,5 \text{ mm}$) wurden auf die gleiche Weise hergestellt, wie die im Institut üblichen Spaltproben (8), nur daß sie vor dem Einbau beidseitig auf $0,25 \mu$ poliert wurden, da sie nicht gespalten werden sollten. Das Thermoelement (Pt-PtRh) wurde auf die Klammer des Halters gepunktet (siehe Abschnitt 2.3).

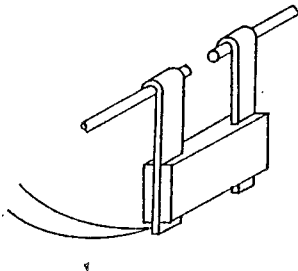


Bild 1 Siliziumkristall mit Halter

Die Halteklammern waren aus $0,3 \text{ mm}$ starkem Molybdänblech gefertigt. Die Stromzufuhr erfolgte über $1,5 \text{ mm}$ starke Molybdänstäbe. Die Reinigung im Vakuum geschah wieder durch Heizen, wobei die einzig signifikante Verunreinigung der Kohlenstoff war. Dieser kann nur durch Glühen der Probe über 1250° entfernt werden. Dafür sind etwa 40 Ampère Heizstrom erforderlich.

Der Reinigungsvorgang läßt sich auch optisch verfolgen: Wird der Kristall auf etwa 1000°C geheizt, bleibt er glänzend. Er wird matt, wenn die Temperatur über 1100°C erhöht wird. Erst wenn diese Mattigkeit durch Heizen auf über 1250°C beseitigt ist, ist die Oberfläche frei von Kohlenstoff. Etwaige Schleifspuren, die beim Polieren verschwunden waren, kommen dabei wieder zum Vorschein, genau wie es beim chemischen Ätzen beobachtet wird ⁽¹⁰⁾.

Eine restliche Kohlenverschmutzung ließ sich, trotz höchster Auflösung mit AES nicht mehr nachweisen. Sie war damit sicher kleiner als 0,2% des Si Signals bei 91 eV, was nach einer Abschätzung (siehe Abschnitt 4.1) weniger als 1% einer Monoschicht ist.

2.3 Kristallheizung

Für die Thermische Desorptionsspektroskopie muß die Temperatur der Probe linear mit der Zeit erhöht werden. Das wurde mit einer Regelschaltung realisiert. Die Thermospannung wird mit einem Digitalvoltmeter vorverstärkt, über einen Trennverstärker auf Massepotential gebracht, danach einem PI Regler zugeführt, der sie mit einem vorgegebenen Wert vergleicht und daraus die Steuerspannung für ein regelbares Netzgerät ableitet. Der PI-Regler ist erforderlich, da einerseits eine verschwindende Regelabweichung gefordert wird, andererseits der thermischen Trägheit des Kristalls nur durch eine geringe Verstärkung des Proportionalanteils Rechnung getragen werden kann ^(4,11). Bei nicht richtiger Dimensionierung fängt die Regelung an zu schwingen.

Entscheidend für die Funktion der Regelung ist ein guter thermischer Kontakt zwischen Thermoelement und Probe, der je nach Güte eine größere oder kleinere zeitliche Verzögerung bewirkt. Dieser Effekt kann ein Einschwingen des Reglers verhindern.

Besonders schwierig ist die Situation im Falle von Silizium, wo sich die Leifähigkeit mit steigender Temperatur um mehrere Größenordnungen erhöht. Bei Zimmertemperatur benötigt man daher eine Spannung von mehreren hundert Volt, damit merklicher Heizstrom durch die Probe fließen kann. Aus diesem Grund wurde ein regelbares Kristallheizgerät gebaut, das eine Leistung von maximal 150 Watt abgeben kann, wobei eine Höchstspannung von 350 Volt (bei $I=0$) und ein maximaler Strom von 14 Ampère (bei $U=0$) erreichbar ist. Da der Widerstand der Probe mit steigender Temperatur abnimmt, scheidet eine Spannungsregelung aus. Deshalb wurde das Gerät stromgeregelt ausgeführt.

Wenn der Strom durch die kalte Probe erhöht werden soll, ist dazu eine erhebliche Spannungsänderung erforderlich. Da nur etwa 350 Volt zur Verfügung gestellt werden können, stellt sich der neue Kristallstrom erst nach einer endlichen Zeit ein. Diese Zeitkonstante ist das Hauptproblem bei der Temperaturregelung, da sie mit wachsender Temperatur abnimmt. Das führt dazu, daß selbst bei optimaler Dimensionierung des Reglers im unteren Temperaturbereich eine Abweichung von der Linearität durch Einschwingungsvorgänge nicht zu vermeiden ist.

Weitere systematische Abweichungen von der Linearität ergeben sich aus der Temperatur-Spannungskennlinie des verwendeten Thermoelementes. Sehr linear ist das NiCr-Ni Element, wie es bei den Nickel-Experimenten verwendet wurde. Hier war auch die Regelung problemlos, so daß die Aufheizgeschwindigkeit über den gesamten Temperaturbereich konstant war. Leider konnte dieses Element für Silizium nicht eingesetzt werden, da es die vielen Heizzyklen nicht überlebt. Es kam ein Pt-PtRh Thermoelement zum Einsatz. Die daraus resultierende Aufheizkurve ist in Bild 2 dargestellt.

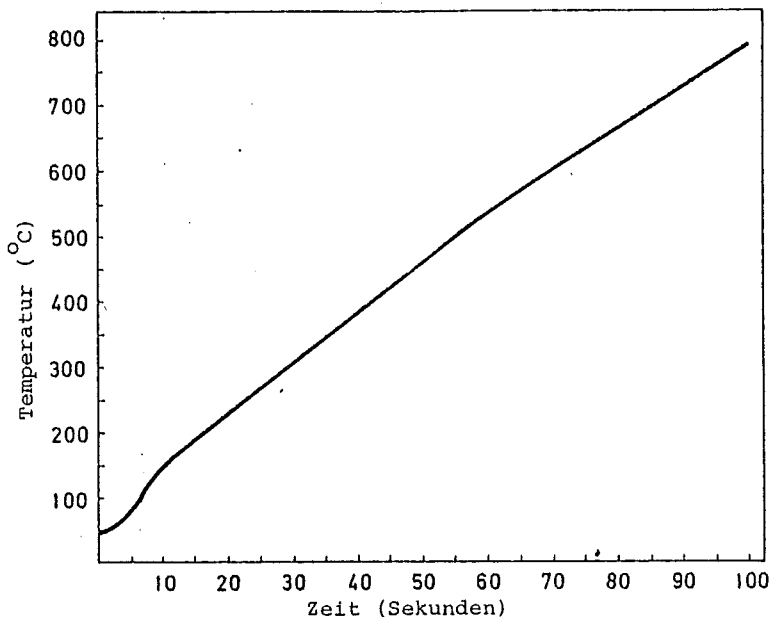


Bild 2 Temperatur- Zeitkennlinie
bei der Siliziumheizung.

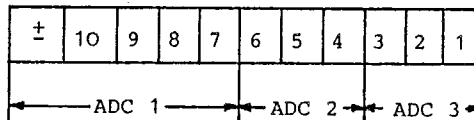
2.4 Meßwerterfassung und Versuchssteuerung

Die Thermische Desorption wurde mit einem Rechner gesteuert. So ist es möglich, mehrere Massen gleichzeitig bei der Desorption zu registrieren und damit die Zahl der Messungen zu erhöhen, sowie die benötigte Zeit für die Messungen und die Fehlerquellen zu reduzieren. Als weiterer, angenehmer Vorteil sei nur genannt, daß die Ergebnisse (Halbwertsbreite, Integral,

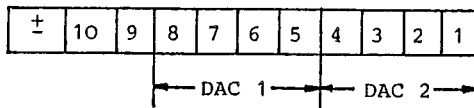
Maximaltemperatur, etc.) sofort nach dem Experiment numerisch vorliegen, was die Auswertzeit erheblich reduziert und ein sofortiges Reagieren auf unerwartete Effekte ermöglicht. Dieses System wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl. Phys. G. Schulze entwickelt.

Die Steuerung und die Meßwertaufnahmen bei den TDS-Messungen übernahm ein Tischrechner TEK 31. Dieser ist über ein Interface⁽⁸⁾ in der Lage, mit einem Befehl ein Wort von 10 x 4 Bit BCD Zahlen und ein Vorzeichen in das Display oder in den Speicher zu übernehmen, analog ein solches Wort einem Peripheriegerät anzubieten. Darüberhinaus können über 5 Triggerleitungen Zusatzfunktionen ausgelöst werden. Über ein speziell dafür gebautes Datenaufnahme- und Ausgabegerät wurden die verfügbaren 10 Stellen wie folgt verwendet:

a) Aufnahme



b) Ausgabe



Bei den Digital-Analogwandlern (DAC) handelt es sich um 16 bit Bausteine mit einer Ausgangsspannung von 0 - 10 V und einer Auflösung von 1 mV.

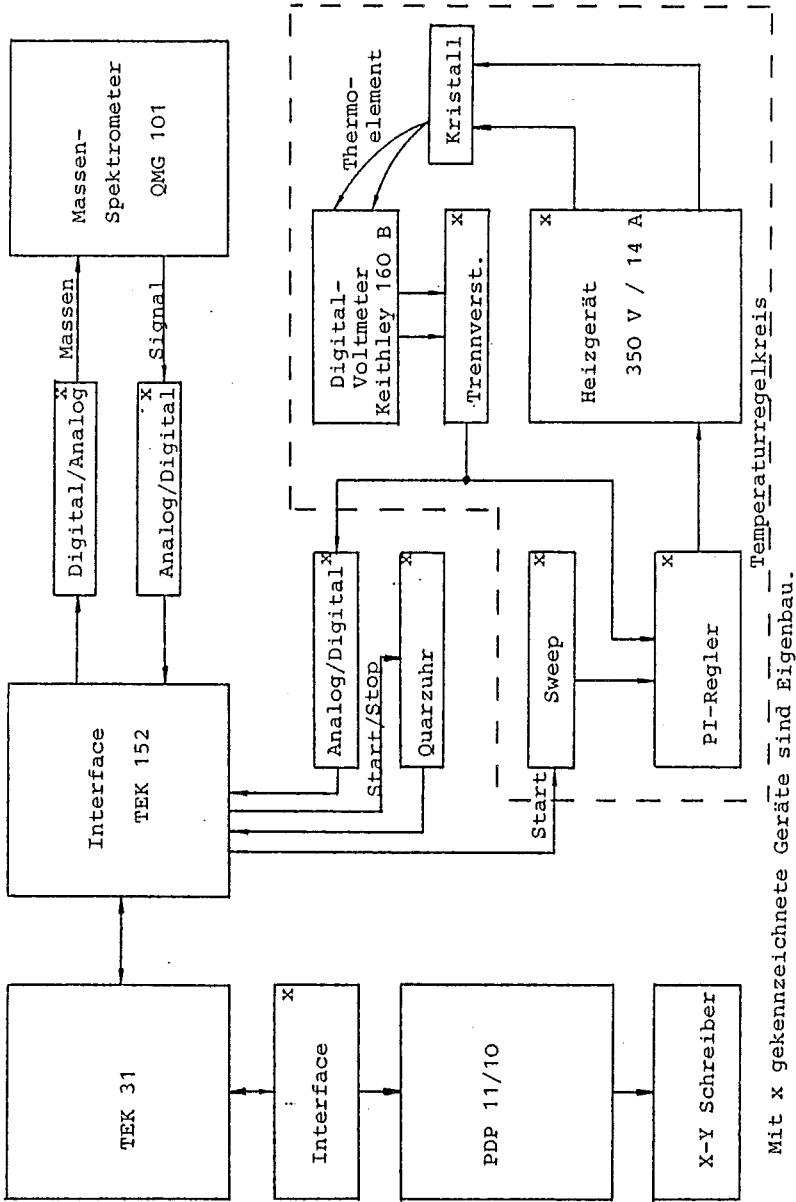
Es wurde nur ein Wandler benötigt zur Massenansteuerung am Massenspektrometer.

Die Analog-Digitalwandler (ADC) sind 12 bit BCD Bausteine mit Überlauf und Vorzeichen. Sie haben einen Umfang von -14 V bis + 14 V bei einer Auflösung von 10 mV. Der volle Anzeigenumfang wurde nur für ADC 1 verwirklicht, an den Stellen von ADC 2 und ADC 3 wurde aus Platzmangel das Vorzeichen und der Überlauf unterdrückt.

In der meßfertigen Version war anstelle von ADC 3 eine Quarzuhr eingesteckt, die je nach Einstellung die Zeit mit einer Auflösung von einer oder 0,1 Sekunden auf das Display gab. ADC 2 diente, nach entsprechender Vorverstärkung, der Messung der Thermoelementspannung, während mit ADC 1 das Massenspektrometersignal gemessen wurde.

Für die Meßgeschwindigkeit waren A-D Wandler mit 40 ms Wandlungszeit, sowie der Elektrometerverstärker für das Quadrupolsignal mit einer Zeitkonstante von etwa 10 ms, zeitbestimmend. Bei großen Signaldifferenzen mußte, um ein Übersprechen zu verhindern, dem Elektrometerverstärker 40 - 50 ms Einstellzeit zugebilligt werden. Damit war ein Meßabstand von etwa 100 ms möglich.

Die weitere Auswertung der Meßdaten (Sortieren, Maximumbestimmung, Integralberechnung, etc.) wurde zunächst auf dem Tischrechner vorgenommen. Bald jedoch reichte der Speicher (248 Worte à 40 bit), wie auch die Rechengeschwindigkeit nicht aus, so daß eine Kopplung zwischen dem Tischrechner und der PDP 11 gebaut wurde, die es ermöglichte, in den Meßpausen (während sich z.B. der Elektrometerverstärker auf den neuen Wert einstellte) die Meßdaten auf der PDP 11 abzuspeichern. Zwar wurden auf diese Weise während der Messungen beide Rechner blockiert, dafür hatte das System



Mit x gekennzeichnete Geräte sind Eigenbau. Temperaturregelkreis

Bild 4 Blockschaubild der Thermischen Desorption

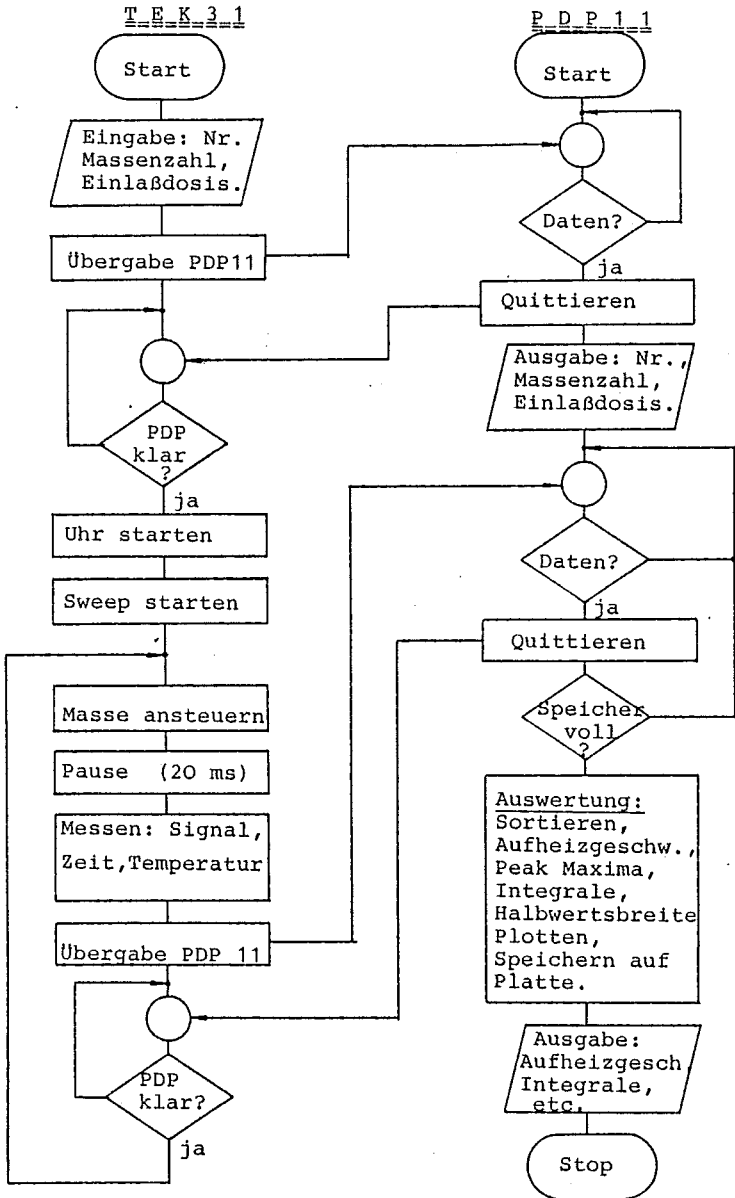


Bild 5 Programmablaufplan der Rechnersteuerung

den Vorteil, daß nur ein wenig stör anfälliges Digitalkabel zum Meßplatz gezogen werden mußte. Außerdem konnten die Messungen für Abgleich und Justiermessungen ohne die PDP 11 ablaufen.

Die daraus resultierende Gesamtschaltung zeigt das Schaltbild 4, und der Programmablaufplan (Bild 5). Die Programme sind im Anhang aufgelistet.

Da die Desorptionsspektren, besonders bei kleiner Bedeckung, stark verrauscht sind und die Methode der Akkumulation (8, 12) bei nicht wiederholbaren Vorgängen nicht angewandt werden kann, ist es erforderlich, die Kurven vor der weiteren Auswertung zu glätten. Die einfachste Mög-

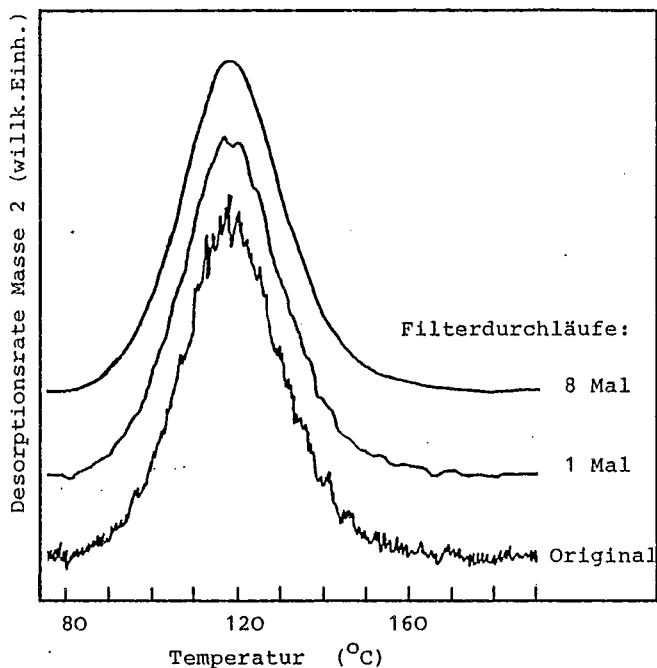


Bild 6 Wirkung des digitalen Filters

lichkeit ist ein digitaler Tiefpass. Dieser führt aber zu einer Verfälschung der Kurven, wenn nicht seine Zeitkonstante klein gegenüber Veränderungen im Meßsignal ist. Das läßt sich wegen der endlichen Zahl der Meßpunkte und der relativ schwachen Steilheit im Frequenzverlauf von Tiefpässen nicht erreichen. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die Filterung mit zeitumkehrinvarianten Funktionen vornimmt, und auch für negative Zeiten filtert. Das ist das Prinzip eines Fourierfilters. Dies kann ohne Fouriertransformation dadurch simuliert werden, daß ein Tiefpass einmal auf die normale und einmal auf die zeitgespiegelte Funktion angewandt, und der Mittelwert aus beiden gefilterten Kurven gebildet wird. Wenn das Verfahren mehrere Male wiederholt wird, lassen sich die Kurven beliebig gut glätten (siehe Bild 6). Für die TDS-Spektren hat sich der Grenzfrequenzparameter $\omega = 1/30 \times$ Zahl der Messpunkte, und 5 Filterungen bewährt. Die dafür benötigte Rechenzeit der PDP 11 beträgt etwa 10-15 Sekunden. Die Theorie von digitalen Hoch- und Tiefpässen ist in der Literatur beschrieben⁽¹³⁾.

