

**UNTERSUCHUNG VON ADSORPTIONS- UND
DESORPTIONSPROZESSEN MIT DER
ELEKTRONENENERGIEVERLUSTSPEKTROSKOPIE**

Vom Fachbereich Physik der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Phys. Heinrich Lammering
geboren am 23. 8. 1954 in Meppen

1985

Referent : Prof. Dr. M.Henzler
Korreferent : Prof. Dr. J.Heidberg
Tag der Promotion : 19. Nov. 1985

Zusammenfassung

Lammering, Heinrich

Untersuchung von Adsorptions- und Desorptionsprozessen mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie

Mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wurden die Adsorptions- und Desorptionskinetik von Wasserstoff auf Silizium(111)-7x7- und -(100)-Oberflächen sowie Kohlenmonoxid auf Ni(111)-Flächen untersucht.

Bei der Wasserstoffadsorption auf Si-Oberflächen treten nur SiH- und SiH₂-Konfigurationen auf. Die Adsorptionsplätze für die SiH₂-Konfigurationen werden dabei nicht durch Korrosion der Si-Oberflächen erzeugt. Für die Kinetik der SiH- und SiH₂-Zustände wurden ein Adsorptions- und Desorptionsmodell entwickelt und diese durch Ratengleichungen beschrieben, wobei Adatom- und Inselmodelle für die 7x7-Oberflächenstruktur zugrunde gelegt wurden. Aus dem Vergleich mit experimentellen Daten der EELS und unter Berücksichtigung von Ergebnissen der thermischen Desorptionsspektroskopie wurden Sättigungsbedeckungen beider Zustände für die (111)-7x7- und (100)-2x1-Flächen berechnet.

Die Unterschiede der EEL-Spektren einer durch Spalten und einer durch Polieren erzeugten 7x7-Oberfläche wurden mit einer präparationsbedingten Siliziumkarbidbildung in der Raumladungszone polierter Oberflächen erklärt. Daraus folgte, daß die 7x7-Oberfläche nicht wie bisher angenommen metallischen Charakter aufweist, sondern daß diese Effekte allein durch Änderungen der Bandverbiegung hervorgerufen werden.

Mit einer neuen Meßanordnung, bestehend aus einem hier entwickelten Düsenstrahlensystem in Kombination mit EELS, lassen sich isothermische Adsorptions- und Desorptionsabläufe an einer Oberfläche zustandsspezifisch untersuchen. Die Messungen wurden mit einem gepulsten CO-Strahl an Ni(111)-Flächen durchgeführt und ergaben folgende, die Adsorption charakterisierende Größen: Eine konstante Desorptionsenergie von 25,9 kcal/mol für Bedeckungen bis nahe der Sättigung, sowie ein präexponentieller Faktor von $3.2 \cdot 10^{12}/\text{sec}$. Der Anfangskoeffizient ist 1 für Kristalltemperaturen von 0°C - 200°C. Mit diesen Ergebnissen konnten die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Meßanordnung demonstriert werden.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Grundlagen der Elektronenenergieverlustspektroskopie	4
III.	Untersuchung von wasserstoffbedeckten Siliziumoberflächen	11
	1. Experimentelles	11
	2. Meßergebnisse und Diskussion	14
	2.1 Zur Korrosion von Silizium(111)-Oberflächen durch Wasserstoffadsorption	14
	2.2 Adsorptionsmodell und -kinetik für Silizium(111)- und -(100)-Oberflächen	23
IV.	Präparationsbedingte Unterschiede der elektronischen Struktur reiner Si(111)-Oberflächen	33
V.	Untersuchung von kohlenmonoxidbedeckten Nickel(111)-Oberflächen	43
	1. Theoretische Grundlagen	45
	1.1 Desorption	46
	1.2 Adsorption	47
	2. Experimenteller Aufbau	49
	2.1 Konstruktion des Düsenstrahls	49
	2.2 Kristallhalter und Probenpräparation	55
	2.3 Meßablauf und Meßdatenverarbeitung	56
	3. Meßergebnisse	59

4. Auswertung	67
4.1 Desorptionsprozeß	67
4.2 Adsorptionsprozeß	70
5. Diskussion	72
VI. Schluß	75
Nomenklatur	77
Literaturverzeichnis	78



I. Einleitung

Adsorptions- und Desorptionsprozesse an Festkörperoberflächen werden bereits seit Jahrzehnten intensiv untersucht. Für metallische Oberflächen sind sie von Interesse, da sie eine wesentliche Rolle bei katalytischen Prozessen spielen, während sie bei Halbleiteroberflächen, deren katalytische Eigenschaften gering sind, als eine Untersuchungsmöglichkeit der Oberflächenstruktur gut geeignet sind.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich zunächst mit der Untersuchung von Adsorptions- und Desorptionsmechanismen von Wasserstoff - einem "einfachen" Gas - an Silizium (100)- und -(111)-Oberflächen, wobei gleichzeitig Information über die Strukturen insbesondere der (111)-7x7-Fläche gewonnen werden konnte. Diese Struktur ist noch nicht restlos verstanden und wird in einer Vielzahl von Modellen gedeutet, die von Fehlstellen (1), Adatomen (2,3), Insel- (4,5), Ring- (6) oder wellenartigen Strukturen (7) auf der Oberfläche ausgehen.