3. Eigenschaften der Vakuumanapparatur

3.1 Restgase beim Gaseinlaß

Für Adsorptionsstudien ist es wichtig, daß neben dem zu untersuchenden Adsorbat keine anderen Gase auf die Oberfläche gelangen. Dies ist nur in begrenztem Umfang möglich. Der Restgasgesamtdruck wird von den beiden Gasen H_2 und CO bestimmt. Leider ist es nicht so, daß die Koadsorption dieser beiden Gase einen konstanten Anteil ausmacht, der sich durch Wahl eines genügend hohen Partialdruckes des Adsorbatgases in vernachlässigbaren Grenzen halten läßt. Vielmehr hängen die Partialdrucke von H_2 und CO in sehr undefinierter Weise vom Partialdruck des Adsorbatgases ab. Die Spanne liegt zwischen einer Verunreinigung von weniger als 1 Prozent bis zu dem extremen Fall, daß die Partialdrucke vergleichbar sind. Beide Fälle werden beobachtet. Ein Beispiel wird im Abschnitt 4.2.2 durchgerechnet. Ein zweiter Effekt ist, daß der Anteil an CO und H_2 offensichtlich davon abhängt, wie lange das Adsorbat in der Apparatur auf konstantem Druck gehalten wird. Es wurde versucht, diese Angaben quantitativ zu erfassen, jedoch waren die Verhältnisse so wechselnd, daß eine allgemein gültige Aussage nicht möglich ist.

Im einzelnen wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- 1.) Je öfter Gas einer bestimmten Sorte eingelassen wird, um so geringer werden die Verunreinigungen.
- 2.) Extreme Verunreinigungen treten, kurz nachdem die Apparatur belüftet und ausgeheizt wurde, auf, obwohl der Restgasdruck genauso groß ist, wie vor dem Belüften.
- 3.) Für den Grad der Verunreinigung ist es belanglos, ob die Adsorption in der kontinuierlich gepumpten Apparatur, oder bei geschlossenem Plattenventil durchgeführt wurde.

- 4.) Die Verunreinigungen können nicht dadurch verringert werden, daß die Apparatur nach dem Belüften mehrere Wochen sich selbst überlassen bleibt.

Für dieses Verhalten gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen kann CO und H₂ in der Ionenpumpe freigesetzt werden, zum anderen können Platzwechselfvorgänge an den Edelstahlwänden ablaufen. Diese zweite Möglichkeit halte ich, wegen Punkt 3.) für wahrscheinlicher. Es gibt aber noch ein weiteres Indiz dafür. Wird nämlich die Adsorption vor einem Effusionssystem durchgeführt (8 u.eigene Versuche), läßt sich eine Verunreinigung in der gleichen Größenordnung beobachten, wie wenn die gleiche Dosis ohne Effusionssystem adsorbiert wird, obwohl der Gesamtdruck in der Pumpe sehr klein bleibt. Das Kohlenmonoxid und der Wasserstoff müssen demzufolge aus der unmittelbaren Umgebung der Probe stammen, wo der Druck größer ist, als in der restlichen Apparatur.

Folgendes Reinigungsverfahren hat sich, zumindest im Falle der Wasserstoff- und Aethylenadsorption, bewährt:

Nach dem Ausheizen wird die Apparatur bei geschlossenem Plattenventil mit dem zu untersuchenden Gas bis zu einem Druck von 10^{-1} mbar geflutet und einige Stunden sich selbst überlassen. Nach Abpumpen und erneutem Ausheizen sind die Verunreinigungen bei der Adsorption stark zurückgegangen, im Falle der Wasserstoff- und Aethylenadsorption war die CO Verunreinigung unterhalb der Meßgrenze.

Ob dieses Verfahren generell zum Erfolg führt, wurde nicht systematisch untersucht, da die Apparatur nicht sehr oft geöffnet wurde und stets nach einigen Versuchsreihen hinreichende Reinheit erreicht war. Problematischer sind diese Effekte bei Spaltkristallen, wo die Apparatur oft belüftet werden muß (siehe auch⁽⁸⁾).

3.2 H_2/H_{at} Verhältnis

Für die Auswertung der Desorptionsspektren Wasserstoff auf Silizium erweist es sich als notwendig, das Verhältnis H_2/H_{at} für jeden H_2 -Partialdruck zu kennen, da so die Einlaßdosis $D_{H_{at}}$ abgeschätzt wird. Im Restgasspektrum ist dies Verhältnis stark abhängig von der Vorgeschichte; d.h. davon, wie lange die Glühdrähte brennen, wann zum letzten Male Titan verdampft wurde und welches Gas zuletzt eingelassen wurde. Es muß daher, unter definierten Bedingungen, von Fall zu Fall neu ermittelt werden. In Bild (7) ist nun das Verhältnis H_2/H_{at} als Funktion des H_2 Partialdruckes aufgetragen, wie es zur Zeit der Wasserstoff-Messungen aufgenommen wurde. Sie dient als Eichkurve für die Dosisberechnungen.

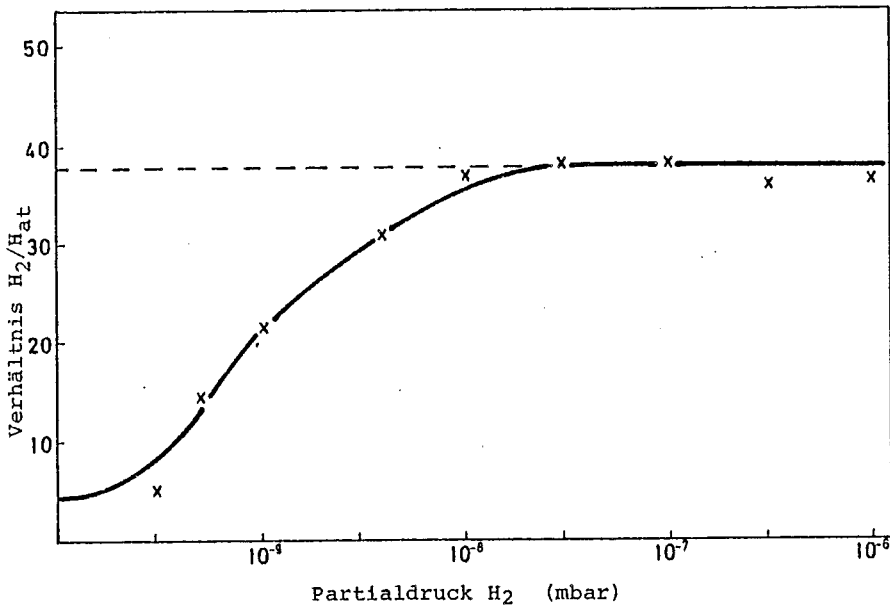


Bild 7 Das Verhältnis H_2/H_{at} bei unterschiedlichen Einlaß von molekularem Wasserstoff.

Bei kleinen Drücken ist H_2/H_{at} klein, das heißt, es ist mehr atomarer Wasserstoff vorhanden, als durch Cracking von H_2 im Quadrupol erzeugt wird. Für große Drücke wird der Gleichgewichtswert $H_2/H_{at} = 38$ erreicht. Der gleiche Wert wird bei TDS erhalten, wenn H_2 und H_{at} bei Desorption von H_2 simultan registriert und die Peakmaxima verglichen werden.

In Formeln ausgedrückt: $P_{H_{at}} = P_O + P_{H_2}/\gamma$, wobei $\gamma = 38$ und P_O der Partialdruck des atomaren Wasserstoffs in Abwesenheit von molekularem Wasserstoff ist. Das führt zu

$$P_{H_2}/P_{H_{at}} = \gamma / (1 + \gamma P_O/P_{H_2})$$

Mit dem Wert $P_O = 2,6 \times 10^{-11}$ mbar sind die Meßpunkte zu fitten (durchgezogene Linie in Bild 7). Das bedeutet, daß eine Quelle für atomaren Wasserstoff vorhanden sein muß, deren Ergiebigkeit nicht vom Partialdruck des molekularen Wasserstoffs abhängt. Dafür kommen nur die Ionenpumpe und die Wände der Apparatur in Frage.

4. Meßablauf und Probleme der quantitativen Auswertung

4.1 Augerelektronenspektroskopie

Der Aufbau und die Wirkungsweise des verwendeten Augersystems sowie die damit verbundenen Probleme wurden in der Arbeit von Kasupke⁽⁸⁾ ausführlich erörtert, so daß ich mich hier auf die für die quantitative Auswertung wesentlichen Punkte beschränken kann.

Als Maß für die Bedeckung mit Kohlenstoff diente der Spitze-Spitze Wert des, mit Hilfe der Lock-in Technik differenzierten, Augersignals $dN(E)/dE$ bei der Elektronenenergie von 271 eV⁽⁸⁾. Eine Verringerung des Rauschsignals wurde hier nicht durch Akkumulation im Rechner vorgenommen, sondern es wurden Schreiberkurven ausgewertet, die mit Hilfe großer Lock-in Zeitkonstanten ($\tau > 3$ sec) aufgenommen wurden. Es wurden folgende Grundeinstellungen gewählt:

Primärstrom	:	100 nA
Primärenergie	:	2000 eV
Modulationsamplitude	:	3 V _{p-p}
Vorverstärker	:	x 1000
Lock-in	:	1 mV
Zeitkonstante	:	3 s

Als Referenz diente der elastische Peak bei 2000 eV. Der Primärstrom wurde bewußt so klein gehalten, um Effekte wie Elektronenstoßdesorption, Adsorption und Elektronenbeschuß etc., wie sie von Kasupke⁽⁸⁾ beschrieben wurden, klein zu halten. Der damit verbundene Verlust an Empfindlichkeit wurde in Kauf genommen. Dies läßt sich zahlenmäßig präzisieren. Die Rauschgrenze liegt etwa bei 0,1% des Silizium 91 eV Peaks. (Lock-in 0,1 mV; $\tau=10$ sec, Modulationsamplitude 10 V). Bei einer Bedeckung von etwa 1 Monolage Kohlenstoff (siehe Kapitel 6) ist das Verhältnis des Silizium zum Kohlenstoffpeak etwa 7,5. Somit

liegt, unter den gewählten Bedingungen, die Auflösungsgrenze für die Kohlenstoffbedeckung bei etwa 1% einer Monoschicht.

Die Bedeckungsmessungen geschahen auf zwei Arten. Beim Nickel wurde nach jeder Adsorption von C_2H_4 ein Augerspektrum von 230 - 300 eV geschrieben, und ein zweites nach der Desorption. Beim Silizium wurde in der Apparatur ein konstanter Äthylenpartialdruck eingestellt, dem der Kristall bis zu 200 min ausgesetzt wurde. In Abständen von 5 - 10 min wurde ein Augerspektrum geschrieben, wobei darauf geachtet wurde, daß keine Stelle des Kristalls mehr als einmal dem Elektronenstrahl ausgesetzt war. Solche Meßreihen wurden mit Partialdrücken von etwa 10^{-10} mbar bis zu 10^{-5} mbar durchgeführt. In regelmäßigen Abständen (etwa 30 min) wurde der elastische Peak als Referenz mitgemessen.

In solchen Meßreihen streuten die einzelnen Meßwerte etwa um $\pm 10\%$. Leider erwies sich bald, daß die Meßreihen untereinander um etwa $\pm 20\%$ auseinander lagen. Darin war keine Systematik zu erkennen. Der Grund dafür lag in der nicht genau genug reproduzierbaren Winkeleinstellung des Kristalls, die starken Einfluß auf die Größe des elastischen Peaks hat, der im Gegensatz zu den inelastisch gestreuten Elektronen, in seine Richtung wohldefiniert ist. Wegen der starken Überlappung der einzelnen Meßreihen konnten sie jedoch gut aneinandergespaßt werden.

4.2 Desorptionsspektroskopie

Auch dieses Verfahren ist voll etabliert und in der Literatur beschrieben, so daß hier nur einige, für die quantitative Auswertung wichtige, Details diskutiert werden sollen.

4.2.1 Theoretische Betrachtungen

Grundlage ist die Arrheniusgleichung

$$- \frac{dN}{dt} = N^m \cdot K_m^0 \cdot \exp \left\{ - \frac{E_m}{R(T+\beta t)} \right\}$$

mit N = Zahl der adsorbierten Teilchen

m = Desorptionsordnung

K_m^0 = Frequenzfaktor

E_m = Aktivierungsenergie

β = Aufheizgeschwindigkeit

Diese transzendente Gleichung läßt sich für verschiedene m numerisch lösen⁽¹⁴⁾ und somit die Berechnung der Konstante auf meßbare Größen (Peaktemperatur, Halbwertsbreite) zurückführen.

In einem kontinuierlich gepumpten System führt eine veränderte Desorptionsrate zu einer Druckänderung. Dazu betrachten wir die Pumpengleichung, der Einfachheit halber nur für eine Gassorte:

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{s}{V} p + R(t) + R_w$$

s = Pumpgeschwindigkeit

p = Druck

V = Volumen der Apparatur

R = Desorptionsrate

R_w = Konstante Desorptionsrate von den Wänden.

Wenn $R(t) = 0$ ist, erhalten wir für den Gleichgewichtswert

$$p = \frac{R_w \cdot V}{s} \equiv KT \frac{1}{s} \cdot \frac{dN_w}{dt}$$

Hierbei wurde die ideale Gasgleichung benutzt.

Wir sehen, daß bei konstanter Desorptionsrate (Leckrate) der Enddruck von der Temperatur und der Pumpgeschwindigkeit abhängt.

Wenn wir das System stören, z.B. durch eine δ förmige Desorptionsrate (Einschalten eines Glühdrahtes etc.):

$$R(t) = \frac{KT}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{KT}{V} N_D \delta(t-t_0),$$

wobei N_D die Zahl der desorbierenden Teilchen ist, erhalten wir als Lösung:

$$P(t) = N_D \frac{KT}{V} \exp\left(-\frac{s}{V}(t-t_0)\right) \Theta(t-t_0) + \frac{KT}{s} \frac{dN_w}{dt},$$

mit $\Theta(t)=0$ $t < 0$; $\Theta(t)=1$ $t > 0$.

Demnach reagiert der Druckverlauf wie ein Tiefpass mit der Zeitkonstante $\tau = \frac{V}{s}$ auf die Störung.

Wird eine kompliziertere Störung, z.B. thermische Desorption betrachtet, so ist der Druck zu jedem Zeitpunkt der Desorptionsrate nur dann proportional, wenn sie nur langsam gegenüber der Zeitkonstante der Apparatur veränderlich ist.

Dieser Zusammenhang wurde kürzlich von Chan et al. (15) genauer untersucht, insbesondere der Fehler der auf diese Weise bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors gemacht wird.

Sie fanden heraus, daß der Fehler nur dann vernachlässigbar ist, wenn gilt:

$$\beta \cdot \tau \leq 2 \text{ [K]}$$

Die verwendete Pumpe hat für Stickstoff eine Pumpleistung von 100 l/s und die Apparatur ein Volumen von etwa 30 l, somit ein τ von 0.3. Damit muß $\beta < 6$ K/s sein. Für Wasserstoff gibt der Hersteller eine Pumpleistung von 180 l/s an, sodaß für die Auswertung von H_2 Desorptionsspektren ein $\beta < 12$ K/s genügt. In den Messungen wurde ein Wert

von $\beta = 8$ K/s gewählt, was einen Kompromiß zwischen der obengenannten Forderung und einer ausreichenden Empfindlichkeit darstellt.

Eine wichtige Größe der Messungen ist die Zahl von desorbierenden Molekülen oder Atomen. Dazu wird numerisch über den Druckverlauf integriert. Für den Fall der δ förmigen Störung erhalten wir:

$$P \cdot t = N_D \frac{KT}{S} + \text{konst.} ,$$

also einen Teil der proportional der desorbierten Teilchenzahl ist und einen Untergrundbeitrag der abgezogen werden muß. Wichtig ist, daß die so gemessenen Teilchenzahlen von der Pumpgeschwindigkeit abhängen. Das hat wichtige Konsequenzen für die quantitative Auswertung von Desorptionsspektren:

- die Pumpgeschwindigkeit ist nicht für alle Gase gleich,
- starke Störungen des Gleichgewichts, z.B. hoher Gaseinlaß, Titanverdampfen etc. verändern s in undefinierter Weise.

Um Desorptionsspektren miteinander vergleichen zu können müssen sie also stets unter reproduzierbaren Bedingungen aufgenommen werden. Deshalb wurde die Titanverdampferpumpe außer zur Unterstützung der Ionenpumpe während des Ausheizens nie benutzt. Zum anderen war bei allen Desorptionsexperimenten das Plattenventil ganz geöffnet. Der Kristall war stets in genau definiertem Abstand vor das Massenspektrometer geschwenkt.

Ein Typischer Meßablauf sah folgendermaßen aus:

Zunächst wurden die Eichfaktoren für das Massenspektrometer durch Vergleich mit dem Ionisationsmanometer für verschiedene Drucke ermittelt. Dabei wurden folgende Grundeinstellungen des Massenspektrometers gewählt:

Emission 0,2 mA ,
Resolution 8,0 ,
High Voltage 1,85 ,
Elektrometer 10^{-10} A .

Danach wurde der Kristall kurz geheizt, um ihn von adsorbiertem Restgas zu reinigen. Nach einer genau gestoppten Zeit (meistens 30 min) wurde ein Restgasdesorptionsspektrum aufgenommen. Diese Werte wurden für die Korrektur der desorbierten Menge benötigt. Im Falle der Äthylenadsorption mußte nach jedem Experiment so hoch geheizt werden, daß der Kohlenstoff der nach der Dehydrierung des Äthylens auf der Oberfläche zurückblieb, entfernt wurde. Damit die Abkühlzeiten gleich blieben, mußten die gleichen Temperaturen in den Vorbereitungsmessungen eingestellt werden. Danach begannen die eigentlichen Messzyklen bestehend aus 20 min. Abkühlen, Adsorption (1-2 min.), 10 min. Pause bis der Druck wieder stabil war, danach Desorption und erneutes Heizen.

Die unter diesem streng eingehaltenen Ablauf erhaltenen Meßreihen ließen sich ohne Korrekturen miteinander vergleichen, wobei die größten Abweichungen bei etwa $\pm 20\%$ lagen.

4.2.2 Quantitative Auswertung

Wie wir im vorigen Abschnitt gesehen haben, lassen sich aus der Form sowie der Lage von Desorptionsmaxima die Aktivierungsenergien sowie die praeexponentiellen Faktoren gewinnen. Die dafür verwendeten numerischen Verfahren sind in der Literatur beschrieben^(14,15). Außerdem lassen sich über Integration der Desorptionsraten die desorbierten Mengen bestimmen. Daraus erhält man die Adsorptionskinetik und den Haftkoeffizienten⁽⁸⁾. ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung des desorbierenden Gases, was Rückschlüsse über die auf der Oberfläche ablaufenden Vorgänge zuläßt. Dieser Aspekt ist Gegenstand dieses Abschnittes.

Wie im Abschnitt 2.1 erwähnt, wurden alle quantitativen Messungen auf das Ionisationsmanometer bezogen. Wegen der unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Gase sind die abgelesenen Partialdrücke noch mit den relativen Ionisierungsfaktoren zu multiplizieren. Werksseitig sind die Manometer auf Stickstoff geeicht, sodaß der Korrekturfaktor für N_2 gleich eins ist. Folgende Ionisierungsfaktoren wurden verwendet^(16,17):

$$\begin{aligned} I_{N_2} &= 1,0 \quad , \\ I_{H_2} &= 2,0 \quad , \\ I_{C_2H_4} &= 0,5 \quad , \\ I_{CO} &= 1,2 \quad . \end{aligned}$$

Es gilt dann die Beziehung $P_{xw} = P_{xa} \cdot I_x$, wobei der Index w für wahren Druck und a für angezeigten Druck steht.

In Bild 8 ist ein typisches Desorptionsspektrum zu sehen.

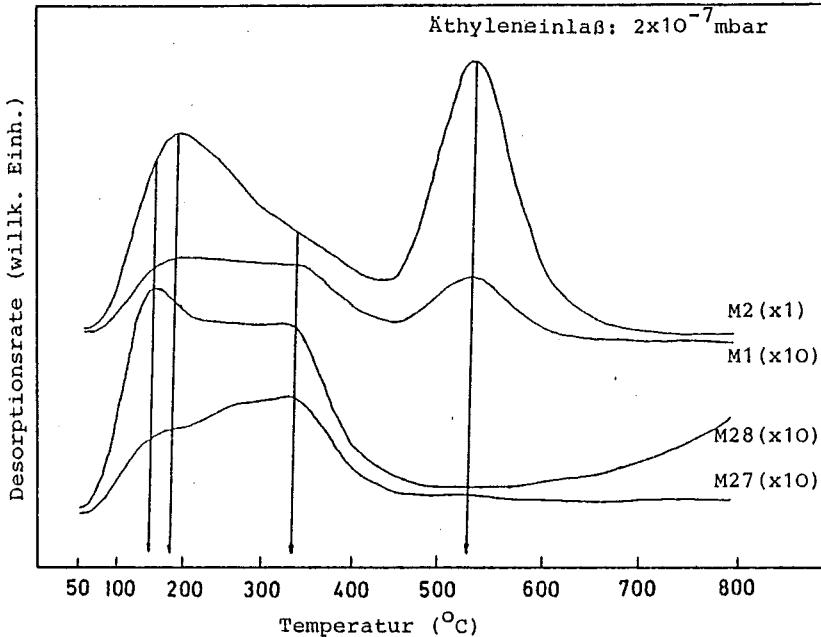


Bild 8 Desorptionsspektrum mit vier Massen
Nullpunkte sind zur besseren Darstellung
senkrecht verschoben

Es wurde eine Dosis von $2 \cdot 10^{-7}$ mbarmin Äthylen auf Silizium adsorbiert. Bei der Desorption wurden vier Massen gleichzeitig registriert (1,2,27,28). Diese wurden gewählt da sie hinreichend sind um die Desorption von Äthylen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid quantitativ zu vergleichen. Dazu benötigt man Eichspektren für alle drei Gase. Für Äthylen ist ein solches in Bild 9 dargestellt.

Wenn wir alle Cracking Produkte aufsummieren finden wir, daß die Masse 28 nur 30% des gesamten Partialdruckes ausmacht. Bei Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind die Cracking Produkte quantitativ vernachlässigbar. Zur Absoluteichung der Peak-

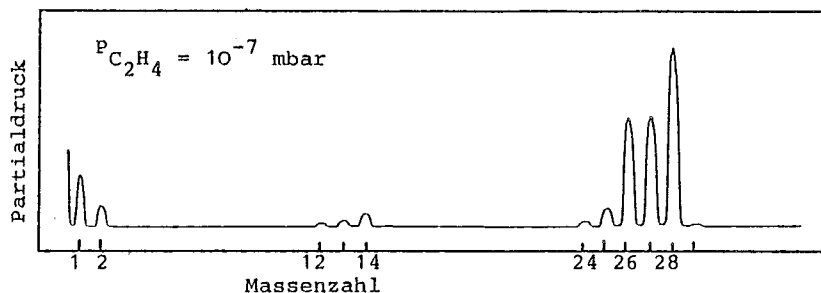


Bild 9 Massenspektrum des Äthylens.

höhen wurde für alle Gase mit dem Ionisationsmanometer der gleich Druck eingestellt und die Anzeigen am Massenspektrometer, die hier mit S_i^u , $i=28,2,\dots$, bezeichnet werden, abgelesen. Folgende Werte wurden ermittelt:

Wasserstoff $S_2^u = 0,38$ mA/mbar ,

Äthylen $S_{28}^u = 0,028$ mA/mbar,

Kohlenmonoxid $S_{28}^u = 0,073$ mA/mbar.

Der Index u bedeutet, daß der abgelesene Druck noch nicht korrigiert wurde. Wenn wir bei Äthylen alle Cracking Produkte mit berücksichtigen, erhalten wir

$$S_{C_2H_4} = 0,084 \text{ mA/mbar ,}$$

was in etwa mit dem Kohlenmonoxid übereinstimmt, was zu erwarten ist, wenn die Ionisierungsprozesse in den beiden Geräten die gleichen sind. Eine Ausnahme macht der Wasserstoff, für den das Massenspektrometer besonders empfindlich ist, eine Eigenschaft die stark von der Einstellung des Potentiometers Resolution abhängig ist.

Für die quantitative Auswertung müssen die angezeigten Drucke noch mit den Ionisierungsfaktoren korrigiert werden. Das führt dann entgültig zu den Eichfaktoren:

Wasserstoff	$S_2 = 0,19 \text{ mA/mbar}$,
Äthylen	$S_{28} = 0,056 \text{ mA/mbar}$,
Kohlenmonoxid	$S_{28} = 0,088 \text{ mA/mbar}$.

Damit können wir das Desorptionsspektrum in Bild 8 beschreiben. Die Desorption von Masse 2 ist dominant. Die Maxima liegen bei 180 und 533 °C. Die gesamte desorbierte Menge, erhalten durch Integration der Desorptionsrate beträgt in willkürlichen Einheiten $D_{H_2} = 160$. Das nächstgrößere Signal ist Masse 28. Hier erkennen wir zwei Maxima (163 und 331 °C), sowie ein langsames Ansteigen der Desorptionsrate zu größeren Temperaturen. Die desorbierte Menge beträgt $D_{28} = 15$. Um zu unterscheiden, welche Anteile des Masse 28 Spektrums dem Äthylen zuzuschreiben sind und welche dem Kohlenmonoxid, wird Masse 27 registriert, das nur als Cracking Produkt von C_2H_4 im Verhältnis $S_{28}/S_{27} = 1,5$ auftritt (siehe Bild 9). Wir erkennen, daß der Peak bei 163 °C, sowie das Ansteigen zu höheren Temperaturen vom Kohlenmonoxid stammen muß. Die Aufteilung führt dann zu $D_{C_2H_4} = 10$, $D_{CO} = 5$. Das Desorptionsspektrum des atomaren Wasserstoffs zeigt sowohl die Cracking Produkte von molekularem Wasserstoff, als auch die von Äthylen.

Mit den oben beschriebenen Eichmessungen können diese Werte in die relativen Teilchenzahlen umgerechnet werden. Zur Ermittlung von absoluten Werten wäre die Kenntnis der Apparaturkonstanten τ erforderlich (siehe auch Abschnitt 4.2.1). Wir finden:

$$\begin{aligned} N_{H_2}/N_{C_2H_4} &= 5 , \\ N_{H_2}/N_{CO} &= 15 . \end{aligned}$$

Das bedeutet, daß pro Äthylenmolekül fünf Wasserstoffmoleküle

desorbieren. Die Verunreinigung an Kohlenmonoxid, gemessen an der gesamten desorbierten Menge beträgt etwa 5%. Eine Unsicherheit in diesen Zahlen liegt noch darin, daß die Pumpgeschwindigkeit für die verschiedenen Gase unterschiedlich sein kann. Zu bemerken ist noch, daß hier nicht zwischen Desorption vom Halter und Kristall unterschieden wurde. Darauf wird in Abschnitt 6 ausführlich eingegangen.

5. Studium der Adsorption und Desorption von Wasserstoff und Äthylen auf Ni (111).

Bevor man das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Äthylen studiert muß man wissen, wie sich der Wasserstoff auf der Oberfläche verhält. Deshalb wollen wir uns im nächsten Abschnitt zunächst mit der Wasserstoffadsorption und Desorption beschäftigen.

5.1 Wasserstoff auf Ni (111).

Die Adsorptionsversuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Das führt dazu, daß von den beiden in der Literatur beschriebenen Wasserstoffzuständen nur der β_1 Zustand beobachtbar ist⁽¹⁸⁻²⁰⁾. Der β_2 Zustand, der bei großen Bedeckungen besetzt wird, liegt in der Desorptionstemperatur unterhalb 300 K, weswegen er hier nicht besetzt wird. (siehe auch⁽²¹⁾) Eine Serie von Desorptionsspektren zeigt Bild 10. Sie sind gewonnen durch Restgasadsorption bei einem H_2 Partialdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar und Adsorptionszeiten von 2-45 min. Das Desorptionsmaximum wandert zu tieferen Temperaturen wenn die Bedeckung zunimmt. Die Peaks sind symmetrisch um den Maximalwert. Das ist das typische Verhalten für Desorption zweiter Ordnung, wie man es erwartet, wenn die Rekombination von Atomen zu einem Molekül der für die Desorption zeitbestimmende Schritt ist.

Die Aktivierungsenergie kann nach⁽¹⁴⁾ aus der Halbwertsbreite der Kurven, sowie aus der Peaktemperatur berechnet werden. Es wird mit 24 kcal/mol der Literaturwert bestätigt⁽²¹⁾.

Wesentliche Voraussetzung für die Auswertung nach⁽¹⁴⁾ ist, daß die Aktivierungsenergie für die Desorption nicht, oder nur geringfügig von der Bedeckung abhängt, da sonst der Begriff -Desorption zweiter Ordnung - nicht mehr gültig ist, und man eine kompliziertere Beziehung als die Arrheniusgleichung aufstellen muß (siehe Abschnitt 4.2.1). Im vor-

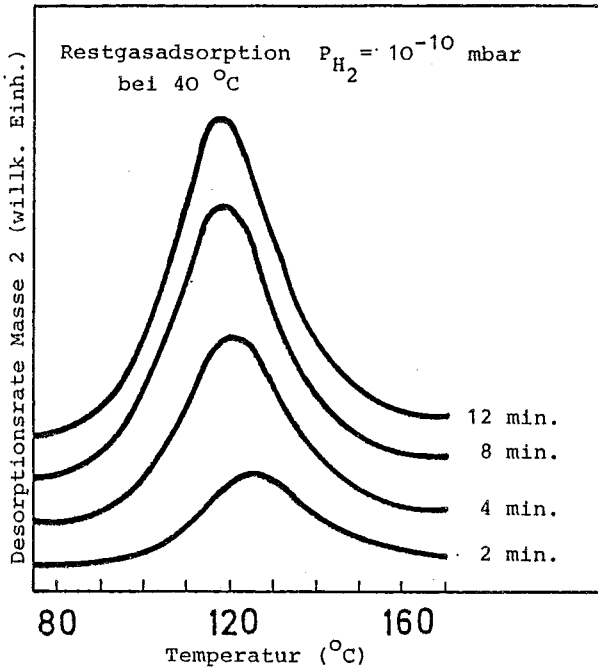


Bild 10 Wasserstoffdesorptionssektren auf Ni(111)

liegenden Falle ist die Aktivierungsenergie im Rahmen der Streuung unabhängig von der Bedeckung, sodaß die Berechnungen selbstkonsistent sind, und der Prozess mit Desorption zweiter Ordnung richtig beschrieben wird.

Der nächste Schritt der Auswertung besteht in der Bestimmung der Adsorptionskinetik und des Haftkoeffizienten. In Bild 11 ist die desorbierte Menge an H_2 gegen die Einlaßdosis Wasserstoff aufgetragen, wobei den Dosisangaben die unkorrigierten Ionisationsmanometersignale zugrunde liegen. Die Kreise sind Messwerte, die aus Restgasadsorptionsmessungen gewonnen wurden.

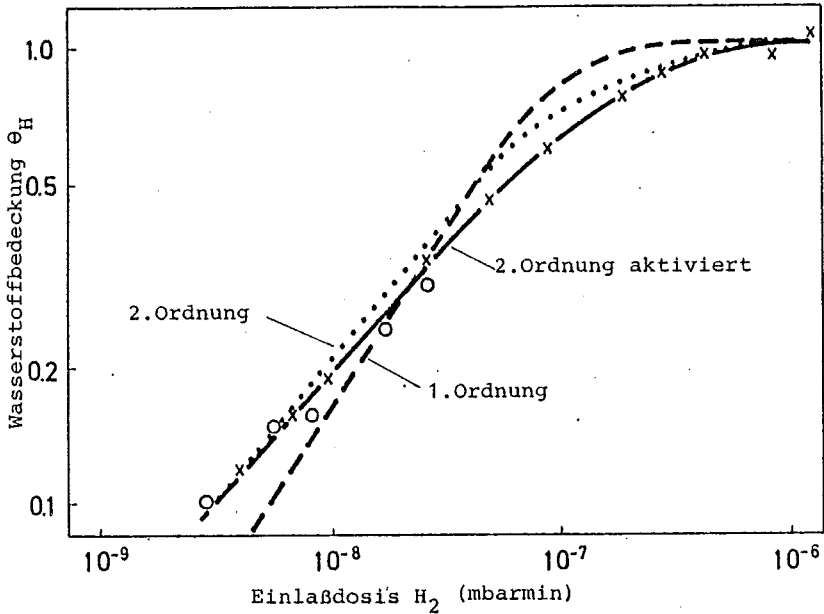


Bild 11 Adsorptionskinetik von H_2 auf Ni(111)

Es wird ein Sättigungswert erreicht, der als Monoschicht bezeichnet wird ($\theta = 1$). Das heißt nicht, daß pro Nickelatom an der Oberfläche ein H-Atom gebunden ist, worauf weiter unten noch ausführlicher eingegangen wird.

Zur Beschreibung der Adsorptionskinetik wurden verschiedene Ansätze versucht:

1. Adsorption erster Ordnung (gestrichelte Kurve in Bild 11)

$$\frac{d\theta_H}{dt} = K_1 p (1 - \theta_H)$$

2. Adsorption zweiter Ordnung (gepunktete Kurve)

$$\frac{d\theta_H}{dt} = K_2 p (1 - \theta_H)^2$$

3. Adsorption zweiter Ordnung mit Erhöhung der Aktivierungsenergie bei zunehmender Bedeckung (durchgezogene Linie).

$$\frac{d\theta_H}{dt} = K_H p (1-\theta_H)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT} \theta_H\right)$$

Hierbei ist p der Wasserstoffpartialdruck, K_1 , K_2 , K_H sind Konstanten.

Die beste Anpassung an die Messwerte liefert der letzte Ansatz mit den Konstanten $K_H = 2,5 \cdot 10^7$ mbarmin⁻¹ und $\Delta E = 3$ kcal/mol. Die Lösung der Gleichung wurde numerisch mit Hilfe des Eulerschen Polygonzugverfahrens erhalten (22).

Der Anfangshaftkoeffizient S_0 ist mit der Konstanten K_H über

$$S_0 = \frac{N_0}{2} \cdot K_H \cdot \bar{L}_H^{-1}$$

verknüpft (8), wobei N_0 die Zahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit für Wasserstoffatome im β_1 Zustand auf der Ni (111) Oberfläche darstellt, und L_H die Zahl der H_2 Moleküle bedeutet, die pro Flächeneinheit bei einer Einlaßdosis von 1 mbarmin die Oberfläche erreichen.

Wenn wir annehmen, daß die Zahl der Adsorptionsplätze bei Monoschicht gleich der Zahl der Nickelatome auf der Oberfläche ist ($N_0 = 1,6 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$) und die Einlaßdosis mit der relativen Ionisierungswahrscheinlichkeit für Wasserstoff (siehe Abschnitt 4.2.2) korrigieren, erhalten wir $S_0 = 0,2$, ein Wert der im Rahmen der in der Literatur angegebenen Zahlen zwischen 0,1 und 0,4 bleibt. Es gibt einige Hinweise darauf, daß die Zahl der hier angenommenen Adsorptionsplätze zu groß ist und somit der Haftkoeffizient kleiner ist. Dies wird weiter unten diskutiert.

Messungen der Adsorptionskinetik anderer Autoren die mit Laser induzierter thermischer Desorption durchgeführt wurden (21) zeigen Adsorption erster Ordnung, im Gegensatz zu den hier beschriebenen Ergebnissen. Der Grund mag in den unterschiedlichen experimentellen Methoden liegen.

5.2 Äthylen auf Ni (111)

Nach diesen Voruntersuchungen können wir uns dem Studium der Äthylen Adsorption und -Desorption zuwenden.

5.2.1 Ergebnisse

Aufgrund der vollständigen Dehydrierung des Äthylens bei der Desorption findet man in den Desorptionsspektren nur Wasserstoff, bis auf Kohlenmonoxid Verunreinigungen, die bei diesen Messungen etwa 5% betragen. Der Kohlenstoff verbleibt auf der Oberfläche und muß nach jedem Experiment durch Heizen entfernt werden.

Einige Desorptionsspektren zeigt das Bild 12.

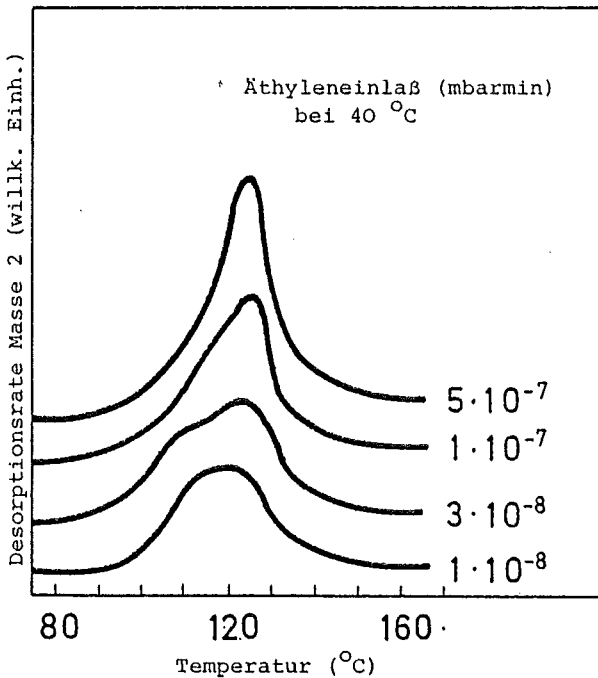


Bild 12 Wasserstoffdesorption nach Äthyleneinlaß

Für kleine Einlaßdosen ist die Desorption zweiter Ordnung. Für höhere Dosen erscheint ein zweiter Peak, der mit zunehmender Bedeckung den ersten vollständig verdrängt. Er ist asymmetrisch, und die Peaktemperatur ist unabhängig von der Bedeckung, zeigt also Desorptionskinetik erster Ordnung, was darauf hindeutet, daß die Wasserstoffatome vor der Desorption miteinander korreliert sind, oder daß die Rekombination zum Molekül nicht mehr der zeitbestimmende Schritt ist, wie es bei der Desorption nach Wasserstoffadsorption der Fall ist. Zur Verdeutlichung dieses Verhaltens sind die Peaktemperaturen für Wasserstoff und Äthylenadsorption gegen die Einlaßdosis in Bild 13 aufgetragen.

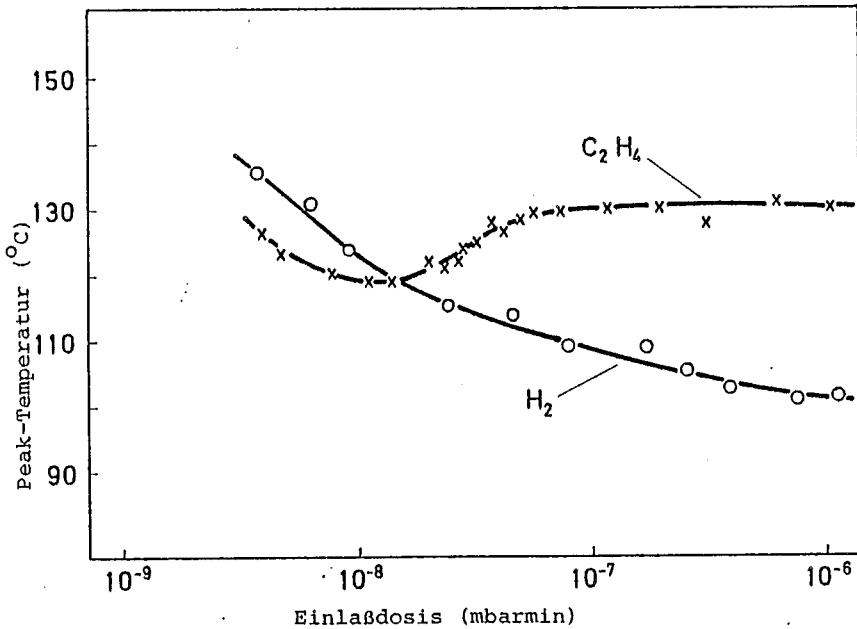


Bild 13 Maximumtemperaturen der Desorptionsraten bei Wasserstoff und Äthyleneinlaß.

Bei kleinem Einlaß, wenn die Wasserstoffdesorption zweiter Ordnung ist, finden wir eine Aktivierungsenergie von 22 kcal/mol. Sie ist etwas geringer als im Falle der Wasserstoffadsorption, was durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlenstoff auf der Oberfläche bedingt sein kann, etwa dadurch, daß durch die Besetzung von Oberflächenplätzen mit Kohlenstoff die mittleren Diffusionslängen der Wasserstoffatome vor der Rekombination reduziert werden. Die Aktivierungsenergie für den Peak erster Ordnung kann nur in der Nähe des Sättigungswertes bestimmt werden, da die Kurvenform bei kleineren Bedeckungen durch den ersten Peak beeinflusst wird. Sie beträgt 26 kcal/mol, ist also größer als im Falle der Wasserstoffadsorption.

In Bild 14 ist die desorbierte Menge an H_2 Molekülen gegen die Einlaßdosis Äthylen aufgetragen. Die Bedeckungsskala ist anhand der Wasserstoffadsorption geeicht. In dieser Eichung wird als Sättigungswert nur $\theta_H=0,5$ erreicht.

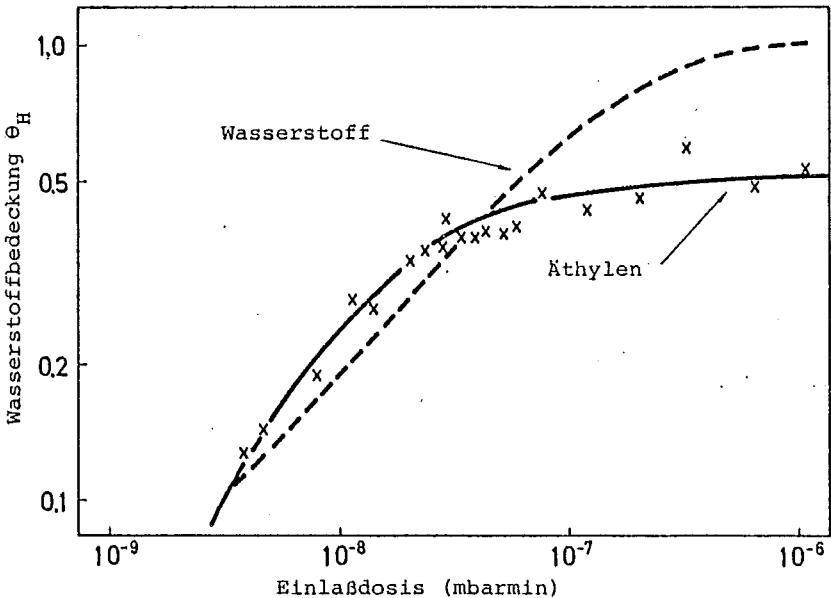


Bild 14 Adsorptionskinetik der Äthylenadsorption

Das legt nahe, daß nur jeder zweite Adsorptionsplatz für Wasserstoff auch durch Wasserstoff besetzt wird, wobei ohne Belang ist, ob dieser noch an den Kohlenstoff gebunden ist.

Zusätzlich zu der Wasserstoffbedeckung wurde bei jedem Experiment die Größe des 271 eV Auger Kohlenstoffsignals gemessen und zwar jeweils vor und nach der Desorption (Bild 15).

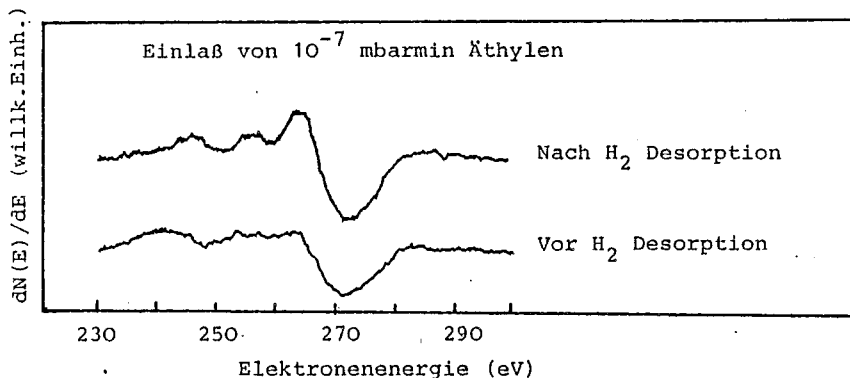


Bild 15 Auger Kohlenstoffspektren nach Äthyleneinlaß

Die Peak Profile ändern sich bei der Desorption, was nur erklärbar ist, wenn starke chemische Veränderungen dabei stattfinden, zum Beispiel das Aufbrechen der Kohlenstoff Doppelbindung des Äthylens. Nach der Desorption sind die Spitze- Spitze Werte etwas größer geworden. Das macht für alle Bedeckungen einen konstanten Faktor aus. In Bild 16 sind die Werte der Spitze- Spitze Signale gegen die Einlaßdosis aufgetragen. Die Eichung der Bedeckung wurde so gewählt, daß der Sättigungswert $\theta_c = 0,5$ angenommen wird. Diese Wahl ist zunächst willkürlich und wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

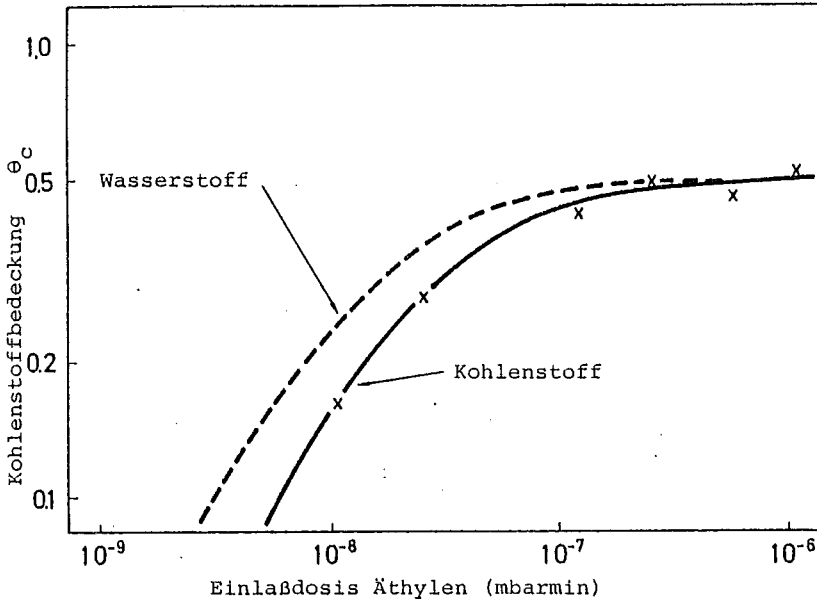


Bild 16 Kinetik der Kohlenstoffbedeckung.

5.2.2 Diskussion

Während die vorhergehenden Bedeckungseichungen noch reine Definition waren, ist die Eichung des Kohlenstoffsignals bereits Bestandteil der Interpretation. Es gibt zwei Gründe für die gewählte Eichung des Sättigungswertes $\theta_c = 0,5$.

1. Die Gesamtbedeckung $\theta_{\text{tot}} = \theta_H + \theta_C$ erreicht den Wert eins.
2. Das Verhältnis θ_H / θ_C hat die einfachen Grenzwerte 2 bei kleiner Bedeckung und 1 bei Sättigung.

In anderen Worten entspricht bei kleiner Bedeckung die chemische Zusammensetzung des Adsorbats dem Äthylen und bei großer Bedeckung dem Azetylen.

Jede andere Eichung hätte entweder zu einem Wasserstoffdefizit oder Überschuß in den Grenzfällen geführt, wofür dann kompliziertere Modelle erforderlich wären. Das kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, aber es gibt noch andere Beobachtungen die dieses Modell stützen:

- Durch UPS Studien ist nachgewiesen worden, daß Äthylen bei Zimmertemperatur als Azetylenkomplex adsorbiert (4,5,6,23).
- Bei der Adsorption von Äthylen auf Ni (111) wird Wasserstoff freigesetzt (4).

Die Folgerung aus den Messungen ist demnach, daß der Wasserstoff, der bei der Dehydrierung des Äthylens zu einem Azetylenkomplex frei wird, bei kleinen Bedeckungen auf der Oberfläche verbleibt und mit zunehmender Bedeckung von dem Azetylenkomplex verdrängt wird.

Die formelmäßige Beschreibung dieses Modells wird mit folgendem Ansatz versucht:

$$\frac{d\theta_C}{dt} = 2 \cdot K \cdot p \cdot (1 - 2\theta_C)^2$$

$$\frac{d\theta_H}{dt} = 4 \cdot K \cdot p \cdot (1 - \theta_H - \theta_C)^b$$

Die Adsorptionskinetik für den Kohlenstoff ist zweiter Ordnung, wobei als Sättigung $\theta_C = 0,5$ erreicht wird. Die Kinetik der Wasserstoffbedeckung ist bei kleinen Bedeckungen durch einen doppelt so starken Anstieg wie beim Kohlenstoff gekennzeichnet, was der chemischen Zusammensetzung des Äthylens Rechnung trägt. Bei Sättigung wird $\theta_H = \theta_C = 0,5$. Es sind zwei Parameter frei, nämlich K, der mit dem Anfangskoeffizient für Äthylen verknüpft ist und b, der die Reaktionsordnung beschreibt. Mit $K = 2,4 \cdot 10^{-7} / \text{mbarmin}$ und 2,5 werden die Experimente am besten gefittet (durchgezogene Linien in den Bildern 14 und 16).

Der nicht ganzzahlige Wert für b scheint zunächst wenig verständlich. Wenn man aber bedenkt, daß weder $b=4$, was bedeuten würde, daß sich jedes Wasserstoffatom des Äthylenmoleküls einen eigenen Platz sucht, noch das andere Extrem $b=2$, in welchem durch den Wasserstoff nur zwei Plätze besetzt werden, den Sachverhalt richtig wiedergibt, ist ein Wert dazwischen nicht unplausibel.

Falls die Zahl der Plätze gleich der Zahl der Oberflächenatome ist, berechnet sich der Anfangshaftkoeffizient mit diesem Wert von K zu $S_0=1,3$, was zu groß ist. Messungen auf Ni (110), die mit der Molekularstrahlmethode durchgeführt wurden⁽⁴⁾, hatten $S_0=1$ ergeben. Wenn wir diesen Wert als richtig annehmen finden wir, daß die Zahl der Adsorptionsplätze zu hoch angesetzt wurde und $N_0=1,2 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$ sein muß. Volumetrische Messungen der Wasserstoffadsorption auf Nickel bestätigen diesen Zahlenwert⁽¹⁹⁾.

Neueste Untersuchungen mit Hilfe von LEED und TDS im erweiterten Temperaturbereich bis 77 K zeigen, daß die Sättigung des β_1 Zustandes bei einer halben Monolage ($N_0=8 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$) erreicht wird⁽²⁴⁾. Dieser Zahlenwert ist sehr genau, da die Intensität eines 2×2 Überstrukturreflexes bei dieser Bedeckung ein scharfes Maximum hat. Es ist aber nicht sicher ob diese Werte auf die Adsorption bei Zimmertemperatur zu übertragen sind. Mit dieser Eichung erhalten wir als Anfangshaftkoeffizient für Wasserstoff $S_0=0,1$ und für Äthylen $S_0=0,7$.

Als unmittelbare Konsequenz aus den Messungen, die von den oben angestellten Überlegungen unabhängig ist, finden wir, daß der Azetylenkomplex vier Oberflächenplätze für Wasserstoff blockiert, da der Sättigungswert im Falle der Äthylenadsorption nur halb so groß ist wie im Falle der Wasserstoffadsorption. Dies ist allerdings nur eine zahlenmäßige Aussage.

Es ist aus den vorliegenden Daten nicht möglich ein Modell für die geometrische Anordnung abzuleiten. Das durch den Kohlenstoff aber tatsächlich die Zahl der Wasserstoffplätze reduziert wird, zeigt das folgende Experiment. Wenn nach Adsorption einer bestimmten Dosis (hier 10^{-8} mbarmin) Äthylen und Desorption des Wasserstoffs der Kohlenstoff nicht von der Oberfläche durch Heizen entfernt wird, wird die adsorbierte Menge an C_2H_4 beim nächsten Einlaß der gleichen Dosis reduziert. Das führt soweit, daß schließlich kein Äthylen und auch kein Wasserstoff mehr adsorbieren kann.

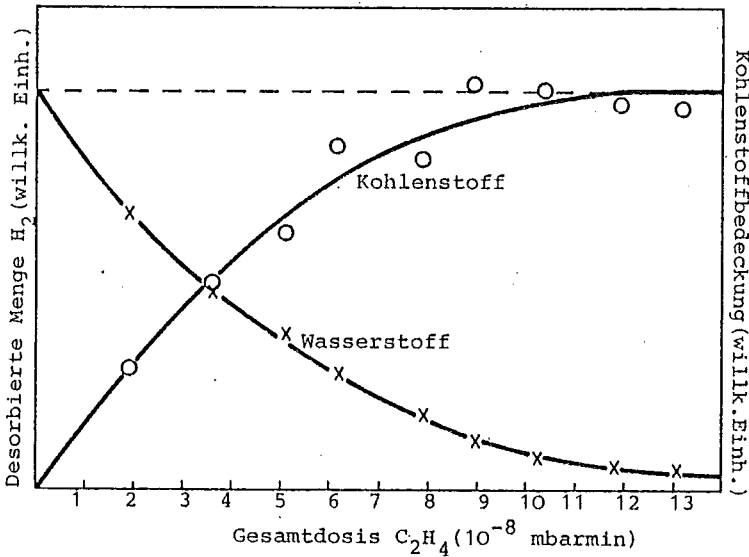


Bild 17 Blockierung von Adsorptionsplätzen durch Kohlenstoff.

Dies ist in Bild 17 dargestellt, wo neben der Abnahme der desorbierten Menge Wasserstoff das gleichzeitige Ansteigen der Kohlenstoffbedeckung dargestellt ist.

Einschränkend muß allerdings zugestanden werden, daß der Kohlenstoff nach der vollständigen Dehydrierung des Azetylenkomplexes in anderer chemischer Form und möglicherweise auch in anderer geometrischer Anordnung auf der Oberfläche gebunden ist.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Meßdaten folgendes Modell. Wenn die Adsorption C_2H_4 auf Ni (111) bei Zimmertemperatur durchgeführt wird, dehydriert das Äthylen zu einem Azetylenkomplex und Wasserstoff. Beide Komponenten verbleiben auf der Oberfläche, solange die Bedeckung klein ist. Mit zunehmender Bedeckung wird der Wasserstoff von dem Azetylenkomplex verdrängt, etwa dadurch, daß er bei der Dehydrierung genügend Energie erhält, daß die Desorption möglich wird, wenn bereits genügend Wasserstoffatome zur Rekombination auf der Oberfläche sind. Wird die Temperatur erhöht, dehydriert der Azetylenkomplex vollständig über freie Oberflächenplätze, wenn die Bedeckung klein ist. Der Wasserstoff desorbiert dann nach Rekombination, wobei der einzige Effekt des Kohlenstoffs eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die Desorption ist. Bei zunehmender Bedeckung sind nicht mehr genügend freie Oberflächenplätze vorhanden, so daß die Dehydrierung des Azetylenkomplexes direkt zu einer Desorption des freiwerdenden Wasserstoffs führt. In diesem Falle erwartet man Desorption erster Ordnung, wie es auch beobachtet wurde.

Wenn wir die Desorptionsspektren in Bild 12 mit denen von Demuth⁽⁶⁾ vergleichen, die mit einer Adsorptionstemperatur von 100 K aufgenommen wurden, finden wir, daß das Wachstum des Peaks erster Ordnung in diesem Fall nicht beobachtet wird. Bei einer Einlaßdosis von $4 \cdot 10^{-8}$ mbarmin findet er eine stabile 2×2 Überstruktur im LEED Bild, was er als Monoschicht deutet. Beim Erwärmen der Probe desorbiert etwa 60% des Äthylens als Molekül, der Rest dehydriert. Das bedeutet, daß eine Monoschicht bei 100 K nur zu einer Gesamtbedeckung $\theta_{tot} = 0,4$ bei Zimmertemperatur führt.

Bei dieser Bedeckung tritt aber in den hier vorgestellten Messungen der Peak erster Ordnung noch nicht hervor. Bei gleichem Einlaß ist in unserem Falle die Gesamtbedeckung $\Theta_{\text{tot}}=0,7$, beziehungsweise etwa 0,9, wenn wir den bei der Adsorption bereits desorbierten Wasserstoff mitzählen. Das bedeutet, daß bei Zimmertemperatur jedes adsorbierte Äthylenmolekül dehydriert, was durch die höhere Mobilität des Adsorbats oder durch eine Aktivierungsschwelle für die Dehydrierung bedingt sein kann.

5.3 Schlußfolgerungen

Die hier vorgestellten Ergebnisse an einem bereits vorher gut untersuchten System zeigen, daß die gewählten Meßmethoden in der Lage sind Bekanntes zu reproduzieren und weitergehende Aussagen zu liefern. Außerdem haben wir wertvolle Eichdaten für die Bedeckung erhalten, da die hier verwendete Methode nur funktioniert, wenn ein Sättigungswert gefunden wird, von dem bekannt ist, welcher Zahl von adsorbierten Molekülen er entspricht. Weiterhin ist klar geworden, welche Ziele erreichbar sind und nach welchen Eigenschaften bei der Wechselwirkung von Äthylen mit Silizium gesucht werden soll, im Hinblick darauf, Gemeinsamkeiten und Unterschiede der katalytischen Hydrierung an Halbleitern und Metallen für denselben Prozess zu finden.

6. Studium der Adsorption und Desorption von Wasserstoff und Äthylen auf Silizium(111)

Die Adsorptions- und Desorptionsexperimente wurden wegen der im Abschnitt 2.3 erwähnten Schwierigkeiten, sowie um die Abkühlzeiten in Grenzen zu halten, bei 50° C begonnen. Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle Messungen an n-dotiertem Silizium von 50 Ω cm durchgeführt. Wie beim Nickel wurden die Experimente mit Wasserstoff nur soweit betrieben, wie es für das Verständnis der Äthylenadsorption erforderlich ist.

6.1 Wasserstoff auf Si(111)

6.1.1 Ergebnisse

Es ist bekannt, daß Wasserstoff auf Silizium nur in atomarer Form adsorbieren kann und molekular desorbiert^(25,26,27). Deshalb produziert man sich H_{at} durch glühende Drähte, vor die der Siliziumkristall geschwenkt wird. Hier wurde ein anderer Weg beschritten, der leichter zu quantitativ auswertbaren Ergebnissen führt. Es wurde der Partialdruck atomaren Wasserstoffs bei Einlaß von H_2 gemessen (siehe auch Abschnitt 3.2), wobei in die Auswertung eingeht, daß der Partialdruck H_{at} im Massenspektrometer als ebenso groß angenommen wird, wie auf dem Kristall. Diese Problematik wird im Abschnitt 6.1.2 ausführlich diskutiert.

Eine Serie von Desorptionsspektren sehen wir in Bild 18. Der Peak bei 150° C stammt vom Halter, denn seine Größe hängt nur vom H_2 Partialdruck ab, was besonders bei Restgasadsorption deutlich wird, bei der das Verhältnis H_2/H_{at} klein ist. Außerdem ist die Verbreiterung zu höheren Temperaturen durch eine inhomogene Aufheizung des Halters zu erklären. Weitere Argumente werden in Abschnitt 6.2.1 diskutiert.

Die Desorption vom Silizium-Kristall findet bei etwa 500°C statt (β_1 Zustand). Ab einer Einlaßdosis von etwa 10^{-5} mbar min H_2 ($3 \cdot 10^{-7}$ mbar min H_{at}) tritt ein zweites Maximum bei 350°C auf, ähnlich dem Erscheinen des β_2 Peaks bei Nickel (siehe Abschnitt 5.1). Die Desorption scheint zweiter Ordnung zu sein, jedoch sind die berechneten Aktivierungsenergien von der Bedeckung abhängig. Sie variieren von etwa 35 kcal/mol bei 10^{-8} mbar min H_2 Einlaß bis zu 51 kcal/mol bei $2 \cdot 10^{-6}$ mbar min. Für die größeren Dosen ist diese Auswertung wegen des gleichzeitigen Auftretens des β_2 Peaks problematisch. Wie beim Nickel, werden wir uns beim Studium der Adsorptionskinetik auf den β_1 Zustand beschränken.

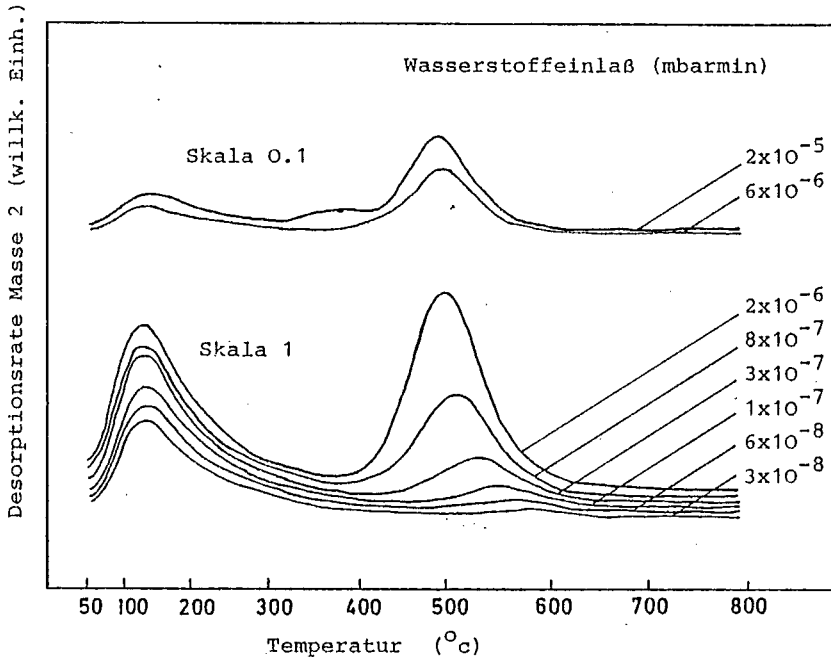


Bild 18 Wasserstoffdesorptionsspektren nach H_2 Adsorption

In Bild 19 sehen wir die desorbierte Menge an H_2 als Funk-

tion der Einlaßdosis H_{at} aufgetragen. Die Kreise sind Daten, die aus Restgasadsorptionsexperimenten gewonnen wurden. Die beiden eingeklammerten Meßpunkte enthalten bereits den β_2 Peak. Die angegebene Eichung der Bedeckung ist von den Nickeldaten abgeleitet worden (siehe nächster Abschnitt).

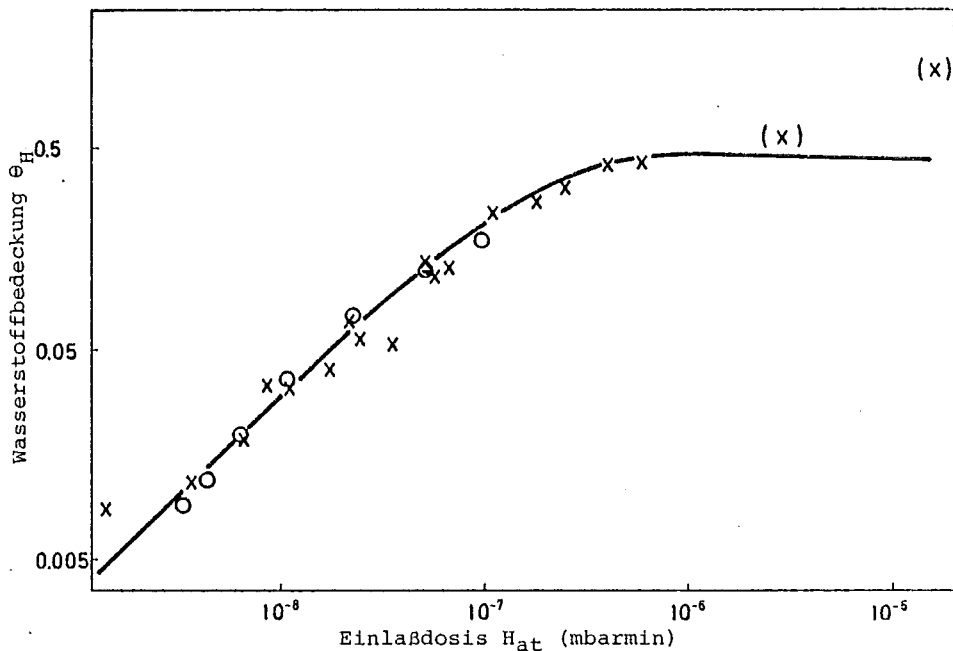


Bild 19 Adsorptionskinetik $H_{at}/Si(111)$

Die Adsorptionskinetik ist erster Ordnung, wie es für Adsorption eines Einzelatoms zu erwarten ist.

$$\frac{d\theta}{dt} = K \cdot p \cdot (1 - 2\theta) ,$$

wobei p der Partialdruck H_{at} und $K=3 \cdot 10^6/\text{mbarmin}$ ist. Der Faktor 2 berücksichtigt die Tatsache, daß die Sättigung bei einer halben Monoschicht auftritt. Der hieraus berechnete Anfangshafkoeffizient hat den Wert $S_0 = 1,7 \cdot 10^{-2}$.

6.1.2 Diskussion

Ein wesentlicher Punkt der Auswertung ist die Bestimmung des Angebotes an atomarem Wasserstoff. Wie im Abschnitt 3.1 gezeigt wurde, ist neben dem Massenspektrometer eine zusätzliche Quelle vorhanden, die im Restgas für einen hohen Partialdruck atomaren Wasserstoffs sorgt. Daher entsprechen die Daten, die aus Restgasadsorption gewonnen wurden der Dosis, der der Kristall von allen Seiten ausgesetzt ist. Das ist anders, wenn Wasserstoff eingelassen wird, da dann der Partialdruck H_{at} durch Cracken von H_2 im Massenspektrometer bestimmt wird. Sein Partialdruck kann dann in der Apparatur erheblich kleiner sein, als der, den das Massenspektrometer anzeigt.

Bei allen Versuchen war das Ionisationsmanometer eingeschaltet und das Plattenventil geöffnet, so daß auch andere Quellen neben dem Massenspektrometer vorhanden waren. Um dies zu überprüfen, wurde der Kristall bei der Adsorption vom Massenspektrometer weggeschwenkt. Dabei ging die adsorbierte Menge an Wasserstoff bei einer Adsorption von 10^{-7} mbar min nur um etwa einen Faktor von zwei zurück, obwohl der Kristall keine Sichtverbindung mehr zum glühenden Draht des Massenspektrometers hatte. Darüberhinaus wurden in einem Versuch alle Glühdrähte ausgemacht. Dabei ging die adsorbierte Menge nochmals um einen Faktor zwei zurück. Dies demonstriert, daß der Kristall nicht einer Gleichgewichtssituation ausgesetzt ist, sondern er sowohl dem Atomstrahl H_{at} aus dem Massenspektrometer, als auch dem an anderen Glühdrähten und der Ionenpumpe erzeugten Wasserstoff. Dieses Ungleichgewicht führt dazu, daß der hier angegebene Anfanghaftkoeffizient zu klein berechnet ist. Ein Wert zwischen eins und 0,1 erscheint möglich. Dieses Problem wurde in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt, da die Adsorption von Wasserstoff auf Silizium zur Zeit in einer anderen Arbeit genauer untersucht⁽²⁵⁾ wird. Hierbei wird der atomare Wasserstoff an einem Glühdraht erzeugt und jede andere Quelle sorgfältig vermieden (Schlie-

Ben des Plattenventils und keine weiteren Glühdrähte). Damit kann der Effekt des Atomstrahls, dem der Kristall ausgesetzt ist, studiert werden, insbesondere sollte bei einer solchen Versuchsführung, wegen der großen Reaktivität des atomaren Wasserstoffs, nur die dem Glühdraht zugewandte Seite des Kristalls bedeckt werden. Dies ist aber bei den hier vorgestellten Versuchen gar nicht wünschenswert, da z.B. Äthylen auf allen Seitenflächen adsorbieren kann und damit quantitative Vergleiche zwischen Wasserstoff und Äthylenadsorption erschwert würden.

Ein zweites Problem ist die Bedeckungseichung. Zwar sättigt der β_1 Zustand, es ist jedoch unklar, wie groß die Bedeckung ist, bei der das geschieht. In sehr frühen Messungen⁽²⁶⁾ wurde dafür $\theta = 0,35$ ermittelt. In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, die Bedeckung anhand der Nickelergebnisse zu eichen. Von der Nickeloberfläche desorbieren maximal $1,2 \cdot 10^{15}$ Wasserstoffatome/cm². Die Silizium(111) Oberfläche hat $8 \cdot 10^{14}$ Si-Atome/cm². Da das Flächenverhältnis der Nickel und Siliziumprobe 1/2,3 ist, sollten sich die Sättigungswerte wie 1/1,4 verhalten, wenn Silizium mit einer Monoschicht bedeckt ist.

Tatsächlich beträgt das Verhältnis aber nur 1/0,7, so daß von der Siliziumfläche nur $4 \cdot 10^{14}$ Wasserstoffatome/cm² bei vollständiger Besetzung des β_1 Zustandes desorbieren. Deshalb wurde dem Sättigungswert $\theta = 0,5$ zugeordnet.

Wenn wir für die Eichung jedoch die Ergebnisse von Ertl et al. zugrunde legen (siehe Abschnitt 5.2.2 und⁽²⁴⁾), wonach dem Sättigungswert des β_1 Zustandes auf Ni(111) etwa $8 \cdot 10^{14}$ Wasserstoffatome/cm² entsprechen, finden wir $\theta = 0,35$ als Sättigung, was mit den Messungen von Law⁽²⁶⁾ übereinstimmt.

In der Literatur wird gelegentlich die Ansicht vertreten⁽²⁸⁾ daß die Adsorption von H₂ auf Silizium deshalb nicht

stattfindet, weil die Bindungsenergie der beiden H-Atome an die Unterlage nicht ausreicht, das Molekül zu dissoziieren. Mit den hier vorgelegten Daten erscheint diese Interpretation unwahrscheinlich, da die beobachteten Aktivierungsenergien sogar größer sind, als im Falle von Nickel, damit die Bindungsenergie an die Siliziumfläche auch größer sein muß, da die Dissoziationsenergie für das Wasserstoffmolekül in beiden Fällen gleich ist. Eine andere Erklärung erscheint mir plausibler. Da der mittlere Abstand zweier Siliziumatome auf der Si(111) Fläche ziemlich groß ist und die freien Valenzen stärker lokalisiert sind als auf Metallen, kann das dazu führen, daß für das H_2 Molekül nur eine freie Valenz verfügbar ist, so daß keine zwei chemische Bindungen Si-H gleichzeitig gebildet werden können. Die Energie einer Einfachbindung ist jedoch kleiner als die Dissoziationsenergie, so daß dieser Prozeß aus energetischen Gründen ausscheidet. Bei der Desorption ist die thermische Bewegung der Atome sowie des Gitters groß genug, um eine Rekombination zu ermöglichen.

6.2 Äthylen auf Silizium (111)

6.2.1 Der Einfluß des Halters

Beim Studium der Adsorption und Desorption von Äthylen auf Silizium bestand die größte Schwierigkeit darin, Komponenten die vom Halter desorbieren von denen die vom Kristall stammen zu unterscheiden. Dies liegt daran, daß zum einen neben Wasserstoff auch Äthylen, sowie bei ungenügender Reinigung auch Kohlenmonoxid desorbiert, und zum anderen sich die Wasserstoffdesorptionen vom Halter und der Probe überlagern. Eine Serie von Desorptionsspektren zeigt Bild 20. Es sind nur die Massen 2 und 28 eingetragen, die hier für Wasserstoff und Äthylendesorption stehen. Der Vergleich von Masse 27 und 28 zeigt keine meßbare Kohlenmonoxid Verunreinigung.

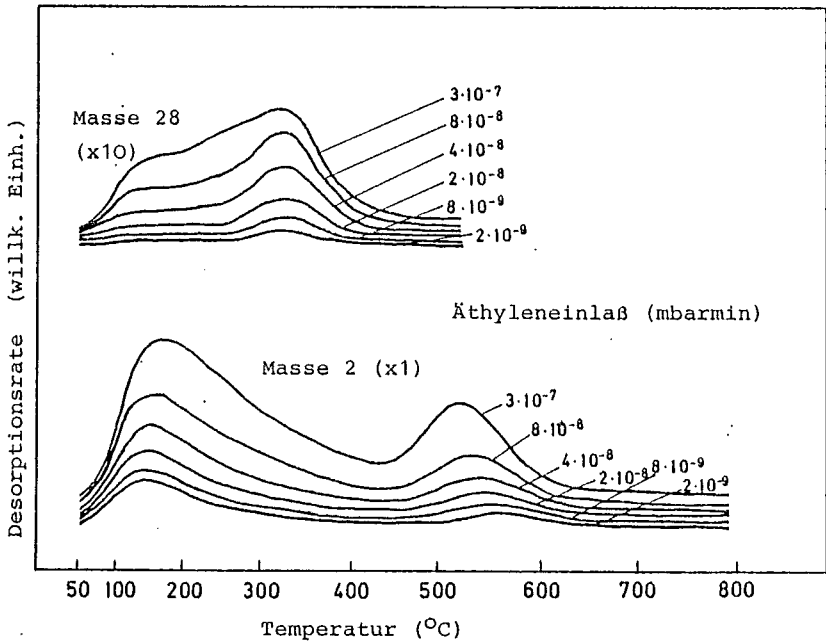


Bild 20 Desorptionsspektren nach Äthylenadsorption auf Si.

Um den Halteranteil abzutrennen wurde in einer Meßreihe die Haltergeometrie verändert, und in einer zweiten eine wenigstens teilweise Passivierung des Halters versucht.

Zur Variation der Haltergeometrie wurde eine stark verkleinerte Halteklammer verwendet. Mit dieser war wegen des Verzichts auf Flächen, die einen großen Temperaturgradienten aufnehmen konnten eine inhomogenere Aufheizung des Kristalls nicht zu verhindern, allerdings machte sich das erst bei Temperaturen über 800 °C bemerkbar. In den Desorptionsspektren sind jedenfalls keine Verbreiterungen zu erkennen.

In Bild 21 sehen wir je ein Desorptionsspektrum des Kristalls mit dem großen und dem kleinen Halter. Die Maxima liegen bei etwas unterschiedlichen Temperaturen, was an der unterschiedlichen Befestigung der Thermoelemente liegt. In beiden Fällen beträgt die Einlaßdosis 10^{-7} mbarmin.

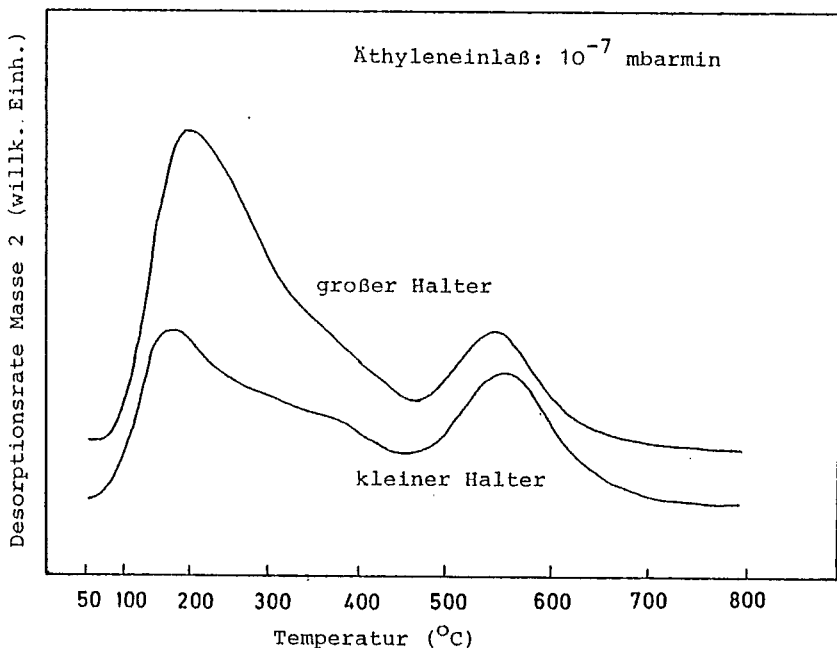


Bild 21 Einfluß der Haltergeometrie

Der Peak bei 150 °C ist bei dem kleinen Halter deutlich reduziert. Er stammt wie bei der Wasserstoffadsorption vom Halter. Der Peak bei 500 °C ist unverändert, ebenso die beiden Desorptionsmaxima des Äthylens, die hier nicht eingezeichnet sind. Auffallend ist das Auftauchen eines dritten Desorptionsmaximums in der Schulter des 150 °C Peaks, der im Falle des großen Halters überdeckt wird. Sein Existenz läßt sich auch im Falle des großen Halters vermuten, da der Abfall des 150 °C Peaks zu größeren Temperaturen flacher verläuft als bei der Wasserstoffadsorption, was sich auch darin äußert, daß das Minimum zwischen den beiden großen Peaks bei Äthylenadsorption weniger ausgeprägt ist, als bei Wasserstoff.

Daß eine weitergehende Trennung zwischen Halter und Siliziumanteil möglich wurde ist der Tatsache zu verdanken, daß sich der Halter passivieren läßt, indem der Kohlenstoff, der nach der Dehydrierung des Äthylens auf der Oberfläche zurückbleibt, nicht durch Heizen entfernt wird. Diese Eigenschaft ist auch vom Nickel bekannt (Abschnitt 5.3). Untersuchungen des Halters mit AES haben gezeigt, daß bereits bei Zimmertemperatur eine Anreicherung des Kohlenstoffs aus dem Volumen an der Oberfläche geschieht. Da jedoch das Volumen allmählich an Kohlenstoff verarmt, wird der Halter stetig reiner. Das führt dazu, daß die desorbierte Menge an Wasserstoff vom Halter im Verlauf von mehreren Meßzyklen ständig zunimmt.

Im Gegensatz dazu wird die Adsorption sowohl von Wasserstoff als auch von Äthylen auf Silizium nicht von dem auf der Oberfläche gebundenen Kohlenstoff behindert.

Diese Versuche wurden an beiden Proben mit den unterschiedlichen Haltern durchgeführt und führten zu denselben Ergebnissen. Wegen der größeren Deutlichkeit sollen hier nur die Experimente mit dem kleinen Halter vorgestellt werden.

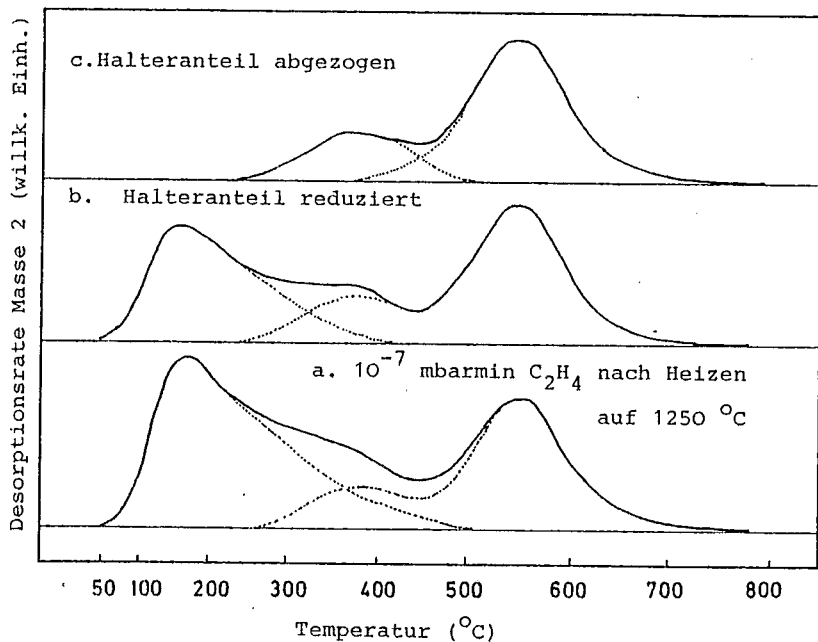


Bild 22 Trennung von Halter- und Siliziumanteil.

In der untersten Spalte von Bild 22 sehen wir ein Wasserstoff-desorptionsspektrum wie man es erhält, wenn der Kristall vor der Adsorption bis $1200^\circ C$ geheizt wurde. Die Einlaßdosis beträgt 10^{-7} mbarmin C_2H_4 . In der mittleren Spalte ist ein Spektrum abgebildet wie es erhalten wird, wenn zwischen vier Adsorptions- Desorptionszyklen nicht bis $1200^\circ C$ geheizt wurde. Das Maximum bei $150^\circ C$ ist deutlich reduziert. In der obersten Spalte sind die beiden Kurven gemeinsamen Anteile dargestellt, die somit als Desorption vom Silizium angesehen werden können. Neben dem bekannten Maximum bei etwa $500^\circ C$ (γ_1) finden wir ein Zweites bei etwa $380^\circ C$ (γ_2). Die Flächen der beiden Kurven verhalten sich etwa wie 1:3. die beiden Desorptionsmaxima des Äthylens bei $160^\circ C$ (α_1) und $320^\circ C$ (α_2) sind bei allen Versuchen unverändert, sodaß die Desorption aus beiden Zuständen dem Silizium zugeschrieben werden muß.

Das Flächenverhältnis vom γ_1 und γ_2 Peak wurde nur stichprobenartig untersucht, da eine solche quantitative Auswertung mit einigen Fehlerquellen behaftet ist. Es bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant, wodurch unwahrscheinlich wird, daß die Desorption aus dem γ_2 Peak beispielsweise vom Thermoelement stammt, da sich in diesem Falle das Verhältnis bei großen Bedeckungen ändern müßte, wenn nicht zufällig Silizium und Platin dieselbe Adsorptionskinetik für Äthylen zeigen.

Die Desorption aus dem γ_2 Zustand wird auch bei Wasserstoffadsorption beobachtet, doch erst, wenn die Bedeckung größer als eine Monolage wird. Dies ist deshalb kein völlig neuer Zustand, er unterliegt jedoch einer völlig anderen Kinetik.

6.2.2 Quantitative Auswertung

Nach den Ergebnissen des vorigen Abschnittes erfolgt die Desorption von der Siliziumfläche aus vier Zuständen. Äthylen desorbiert als Molekül aus den Zuständen α_1 und α_2 und Wasserstoff der von der Dehydrierung des Äthylens stammt aus γ_1 und γ_2 . Die Aktivierungsenergien für die Zustände α_1 , α_2 und γ_2 lassen sich nur abschätzen, da zu ihrer Berechnung die Kurven entfaltet werden müssen. Die Desorption des Äthylens ist aus beiden Zuständen erster Ordnung, da die Lage der Maxima von der Bedeckung unabhängig ist. Für die Aktivierungsenergien erhalten wir

$$\begin{aligned} E_{\alpha_1} &= 5 \text{ kcal/mol,} \\ E_{\alpha_2} &= 11 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

Der α_1 Zustand ist mit einiger Wahrscheinlichkeit über van der Waals Kräfte physisorbiertes Äthylen. Die Bindungsenergie von Kohlenwasserstoffen auf Nichtmetallen läßt sich anhand einer empirisch ermittelten Formel abschätzen, deren Gültigkeit mit vielen Materialien getestet wurde⁽²⁹⁾. Für

Äthylen ergibt sich ein Wert von etwa 5 kcal/mol, was mit der Aktivierungsenergie für die Desorption übereinstimmen sollte, wenn keine Dissoziationsprozesse ablaufen. Es ist natürlich nicht sicher, ob diese Beziehung auch für Silizium anwendbar ist.

Die Desorption des Wasserstoffs aus dem γ_1 Zustand ist zweiter Ordnung. Die Aktivierungsenergie beträgt

$$E_{\gamma_1} = 39 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$$

und ist von der Bedeckung unabhängig, im Gegensatz zu H_2 Adsorption, bei der die Aktivierungsenergie zwischen 35 und 51 kcal/mol je nach Bedeckung beträgt. Die Ordnung der Desorption bei 380 °C läßt sich nicht bestimmen. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_{\gamma_2} = 12 \text{ kcal/mol}$, unabhängig davon ob erste oder zweite Ordnung angenommen wird.

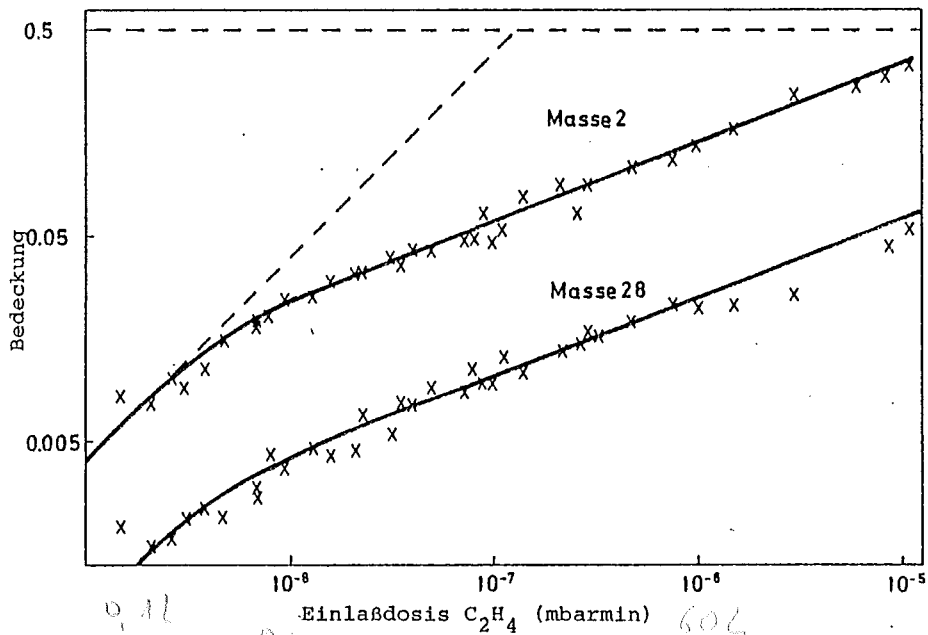


Bild 23 Adsorptionskinetik von Äthylen auf Si (111), erhalten durch Integration der Desorptionsspektren.

Der nächste Schritt besteht nun darin, die quantitative Zusammensetzung des Desorbats zu untersuchen und daraus Aussagen über den Grad der Dehydrierung abzuleiten.

Im Bild 23 sind die integrierten Desorptionsraten der Masse 2 aus dem γ_1 Zustand, sowie der Masse 28 aus den beiden Zuständen aufgetragen. Das Verhältnis der desorbierten Mengen von Masse 2 und 28 ist für alle hier gemessenen Bedeckungen konstant und hat den Wert $S_2/S_{28}=5,9$. Wenn wir noch den Wasserstoff mitberücksichtigen, der aus dem γ_2 Zustand desorbiert, und auf Teilchenzahlen umrechnen, erhalten wir

$$N_2/N_{28}=2,3.$$

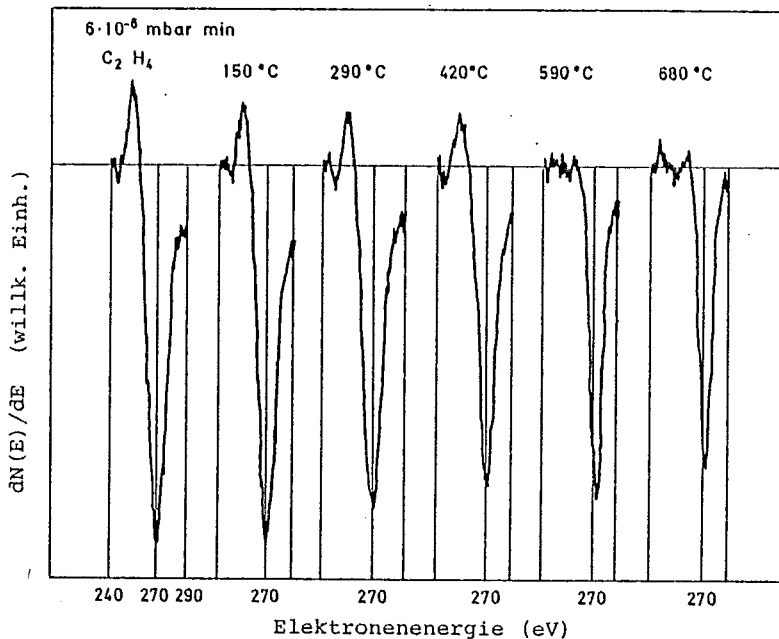


Bild 24 Veränderung des Kohlenstoffsignals durch Heizen.

Mit der Desorption von Äthylen aus den Zuständen α_1 und α_2 muß auch eine Änderung der Augerspektren verbunden sein. In Bild 24 sehen wir, wie der Kohlenstoffpeak nach Adsorption von $6 \cdot 10^{-6}$ mbarmin Äthylen und stufenweisem Heizen kleiner wird und schließlich bei etwa 500°C seine Form ändert.

Wie im Falle der Dehydrierung des Adsorbats bei Nickel, läßt sich diese starke Änderung nur mit dem Aufbrechen der Doppelbindung, das heißt der vollständigen Dehydrierung des Äthylenmoleküls erklären. Die allmähliche Abnahme des Augersignals beim Heizen unter 400°C spiegelt die Desorption von Äthylen aus den Zuständen α_1 und α_2 wieder. Sie beträgt etwa 20-30%.

6.2.3 Adsorptionskinetik

Zum Studium der Adsorptionskinetik wurde die Einlaßdosis um sechs Größenordnungen variiert. Der Bereich von 10^{-9} bis 10^{-5} mbarmin wurde mit TDS überstrichen (Bild 23), von 10^{-7} bis 10^{-3} mbarmin wurde die Augerelektronenspektroskopie eingesetzt (Bild 25). Um sicherzustellen, daß die Einlaßdosis - somit die Zahl der auf der Oberfläche auftreffenden Moleküle - die Bedeckung bestimmt, und nicht etwa Druck und Zeit verschiedenen Verhalten zeigen, wurden die gleichen Einlaßdosen sowohl mit kleinem Druck und langer Zeit (etwa 200 min), als auch mit großem Druck und kurzer Zeit (1 min) eingelassen. Beide Wege führten bei gleicher Dosis zu der gleichen Bedeckung.

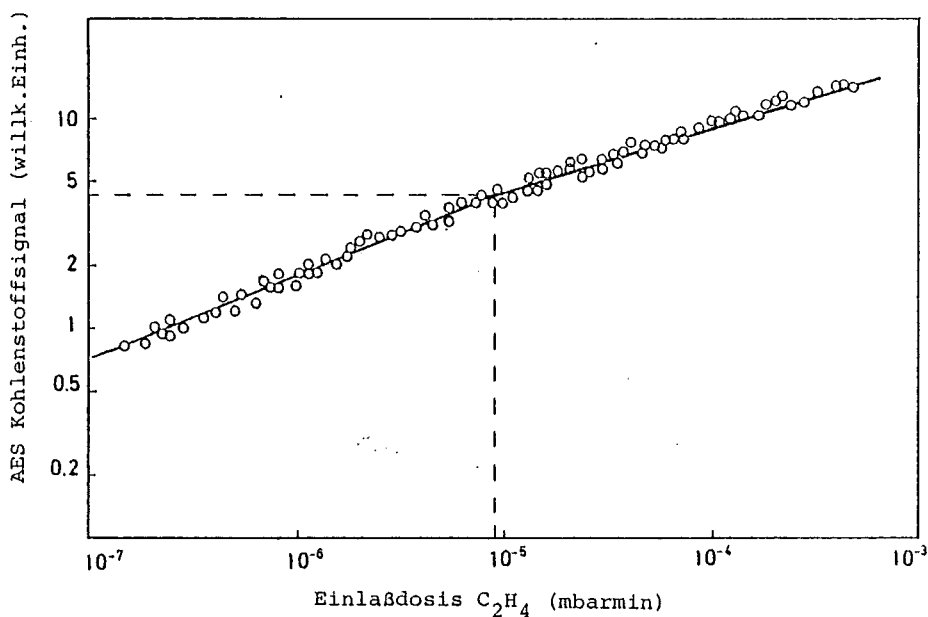


Bild 25 Adsorptionskinetik Äthylen/Si(111), gemessen mit dem AES Kohlenstoffsignal.

Die Bedeckungseichung in Bild 23 ist die gleiche wie bei der Wasserstoffadsorption. Der lineare Teil des Anstiegs ist hier nur angedeutet zu sehen, denn bereits bei $\theta \sim 0,2$ findet ein merkliches Abweichen davon statt und wir finden dann

$$\theta \sim (\text{pt})^{0,4}.$$

Nach Erreichen der halben Monoschicht ($\text{pt} = 10^{-5}$ mbarmin) wird der Anstieg nochmals flacher zu

$$\theta \sim (\text{pt})^{0,3}.$$

Im gesamten gemessenen Bereich wird kein Sättigungswert erreicht. Ebenfalls zeigt der Anstieg der AES Signale und der integrierten Desorptionsraten im Überlappungsbereich (zwei Größenordnungen) kein unterschiedliches Verhalten, sodaß das Verhältnis Kohlenstoff zu Wasserstoff konstant ist. Diese Aussage wurde nur bis zu einer Dosis von 10^{-5} mbarmin überprüft. Bei größeren Dosen ist ein quantitativer Vergleich zwischen TDS und AES Daten problematisch, da beim Einlaß so hoher Dosen die Pumpgeschwindigkeit des Systems stark verändert ist (siehe Abschnitt 4.2.1). Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß sich das Verhältnis der beiden Komponenten des Äthylens in diesem Bereich noch ändert.

6.2.4. Einfluß der Dotierung

Die Adsorptionsexperimente wurden an \bar{p} -leitenden Proben von 23 Ωcm teilweise wiederholt. Die Adsorptionskinetik, sowie Bindungsenergien etc. waren gegenüber den n -leitenden Proben unverändert, lediglich die desorbierten Mengen an Wasserstoff und Äthylen waren im Falle der Äthylenadsorption etwa um einen Faktor 1,5 vergrößert.

Da bekannt ist, daß sich der Leitungscharakter von Silizium durch Heizen verändert, wurde der elektrische Zustand der Proben nach dem Ausbau mittels Thermokraft zur Bestimmung des Leitungstyps und Viersondenmethode zur Messung der Leitfähigkeit kontrolliert. Dabei stellte sich heraus, daß die Probe

mit dem kleinen Halter, die nur kurze Zeit eingebaut gewesen war, von ursprünglich 50 $\Omega\text{cm n}$ auf 900 $\Omega\text{cm n}$ kompensiert war, während Probe 1, an der der Großteil der Messungen durchgeführt worden waren, bereits bei 250 $\Omega\text{cm p}$ angekommen war. Die dritte Probe war unverändert 23 Ωcm geblieben.

Dies ist möglicherweise auf die Bildung thermischer Akzeptoren zurückzuführen, deren Herkunft in der Literatur noch umstritten ist. Wenn wir also Aussagen über den Einfluß der Dotierung aus den Messungen ableiten wollen, müssen wir berücksichtigen, daß Messungen an niederohmigem n-Material nicht vorliegen.

6.2.5 Diskussion

Wir haben gesehen, daß das adsorbierte Äthylen zu einem Teil wieder desorbiert. Der Rest dehydriert in zwei Stufen, entsprechend den beiden Desorptionsspeaks des Wasserstoffs. Wenn wir die quantitativen Zusammenhänge analysieren, müssen wir Annahmen über mögliche Reaktionsabläufe machen.

Die Auswertung der TDS-Spektren ergibt für das Verhältnis der desorbierenden Moleküle Wasserstoff und Äthylen $N_2/N_{28}=2,3$. Wenn wir annehmen, daß bei der Adsorption kein Wasserstoff in die Gasphase entweicht, werden pro dehydriertem Äthylenmolekül zwei Wasserstoffmoleküle desorbieren. Mit dem oben angegebenen Verhältnis würde das bedeuten, daß etwa jedes zweite Äthylenmolekül als Ganzes desorbiert. Dies steht aber im Widerspruch zu den AES Messungen, in welchen die Abnahme des Kohlenstoffsignals durch Desorption von Äthylen nur 20 bis 30% beträgt. In die Auswertung der TDS Daten ist jedoch bisher noch nicht die möglicherweise unterschiedliche Pumpleistung für die verschiedenen Gase eingegangen. Für Wasserstoff ist sie knapp doppelt so hoch wie für Stickstoff. Wenn wir annehmen, daß die Pumpgeschwindigkeit für Äthylen die gleiche ist wie für Stickstoff, stimmen die quantitativen Ergebnisse der

beiden Methoden überein. Es gibt aber noch die andere Möglichkeit, daß ein Teil des Wasserstoffs bereits bei der Adsorption desorbiert, sodaß wir neben intakten Äthylenmolekülen auch bereits eine dehydrierte Phase auf der Oberfläche finden. Eine endgültige Antwort auf diese Frage ist nur mit anderen Methoden, die Zwischenzustände analysieren können (EELS, UPS, etc.), möglich. Gegen diese Möglichkeit spricht, daß bei der Adsorption von Äthylen keine Freisetzung von Wasserstoff wie beim Nickel beobachtet wurde.

Damit ergibt sich folgendes Bild: Etwa 25% des adsorbierten Äthylens desorbiert als Molekül. Der Rest dehydriert in zwei Stufen. Bei 380 °C desorbiert etwa ein Drittel des restlichen Wasserstoffs, wonach die Stoichiometrie des Adsorbats in etwa C_2H_3 ist. Ob dann ein C_2H_3 Komplex auf der Oberfläche ist, oder ein Azetylenkomplex und einzelne Wasserstoffatome, oder eine Mischung mehrerer unterschiedlich dehydrierter Phasen, läßt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht beantworten.

Eine Verdrängung von Wasserstoff wurde nicht beobachtet, kann aber für große Bedeckungen ($\theta > 0,5$) nicht ausgeschlossen werden. Eine solche Reaktion ist auch nur dann zu erwarten, wenn bereits bei der Adsorption eine Dehydrierung stattfindet.

Eine Aussage über die Bindungsverhältnisse sowie den Platzbedarf eines Äthylenmoleküls auf der Oberfläche kann aus den Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Ein einziges Indiz ist der Knick in der Adsorptionkinetik bei einer Wasserstoffbedeckung von $\theta_H = 0,5$. Dieser Punkt spielt auch bei der Wasserstoffadsorption eine besondere Rolle. Unter der Annahme, daß die halbe Monoschicht Wasserstoff in beiden Fällen ausgezeichnet ist, könnte man daraus einen Platzbedarf von vier Siliziumatomen pro Äthylenmolekül ableiten.

Es ist aber auch denkbar, daß ein Äthylenmolekül an nur zwei Siliziumatome gebunden ist. Dann würde einer Monoschicht

Äthylen zwei Monolagen Wasserstoff und einer Monolage Kohlenstoff entsprechen. Dies kann nicht ausgeschlossen werden, da nur etwa bis zu dieser Bedeckung mit AES gemessen wurde.

Im Rahmen des oben vorgeschlagenen Modells können wir den Anfangshaftkoeffizient für Äthylen auf Silizium (111) bestimmen. Dazu wird der lineare Anstieg der Gasaufnahme bis zur halben Monoschicht extrapoliert (gestrichelte Linie in Bild 23). Es muß aber berücksichtigt werden, daß die tatsächlich desorbierte Menge an Wasserstoff größer ist, als in Bild 23 aufgetragen:

- 25% des Wasserstoffs desorbieren als Äthylenmolekül,
- 30% des restlichen Wasserstoffs desorbieren aus dem γ_2 Zustand.

Damit würde die halbe Monoschicht bei einer Dosis von $7 \cdot 10^{-8}$ mbarmin erreicht, wenn der Haftkoeffizient mit steigender Bedeckung nicht abnehmen würde. Das führt zu dem Anfangshaftkoeffizienten für Äthylen auf Silizium

$$S_0 = 0,8 .$$

Wenn wir wie oben diskutiert die Bedeckung nach den Ergebnissen von Ertl et al. eichen, erhalten wir einen Haftkoeffizienten von eins.

Ein solch hoher Anfangshaftkoeffizient wurde bisher auf Silizium bei keinem Gasadsorbat beobachtet.

Eine weitere auffallende Eigenschaft ist bisher noch nicht diskutiert worden. Das Verhältnis von desorbierendem zu dehydrierendem Äthylen ist für alle Bedeckungen konstant. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen.

1. Die Adsorption findet auf zweigeometrisch verschiedenen Plätzen statt, die im entsprechenden Verhältnis auf der Oberfläche sind (z.B. Stufen).
2. Die einzelnen Schritte sind durch Aktivierungsschwellen voneinander getrennt.

Eine sichere Entscheidung für einen der beiden Fälle ist nicht möglich. Wenn man jedoch bedenkt, daß im Falle der Äthylenadsorption auf Nickel (111) bei 100 K ebenfalls ein Teil desorbiert (etwa 60%) bevor der Rest dehydriert^(5,6), so wird Fall 1 etwas unwahrscheinlicher. Als Illustration für die zweite Möglichkeit soll ein einfaches Modell dienen. Nehmen wir an, es existierten auf einer Oberfläche zwei Zustände für ein Adsorbat. Der eine soll Physisorption, der andere Chemisorption entsprechen. Wenn beide Zustände nicht durch eine Aktivierungsschwelle getrennt sind, wird der physisorbierte Zustand nicht beobachtet, da alle Moleküle schnell dem niedrigeren Energieniveau zustreben. Wenn eine schwache Aktivierungsenergie als Barriere zwischen beiden Zuständen liegt, wird sich der physisorbierte Zustand nur langsam thermisch entleeren können. Wir können ihn durch spektroskopische Methoden nachweisen. Bei der thermischen Desorption sehen wir diesen Zustand jedoch nicht, da die thermisch aktivierten Moleküle die Barriere überwinden können. Nur wenn die Höhe der Barriere in die Größe der Bindungsenergie des physisorbierten Zustandes kommt, werden die Wahrscheinlichkeiten für Desorption und Chemisorption vergleichbar. In diesem Falle "verrät" sich der physisorbierte Zustand in den Desorptionsspektren.

Welche der beiden beschriebenen Fälle tatsächlich vorliegen, läßt sich mit den hier beschriebenen Meßmethoden nicht entscheiden.

Ein weiteres ungeklärtes Problem ist die Adsorptionskinetik. Geometrische Überlegungen, wie sie in der Literatur diskutiert werden ⁽²⁶⁾, führen nicht zu einem solch langsamen Anstieg der Bedeckung.

Es gibt einen möglichen Ansatz, der hier kurz vorgestellt werden soll. Er geht auf die Arbeiten von Hauffe ⁽²⁾ zurück. Wir nehmen an, daß die Adsorption von der Konzentration der Akzeptoren p_s an der Oberfläche abhängt, wobei diese Abhängigkeit im einfachsten Ansatz erster Ordnung sein soll. Dann kann man schreiben:

$$\frac{d\theta}{dt} = K \cdot p \cdot p_s ,$$

wobei p der Druck und K eine Konstante ist.

Nun ist die Konzentration der Akzeptoren an der Oberfläche mit der Akzeptorkonzentration im Volumen über die Bandverbiegung $\hat{v}_s = V_s/KT$ verknüpft ^(2,30):

$$p_s = p_b \exp(v_s) ,$$

so daß wir erhalten

$$\frac{d\theta}{dt} = K \cdot p \cdot p_b \cdot \exp(v_s) .$$

Die Bandverbiegung wiederum hängt von der Besetzung und Lage von Oberflächenzuständen ab, das heißt, sie läßt sich in direkten Zusammenhang mit der Zahl der adsorbierten Moleküle bringen. Für den Extremfall der Ionosorption (Austausch eines Elektrons zwischen Adsorbat und Substrat) läßt sich diese Beziehung exakt aufstellen und in die Ratengleichung einsetzen. Diese Gleichung kann numerisch gelöst werden und führt im Falle einer Ladungsträgerverarmung in der Randschicht zu einem logarithmischen Anstieg der Bedeckung und im Falle

der Anreicherungsrandschicht, wie es der obige Ansatz suggeriert, zu einem Gesetz, welches dem hier beobachteten sehr ähnlich ist. Die Bedeckung hängt nur schwach von der Akzeptorkonzentration im Volumen ab, so daß die Dotierung in weiten Grenzen variieren kann, ohne die Adsorption zu beeinflussen. Die Tendenz ist jedoch, daß die Bedeckung mit zunehmender Akzeptorkonzentration im Volumen steigt⁽²⁾.

Die Messungen an p-Silizium scheinen diese Aussagen zu bestätigen, ebenso laufen die Hydrierungsaktivitäten, die von Schwab gemessen wurden in die gleiche Richtung⁽³⁾.

Aus der Sicht der hier vorgestellten Ergebnisse erscheint eine Untersuchung dieses Zusammenhanges vielversprechend.

7. Vergleich der beiden Systeme und Schluß

Wir haben in den letzten beiden Kapiteln das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Äthylen und Wasserstoff auf Nickel und Silizium untersucht. Beide Elemente sind Katalysatoren für die Äthylenhydrierung. Trotzdem wurde in beiden Fällen nur eine Dehydrierung beobachtet. Nickel ist ein sehr guter Hydrierungskatalysator, während die Aktivität von Silizium gering ist. Die Frage ist, welche Unterschiede zwischen beiden Katalysatoren für die unterschiedlichen Aktivitäten verantwortlich sind, und welche Gemeinsamkeiten vorhanden sind, mit denen die katalytische Aktivität erklärbar ist.

Dazu seien die wesentlichen Vorgänge bei der Adsorption von Äthylen und Desorption von Wasserstoff, wie sie sich zusammen mit den Ergebnissen dieser Arbeit darstellen, nocheinmal kurz zusammengefaßt.

Beim Nickel wird Äthylen bei etwa 100 K physisorbiert. Etwa bei 200 K desorbiert ein Teil, der Rest dehydriert in einen Azetylenkomplex. Bei 450 K dehydriert auch dieser Komplex vollständig und es bleibt nur Kohlenstoff auf der Oberfläche.

Als wichtigstes Ergebnis konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß der bei der Dehydrierung freiwerdende Wasserstoff solange auf der Oberfläche verbleibt, wie noch genügend freie Plätze vorhanden sind. Mit zunehmender Bedeckung wird er von dem Azetylenkomplex verdrängt, so daß bei der Sättigung nur noch Azetylen auf der Oberfläche ist. Darüberhinaus konnte der Platzbedarf für diesen Komplex mit vier Nickelatomen angegeben werden.

Über die Reaktionen von Äthylen mit Silizium unter UHV Bedingungen lagen vor dieser Arbeit noch keine Ergebnisse vor. Dementsprechend sind die Vorstellungen von den Vorgängen wesentlich weniger detailliert. Es konnte gezeigt werden,

daß Äthylen auf Silizium bei 300 K physisorbiert. Bei 600 K desorbiert ein Teil, der Rest dehydriert wahrscheinlich zu einem C_2H_3 Komplex. Der hierbei freiwerdende Wasserstoff desorbiert. Die vollständige Dehydrierung findet bei 800 K statt. Der restliche Kohlenstoff verbleibt auf der Oberfläche.

Der Anfangshafteffizient für Äthylen auf Silizium liegt in der Nähe von eins, wird aber schon bei sehr kleinen Bedeckungen erheblich kleiner. Im Gegensatz zur Wasserstoffadsorption nimmt die Äthylenbedeckung im untersuchten Bereich keinen Sättigungswert an.

In Bild 26 sind beide Systeme schematisch dargestellt.

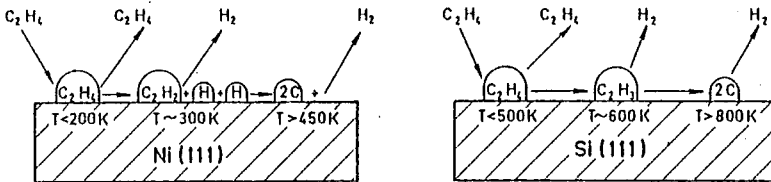


Bild 26 Reaktionen von Äthylen mit Nickel und Silizium.

Wenn wir die beiden Reaktionsketten vergleichen, fällt die starke Ähnlichkeit auf. Lediglich scheint der ganze Ablauf bei Silizium um 300 K zu höheren Temperaturen verschoben. Der Hauptunterschied besteht also darin, daß die Bindungsenergien an das Substrat bei Silizium höher sind. Das wird auch bei Messung der katalytischen Aktivität beobachtet, denn die Hydrierungsreaktion setzt bei Silizium erst bei

Temperaturen um 500 K ein.

In beiden Fällen sind die Temperaturen für die vollständige Dehydrierung denen der Wasserstoffdesorption sehr ähnlich. Die Bindungsverhältnisse des Wasserstoffs zum Substrat beeinflussen also wesentlich die Dehydrierung. Wenn wir sie als wichtige Vorstufe zur Katalyse betrachten, wird verständlich, warum die Aktivierungsenergie für die Äthylenhydrierung bei Silizium höher ist als bei Nickel.

Ein entscheidender Unterschied zwischen beiden Systemen liegt in der Wasserstoffadsorption. Da auf Silizium nur atomarer Wasserstoff adsorbieren kann, könnte dies eine Engstelle bei der Hydrierung bedeuten. Das mag eine Erklärung für den geringen Umsatz sein, der von Schwab gemessen wurde.

Ein weiterer Punkt ist das unterschiedliche Verhalten des Kohlenstoffs auf beiden Oberflächen. Während beim Nickel die Reaktivität der Oberfläche durch Kohlenstoff stark eingeschränkt ist, da sich eine Graphitschicht ausbildet⁽⁴⁾, konnte ein solches Verhalten auf Silizium nicht beobachtet werden. Das liegt vermutlich daran, daß der Kohlenstoff leicht in das Siliziumgitter eingebaut werden kann. Wie weitgehend aber dadurch die katalytischen Eigenschaften beeinflußt werden ist schwer abzuschätzen.

Aus den oben angestellten Überlegungen wird deutlich, wie aus dem Adsorptions und Desorptionsverhalten Rückschlüsse auf einige Eigenschaften der zugeordneten katalytischen Reaktion gezogen werden können. Diese Überlegungen sind allerdings solange nur Spekulation, bis der entscheidende Schritt von der Dehydrierung zur Hydrierung nicht verstanden ist. Leider konnte die vorliegende Arbeit zu diesem Punkt keinen Beitrag leisten, da die Experimente bei Drucken unter 10^{-5} mbar durchgeführt wurden.

Aus diesem Grunde wären Messungen im erweiterten Druckbereich bis Atmosphärendruck wünschenswert. Dies könnte durch Anflanschen einer Reaktionskammer an eine UHV Apparatur erreicht werden, in welche die Probe nach erfolgter Reinigung transferiert wird. Dort könnten die für die Reaktion optimalen Partialdrücke eingestellt werden und die dabei entstehenden Produkte über ein Ventil in der UHV Apparatur massenspektrometrisch untersucht werden. Darüberhinaus kann die Oberfläche der Probe nach dem Zurückschleusen mit allen zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden analysiert werden. So könnten möglicherweise Zusammenhänge zwischen katalytischer Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit im mikroskopischen Sinne gefunden werden.

Wichtige Informationen über die Zustände zwischen Adsorption von Äthylen und Desorption von Wasserstoff, sind von hochauflösender Elektronenverlustspektroskopie zu erwarten, da sich jede Änderung des Bindungszustandes in einem charakteristischen Energieverlust äußert. Mit dieser Methode wurde die Existenz des Azetylenkomplexes auf Ni (111) bewiesen⁽⁷⁾.

Von besonderer Bedeutung sind Messungen der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und der Austrittsarbeit während der Adsorption und Dehydrierung, da sie gegenüber Metallkatalysatoren einen weiteren Schritt zur Erfassung des Einflusses des elektronischen Faktors ermöglichen. Diese Arbeit hat einige Hinweise darauf ergeben, daß solche Untersuchungen erfolversprechend sind, denn möglicherweise wird die Adsorption von Äthylen auf Silizium durch Raumladungseffekte gesteuert. Es könnten in einem weiteren Schritt diese Messungen sogar in der Hochdruckkammer während die Hydrierungsreaktion läuft durchgeführt werden. Vielleicht ist damit ein Schritt in die Überwindung der Methodiklücke zwischen Experimenten im Ultrahochvakuum und technischer Katalyse möglich.

Literaturverzeichnis

- (1) J. Horiuti und K. Miyahara
Hydrogenation of Ethylene on Metallic Catalysts (1971)
U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards
NSRDS-NBS 13
- (2) K. Hauffe und Th. Wolkenstein
Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on
Semiconductors (1968) Walter De Gruyter & Co.
- (3) G.M. Schwab, G. Greger, St. Krawczynski und J. Penzkofer
Z. Phys. Chem. Neue Folge 15 (1958), 363
- (4) R.A. Zuhr und J.B. Hudson
Surf. Sci. 66 (1977), 405
- (5) J.E. Demuth
Surf. Sci. 69 (1977), 365
- (6) J.E. Demuth
Surf. Sci. 76 (1978), 603
- (7) J.E. Demuth und H. Ibach
Surf. Sci. 78 (1978), 238
- (8) N. Kasupke
Dissertation Hannover (1978)
- (9) A.M. Horgan und I. Dalins
J. Vac. Sci. Techn. 10 (1973), 523
- (10) K.D. Gronwald
Diplomarbeit Hannover (1978)
- (11) T. Ebel
Regelungstechnik, Teubner Studienskripten
- (12) W. Kuhlmann
Dissertation Hannover (1979)
- (13) U. Tietze, Ch. Schenk
Halbleiterschaltungstechnik vierte Auflage (1977)
Springer Verlag
- (14) C.M. Chan, R. Aris und W.H. Weinberg
Appl. Surf. Sci. 1 (1978), 360
- (15) C.M. Chan und W.H. Weinberg
Appl. Surf. Sci. 1 (1978), 377

- (16) D. Rapp und P. Engländer Golden
J. Chem. Phys. 43 (1965), 1464
- (17) W. Espe
Hochvakuumtechnik (1961) Deutscher Verlag der Wissen
schaften, Berlin
- (18) O. Schober
Thesis Hannover (1973)
- (19) G. Wedler, H. Reichenberger und H. Wenzel
Ber. Bunsenges. 74 (1970), 186
- (20) J. Völler und M. Procop
Z. Phys. Chem. 249 (1972), 344; 253 (1973), 33
- (21) K. Christmann, O. Schober, G. Ertl und M. Neumann
J. Chem. Phys. 60 (1974), 11
- (22) R. Zuhrmühl
Praktische Mathematik (1957), Springer Verlag
- (23) J.E. Demuth und D.E. Eastman
Phys. Rev. Lett. 20 (1974), 1123
- (24) K. Christmann, R.J. Behm, G. Ertl, M.A. Van Hove
und W.H. Weinberg
J. Chem. Phys. 70(9) (1979), 4168
- (25) G. Schulze
Dissertation Hannover (wird veröffentlicht)
- (26) J.T. Law
J. Chem. Phys. 30(6) (1959), 1568
- (27) J.T. Law
J. Appl. Phys. 32(4) (1961), 600
- (28) A. Many, Y. Goldstein und N.B. Grover
Semiconductor Surfaces (1965) North Holland Publ. Comp.
- (29) V. Ponc, Z. Knor und S. Cerny
Adsorption on Solids (1974) London Butterworths
- (30) S. Roy Morrison
The Chemical Physics of Solids (1977) Plenum Press N.Y.

Anhang

```

C***** DESOKA IST DAS PROGRAMM ZUR DATENAUFNAHME BEI DER
C***** THERMISCHEN DESORPTION. ES UEBERNIMMT DATEN VOM TEK31
C***** UND BERECHNET AUFHEIZGESCHWINDIGKEIT, MAXIMUMSTEMPER-
C***** ATUREN, INTEGRALE, HALBWERTSBREITEN ETC.ES KOENNEN 1000
C***** MESSWERTE AUFGENOMMEN WERDEN MIT BIS ZU 5 MAssEN. ALS
C***** EXTERNALS WERDEN DIE PROGRAMME TEK31 ZUM DIALOG;
C***** UND FILTKA ZUR GLAETTUNG BENDETIGT.
C***** DIE DATEN WERDEN DANN AUF PLATTE UNTER FTN3.DAT GESPEICHERT.
C***** AUF EINER DATEI KOENNEN MAXIMAL 20 MESSUNGEN
C***** ABGESPEICHERT WERDEN.

```

```

0001 COMMON TI,TE,SI
0002 INTEGER TI,TE,SI,TIME,TEMP,SIGNAL
0003 DIMENSION TIME(1000),TEMP(1000),SIGNAL(1000),MAS(5)
0004 DIMENSION TIM(1000),TEM(1000),SIG(1000),FSIG(1000)
0005 DEFINE FILE 3 (20,2020,U,ILOC)
0006 1 CALL IDOR(1,'170410,-1,0)
0007 2 CONTINUE
0008 CALL TEK31
0009 IZ=IABS(SI)
0010 IF (IZ,LT,2000) GOTO 3
0012 IREC=TI
0013 IF (IREC,GT,20) GOTO 22
0015 WRITE(7,100) TI
0016 100 FORMAT(1H ,//,20X,13HPROTOKOLL NR:,X,I2)
0017 CALL TEK31
0018 IF (IABS(SI),LT,2000) GOTO 3
0020 N=TI
0021 DO 50 I=1,N
0022 CALL TEK31
0023 IF (IABS(SI),LT,2000) GOTO 3
0025 MAS(I)=TI
0026 50 CONTINUE
0027 WRITE(7,110) (MAS(I),I=1,N)
0028 110 FORMAT(1H ,//,10X,'ES WERDEN REGISTRIERT:',//,10X,
1 'MASSE',4(I2,5X,'MASSE'))
0029 CALL TEK31
0030 IF (IABS(SI),LT,2000) GO TO 3
0032 WRITE(7,120) TE,TI
0033 120 FORMAT(1H ,//,10X,'DIE EINLASSDOSIS BETRAEGT',I3,' * ZEHN HOCH '
1 ',MINUS',I2,' MBAR MIN.',//)
0034 GOTO 4
0035 3 WRITE(7,130)
0036 130 FORMAT(1H ,10X,'EINGABEPARAMETER FALSCH!! NEU STARTEN!')
0037 GOTO 1
0038 4 CONTINUE
0039 M=0
0040 5 CONTINUE
0041 CALL TEK31
0042 IF (IABS(SI),EQ,9999) GOTO 7
0044 M=M+1
0045 TIME(M)=TI
0046 TEMP(M)=TE
0047 SIGNAL(M)=SI
0048 IF (M,EQ,1000) GOTO 6

```

```

0050      GOTO 5
0051      6      WRITE(7,140)
0052      140    FORMAT(1H ,30X,'DER SPEICHER IST VOLL!!')
0053      7      CONTINUE
          C      BEGINN DER AUSWERTUNG. ZUERST SORTIEREN
0054      DO 21 I=1,N
0055      L=0
0056      8      CONTINUE
0057      L=L+1
0058      LL=I+N*(L-1)
0059      IF(LL.GT.M) GOTO 9
0061      TIM(L)=FLOAT(TIME(LL))
0062      SIG(L)=FLOAT(SIGNAL(LL))
0063      TEM(L)=FLOAT(TEMP(LL))
0064      GOTO 8
0065      9      CONTINUE
0066      L=L-1
          C      WENN I=1 BERECHNUNG DER AUFHEIZGESCHWINDIGKEIT
0067      IF(I.NE.1) GOTO 10
0069      KA=INT(FLOAT(L)/3.)
0070      KO=2*KA
0071      ALPHA=(CELS(TEM(KO))-CELS(TEM(KA)))*10./(TIM(KO)-TIM(KA))
          C      ALPHA IN KELVIN/SEKUNDE
0072      TO=CELS(TEM(1))
0073      TM=CELS(TEM(L))
0074      WRITE(7,150) ALPHA,TO,TM
0075      150    FORMAT(10X,'DIE AUFHEIZGESCHWINDIGKEIT BETRAEGT',F6.2,
          1      ' KELVIN/SEKUNDE',5X,'STARTWERT IST',F6.1,' CELSIUS',
          1      5X,'ENDWERT ',F6.1,' CELSIUS',//)
0076      10    CONTINUE
          C      GLAETTUNGSPROZEDUR
0077      OM=FLOAT(L)/30.
0078      DO 11 KA=1,4
0079      CALL FILTKA(1,OM,SIG,FSIG,L)
0080      DO 11 KAA=1,L
0081      SIG(KAA)=FSIG(KAA)
0082      11    CONTINUE
          C      MINIMUMSUCHE
0083      SMIN=SIG(1)
0084      DO 12 KA=2,L
0085      IF(SIG(KA).LT.SMIN) SMIN=SIG(KA)
0087      12    CONTINUE
          C      UNTERGRUND ABZIEHEN
0088      SMIN=SMIN/100.
0089      DO 13 KA=1,L
0090      SIG(KA)=SIG(KA)/100.-SMIN
0091      13    CONTINUE
0092      DI=0.
0093      DO 131 KA=1,L
0094      DI=DI+SIG(KA)
0095      131    CONTINUE
0096      DI=(DI-0.5*(SIG(1)+SIG(L)))* (TIM(L)-TIM(1))*0.1/L
0097      WRITE(7,160) I,SMIN,DI
0098      160    FORMAT(1X,/,5X,I2,', MASSE: ',5X,'UNTERGRUND ',F7.2,' VOLT',/,
          1      5X,'GESAMTFLAECHE IN VOLT*SEKUNDE: ',F8.3,/)
          C      SCHLEIFE FUER ZWEI MAXIMA
0099      DO 21 ISW=1,2
          C      MAXIMUMSUCHE
0100      SMAX=SIG(1)
0101      DO 14 KA=2,L
0102      IF(SIG(KA).LE.SMAX) GOTO 14

```

```
0104      SMAX=SIG(KA)
0105      KS=KA
0106 14     CONTINUE
C BESTIMMUNG DER HALBWERTSBREITE
0107      KSO=KS
0108      KSU=KS
0109 15     CONTINUE
0110      KSU=KSU-1
0111      IF(KSU,LE,0) GOTO 17
0113      WW=SIG(KSU)
0114      SH=0.5*SMAX
0115      IF(WW,LE,SH) GOTO 16
0117      GOTO 15
0118 16     CONTINUE
0119      KSO=KSO+1
0120      IF(KSO,GT,L) GOTO 17
0122      WW=SIG(KSO)
0123      SH=0.5*SMAX
0124      IF(WW,LE,SH) GOTO 18
0126      GOTO 16
0127 17     CONTINUE
0128      WRITE(7,170)
0129 170    FORMAT(10X,'MAXIMUM LIEGT AM RAND. ES WIRD NICHT',
1         ' BERUECKSICHTIGT.')
```

```
0130      GOTO 21
0131 19     CONTINUE
C BERECHNUNG DES INTEGRALS
0132      DI=0.
0133      KSUI=2*KSU-KS
0134      KSOI=2*KSO-KS
0135      IF(KSUI,LT,1) KSUI=1
0137      IF(KSOI,GT,L) KSOI=L
0139      SIGU=SIG(KSUI)
0140      SIGO=SIG(KSOI)
0141      DO 19 KA=KSUI,KSOI
0142      DI=DI+SIG(KA)
0143      SIG(KA)=0.
0144 19     CONTINUE
0145      DI=(DI-0.5*SIGU-0.5*SIGO)/(KSOI-KSUI)
0146      DI=DI*0.1*(TIM(KSOI)-TIM(KSUI))
0147 20     CONTINUE
C UMRECHNUNG DER TEMPERATUR
0148      TMAX=CELS(TEM(KS))
0149      THALB=CELS(TEM(KSO))-CELS(TEM(KSU))
C AUSGABE
0150      WRITE(7,180) ISW,SMAX,TMAX,THALB,DI
0151 180    FORMAT(5X,I2,', MAXIMUM: MAX.WERT ',F6.2,' TMAX ',F6.1,
1         ' CELSIUS ',
1         ' HALBWERTSBREITE ',F6.1,' FLAECHE IN VOLT*SEC ',F8.3,/)
0152 21     CONTINUE
C SPEICHERN AUF PLATTE
0153      WRITE(3'REC)N,M,ALPHA,TM,TIME,SIGNAL
0154      GOTO 1
0155 22     CONTINUE
0156      STOP
0157      END
```

```
.TITLE TEK31
.GLOBAL TEK31,MULT
.MCALL ..V2..,REGDEF
INF=170412
ISTAT=170410
..V2..
.REGDEF
DISP: .BLKW 20
A: .BLKW 1
B: .BLKW 1
;BEGINN DER DATENAUFNAHME
C: .BLKW 1
D: .BLKW 1
ADR: .BLKW 1
TEK31: TST (R5)+ ;ZUWEISUNG DER VARIABLEN A,B,C
        MOV R5,ADR
        ; WARTEN AUF DAS FLAG VOM TEK31
START: MOV ISTAT,R3
        MOV #177577,R4
        BIC R4,R3
        TST R3
        BEQ START
        CLR ISTAT
;DAS FLAG SITZT, DIE UEBERNAHME DER 16 ZIFFERN BEGINNT
MOV #DISP,R1
MOV #-20,R0
LOOP: MOV INF,R3
        MOV R3,(R1)+
        INC R0
        BNE LOOP
;BEGINN DER ZAHLERKENNUNG
MOV #DISP,R1
MOV (R1)+,R2 ; ERSTE ZIFFER AUF R2
MOV #177776,R3
BIC R3,R2 ;R2=0 HEISST POSITIVER EXPONENT
MOV (R1)+,R3 ;ZWEITE ZIFFER AUF R3 (DEZ.PUNKT)
MOV (R1)+,R4 ;EINER DES EXPONENTEN AUF R4
MOV R2,A
MOV (R1)+,R2
JSR PC,MULT
ADD R2,R4
MOV A,R2
;ZEHNER DES EXPONENTEN
TST R2
BNE ERK
ERK: NEG R4 ; R4 ENTHAELT DEN EXP. MIT DEM RICHTIGEN VORZEICHEN
      ADD R3,R4
      ADD #4,R1
;BEGINN DER WERTZUWEISUNG
CLR A
CLR B
CLR C
CLR R3
MOV #-1,R0
SA: INC R0
     MOV R0,R5
     ADD #-12,R5
     TST R5
     BLT SAA
     CLR R2
     JMP SB
SAA: MOV (R1)+,R2
     CMP R4,R0
     BLE SB
     TST R2
```



```
BNE SB
TST R3
BEQ SA
SB:  INC R3
      CMP R3,#1
      BEQ SD
      CMP R3,#2
      BEQ SC
      CMP R3,#3
      BNE SDD
      JSR PC,MULT
SC:  JSR PC,MULT
SD:  ADD R2, A
      JMP SA
SDD:  CMP R3, #4
      BEQ SF
      CMP R3,#5
      BEQ SE
      CMP R3,#6
      BNE SFF
      JSR PC,MULT
SE:  JSR PC,MULT
SF:  ADD R2, B
      JMP SA
SFF:  CMP R3,#7
      BEQ SI
      CMP R3,#10
      BEQ SH
      CMP R3,#11
      BEQ SG
      JSR PC,MULT
SG:  JSR PC,MULT
SH:  JSR PC,MULT
SI:  ADD R2, C
      CMP R3,#12
      BNE SA ;JETZT NOCH DAS RICHTIGE VORZEICHEN FUER C
      MOV IISP,R2
      BIC #177773,R2
      TST R2
      BEQ SIGN
      NEG C
SIGN: MOV ADR,R4
      MOV A,(R4)+
      MOV B,(R4)+
      MOV C,(R4)
      RTS PC
;
;
MULT: MOV R5,D
      ASL R2
      MOV R2,R5
      ASL R2
      ASL R2
      ADD R5,R2
      MOV D,R5
      RTS PC
      .END TEK31
```

*

C***** MIT DIESEM PROGRAMM KOENNEN DIE MESSKURVEN,
C***** DIE MIT DESOKA AUFGENOMMEN WURDEN UND AUF FTN3.DAT
C***** GESPEICHERT SIND AUF EINEM XY-SCHREIBER GEPLOTTET
C***** WERDEN.

```
0001      INTEGER TI,TE,SI,TIME,TEMP,SIGNAL
0002      DIMENSION TIME(1000),FSIG(1000),SIGNAL(1000),MAS(5)
0003      DIMENSION TIM(1000),SIG(1000),TEN(1000)
0004      DEFINE FILE 3 (20,2020,U,ILOC)
0005      REWIND 3
0006  1      CONTINUE
0007      WRITE(7,100)
0008  100    FORMAT(5X,'RECORDNUMMERT')
0009      READ(7,110) IREC
0010  110    FORMAT(I2)
0011      READ(3,IREC)N,M,ALPHA,TM,TIME,SIGNAL
0012  7      CONTINUE
0013      DO 12 IM=1,N
0014      WRITE(7,115) IM
0015  115    FORMAT(5X,'PLOTTEN VON MASSE ',I2,' ? JA=1 ')
0016      READ(7,110) IYES
0017      IF(IYES.NE.1) GOTO 12
0019      WRITE(7,120) IM
0020  120    FORMAT(5X,'SKALENFAKTOR MASSE',I2,'?')
0021      READ(7,110) ISK
0022      L=0
0023  8      CONTINUE
0024      L=L+1
0025      LL=IM+N*(L-1)
0026      IF(LL.GT.M) GOTO 9
0028      TIM(L)=FLOAT(TIME(LL))
0029      SIG(L)=FLOAT(SIGNAL(LL))*ISK)
0030      IF(SIG(L).LT.0) SIG(L)=0
0032      GOTO 8
0033  9      CONTINUE
0034      L=L-1
0035      WRITE(7,130)
0036  130    FORMAT(5X,'FILTERN? JA=1, NEIN=0')
0037      READ(7,110) IYES
0038      IF(IYES.NE.1) GOTO 13
0040      WRITE(7,140)
0041  140    FORMAT(5X,'TIEFPASS=1,HOCHPASS=2')
0042      READ(7,110) IA
0043      WRITE(7,150)
0044  150    FORMAT(5X,'NORMIERTE GRENZFREQUENZ ?')
0045      READ(7,110) IOM
0046      OM=FLOAT(IOM)
0047      WRITE(7,160)
0048  160    FORMAT(5X,'WIEVIELE FILTERUNGEN ?')
0049      READ(7,110) IMAL
0050      DO 14 IMA=1,IMAL
0051      CALL FILTKA(IA,OM,SIG,FSIG,L)
0052      DO 14 JJ=1,L
0053      SIG(JJ)=FSIG(JJ)
0054  14      CONTINUE
```

```
0055 13 CONTINUE
      C MINIMUMSUCHE
0056     SMIN=SIG(1)
0057     DO 15 K=2,L
0058     IF(SIG(K).LT.SMIN) SMIN=SIG(K)
0060 15 CONTINUE
      C UNTERGRUND ABZIEHEN
0061     DO 16 K=1,L
0062     SIG(K)=SIG(K)-SMIN
0063 16 CONTINUE
      C BEGINN DER AUSGABE
0064     CALL PLOTKA(1,1,1)
0065     CALL PLOTKA(1,1,2)
0066     D=TIM(L)-TIM(1)
0067     DO 10 I=1,L-1
0068     DD=TIM(I)-TIM(I+1)
0069     IF(DD.NE.0.) GOTO 20
0071     DD=-0.5
0072     X2=TIM(I)+0.5
0073     GOTO 21
0074 20 CONTINUE
0075     X2=TIM(I+1)
0076 21 CONTINUE
0077     A=(SIG(I)-SIG(I+1))/DD
0078     B=(TIM(I)*SIG(I+1)-SIG(I)*X2)/DD
0079     DO 10 J=0,20
0080     XX=TIM(I)-DD*FLOAT(J)/20.
0081     YY=A*XX+B
0082     IX=IFIX(4096.*XX/D)
0083     IY=IFIX(3.*YY)
0084     IF(IX.GE.4096) GOTO 10
0086     CALL PLOTKA(IX,IY,4)
0087 10 CONTINUE
0088     CALL PLOTKA(1,1,3)
0089     CALL PLOTKA(1,1,1)
0090 12 CONTINUE
0091     GOTO 1
0092     STOP
0093     END
```

```
C *****
0001 SUBROUTINE PLOTKA(IX,IY,N)
C PLOTKA ZEICHNET DAS WERTEPAAR IX,IY AUF DEM X-Y-SCHREIBER
C 0<IX,IY<4096, N SIND OPTIONEN: 1 RESET DA,2 PEN DOWN
C 3 PEN UP,4 PLOT
0002 IF(N,NE.1) GOTO 1
0004 ICMF=0
0005 CALL SETR(5,0,100.,ICMF)
0006 CALL LWAIT(ICMF,0)
0007 IN=0
0008 IN=IDOR(1,"170420",-1,)
0009 IN=IDOR(1,"170422",-1,)
C WARTEZEIT 1 SEKUNDE
0010 ICMF=0
0011 CALL SETR(5,0,100.,ICMF)
0012 CALL LWAIT(ICMF,0)
0013 GOTO 4
0014 1 IF(N,NE.2) GOTO 2
C PEN DOWN
0016 ICMF=0
0017 CALL SETR(5,0,25.,ICMF)
0018 CALL LWAIT(ICMF,0)
0019 CALL IDOR(1,"170414","002000","002000")
0020 ICMF=0
0021 CALL SETR(5,0,25.,ICMF)
0022 CALL LWAIT(ICMF,0)
0023 GOTO 4
0024 2 IF(N,NE.3) GOTO 3
C PEN UP
0026 CALL IDOR(1,"170414","002000","000000")
0027 ICMF=0
0028 CALL SETR(5,0,25.,ICMF)
0029 CALL LWAIT(ICMF,0)
0030 GOTO 4
C PLOT
0031 3 CONTINUE
0032 IX=IDOR(1,"170420",-1,IX)
0033 IY=IDOR(1,"170422",-1,IY)
0034 4 CONTINUE
0035 RETURN
0036 END
```

```
0001      SUBROUTINE FILTKA(IA,OM,X,Y,N)
C***** FILTKA IST EIN DIGITALES FILTER. IA=1 BEDEUTET TIEFPASS
C***** IA=2 BEDEUTET HOCHPASS, DAS FILTER IST ZWEITER ORDNUNG, DIE
C***** CHARAKTERISTIK WIRD MIT DEN PARAMETERN D0 - C2 GESTEUERT.
C***** OM IST DIE NORMIERTE GRENZFREQUENZ FA/FO, WOBEI FA DIE
C***** ABTASTFREQUENZ UND FO DIE GRENZFREQUENZ DES FILTERS SIND,
C***** X = FELD DER DIGITALEN KURVE, Y = FELD DER GEFILTERTEN KURVE.
C***** N = ZAHL DER FELDELEMENTE.
C*****
0002      DIMENSION X(1000),Y(1000),Z(1000)
0003      IF(IA.EQ.2) GOTO 2
0005      D0=1.
0006      D1=0.
0007      D2=0.
0008      C0=1.
0009      C1=1.3617
0010      C2=0.6180
0011      GOTO 3
0012  2     CONTINUE
0013      D0=0.
0014      D1=0.
0015      D2=1.
0016      C0=0.1680
0017      C1=1.3617
0018      C2=1.
0019  3     CONTINUE
0020      ZL=ATAN(3.14159265/OM)
0021      ZL=1./ZL
0022      ZN=C0+C1*ZL+C2*ZL*ZL
0023      A0=(D0-D1*ZL+D2*ZL*ZL)/ZN
0024      A1=(C0-C1*ZL+C2*ZL*ZL)/ZN
0025      A2=2.*(D0-D2*ZL*ZL)/ZN
0026      A3=2.*(C0-C2*ZL*ZL)/ZN
0027      A4=(D0+D1*ZL+D2*ZL*ZL)/ZN
0028  4     CONTINUE
C***** BEGINN DES ALGORITHMUS
0029      Y(1)=X(1)
0030      Y(2)=Y(1)
0031      DO 5 K=3,N
0032      Y(K)=A0*X(K-2)-A1*Y(K-2)+A2*X(K-1)
0033      Y(K)=Y(K)-A3*Y(K-1)+A4*X(K)
0034  5     CONTINUE
C***** ZEITUMKEHR
0035      Z(N)=X(N)
0036      Z(N-1)=Z(N)
0037      DO 6 K=N-2,1,-1
0038      Z(K)=A0*X(K+2)-A1*Z(K+2)+A2*X(K+1)
0039      Z(K)=Z(K)-A3*Z(K+1)+A4*X(K)
0040  6     CONTINUE
C***** MITTELUNG
0041      DO 7 K=1,N
0042      Y(K)=0.5*(Y(K)+Z(K))
0043  7     CONTINUE
0044      RETURN
```

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Henzler für die Möglichkeit der Durchführung der Arbeit sowie für die zahlreichen Ratschläge und Diskussionen, die mir eine große Hilfe waren.

Den Mitgliedern des Instituts B für Experimentalphysik gilt mein Dank für Anregungen und Unterstützung, Insbesondere Herrn Dipl. Phys. G. Schulze, der maßgeblich am Meßaufbau beteiligt war, sowie Herrn Dipl. Phys. F.W. Wulfert der die Vakuumapparatur konstruierte.

Für die Lösung der technischen Probleme danke ich den Mitarbeitern der Werkstätten.

Die Siliziumeinstante wurden freundlicherweise von der Firma Wacker Chemitronik, Burghausen zur Verfügung gestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Unterstützung der Arbeit.

Lebenslauf

Peter Klimesch

geboren am : 11. Januar 1950 in Karlsruhe

Schulbesuch: 1956 - 1960 Volksschule in Karlsruhe
1960 - 1968 Neusprachliches Gymnasium
in Karlsruhe. Abitur im Juni 1968

Im Wintersemester 1968/69 ein Semester
Elektrotechnik an der T.H. Karlsruhe

Wehrdienst : April 1969 bis April 1971 als Zeitsoldat

Studium : Ab Oktober 1971 Studium der Physik an
der Universität Hannover.
Diplomarbeit in theoretischer Physik.
Diplomhauptprüfung am 14. Dezember 1976.

Tätigkeit : Vom 1.1.1977 bis 28.2. 1977 Hilfskraft im
Institut für theoretische Physik der
Universität Hannover. Ab 1.3.1977 wissen-
schaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Henzler
(DFG). Seit 1.7.1978 wissenschaftlicher
Assistent an der Universität Hannover.