Mit der hier angewandten Meßmethode der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wird die Nahordnung von Adsorbatstrukturen an der Oberfläche untersucht und teilweise neu interpretiert. Aus dem Intensitätsverhalten der Schwingungsverluste wird - unter Berücksichtigung früherer Ergebnisse (8) und Daten aus der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) (9) - eine Adsorptions- und Desorptionskinetik abgeleitet.

Daran schließt sich eine Untersuchung verschieden präparierter 7x7-Flächen, nämlich polierter und durch Spalten erzeugter Flächen, an. Die Ergebnisse der Kapitel III und IV wurden bereits veröffentlicht (10,11).

Nachdem im ersten Teil dieser Arbeit die Adsorptions- und Desorptionskinetik von Wasserstoff auf Silizium eher indirekt bestimmt werden, da die Messungen erst nach der Adsorption des Gases erfolgen, wird im zweiten Teil eine Erweite-

rung des EEL-Spektrometers mit einem Molekularstrahlssystem beschrieben, das es ermöglicht, die Adsorbatzustände an der Oberfläche zusätzlich zeitabhängig und unter dynamischem Gleichgewicht, d.h. mit konstantem Gaspartialdruck an der Oberfläche, zu untersuchen.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, katalytische Reaktionsabläufe an einer Oberfläche direkt zu beobachten:

- Mit einem für das EEL-Spektrometer verträglichen Kristallhalter lassen sich während der Messung Probenemperaturen in einem großen Temperaturbereich einstellen.

- In einem hier neu entwickelten Düsenstrahlssystem wird ein räumlich scharf begrenzter Gasstrahl erzeugt, mit dem der Probe kontinuierlich oder im Pulsbetrieb eine Adsorbatarate angeboten wird, die auf der Probenoberfläche einem etwa achthundertmal höheren Gasdruck entspricht als dem im Rezipienten.

- Mit dem EEL-Spektrometer läßt sich dann das adsorbierte Gas zustandsspezifisch für verschiedene Gasraten- und Temperaturbereiche analysieren, Precursorzustände direkt nachweisen und in zeitaufgelöster Spektroskopie die Kinetik der einzelnen Adsorptionszustände und Reaktionsschritte bestimmen.

Am Beispiel isothermischer Adsorption und Desorption von Kohlenmonoxid auf Nickel-(111)-Oberflächen werden die Anwendungsmöglichkeiten dieser Meßmethode demonstriert.

Um Chemisorptionsprozesse zu untersuchen und mit theoretischen Modellen zu vergleichen, wurde das System "CO auf Nickel" bereits häufig untersucht, da CO als zweiatomiges Molekül und Nickel - wie andere Übergangsmetalle auch - wegen seines schmalen d-Bandes Berechnungen zur Adsorbat-Substratwechselwirkung relativ leicht zugänglich sind (20). Untersuchungen mit Infrarotspektroskopie (IRS) (12,13), Beugung langsamer Elektronen (LEED) zusammen mit Austrittsarbeitsmessungen und TDS (14-17) sowie EEL-Spektroskopie (18,19) lieferten Informationen über die Adsorptions-

plätze des CO-Moleküls, über Dipol-Dipolwechselwirkungen benachbarter Moleküle und über Änderungen in der chemischen Bindung des Moleküls zum Metall.

In dieser Arbeit werden nun mit Hilfe von Ratengleichungen für die Zahl der adsorbierten Gasteilchen charakteristische Parameter eines Chemisorptionsprozesses, wie Haft- und Desorptionswahrscheinlichkeit, Bindungsenergie und präexponentieller Faktor, gemessen.

II. Grundlagen der Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die EEL-Spektroskopie stellt die Hauptmeßmethode dieser Arbeit dar und soll daher in ihren Grundzügen kurz beschrieben werden. Ausführlichere Darstellungen finden sich bei Froitzheim (21) sowie Ibach und Mills (22).

Monochromatisierte Elektronen niedriger Energie fallen auf eine Oberfläche und unterliegen Streuprozessen, bei denen sich die Dipol- und die Impactstreuung ("Stoßstreuung") als Grenzfälle unterscheiden lassen.

Die Streugeometrie der Dipolstreuung läßt sich anhand von Bild 1 skizzieren:

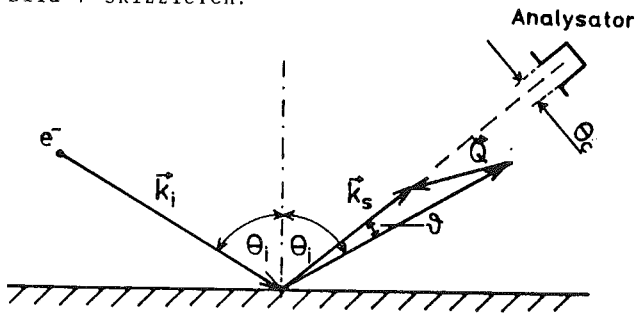


Bild 1: Streugeometrie für den Dipolstreumechanismus.

Der größte Teil der rückgestreuten Elektronen wird elastisch reflektiert, ein kleinerer Teil erleidet einen Energieverlust $\hbar\omega$, verbunden mit einer Impulsänderung \vec{Q} , parallel zur Oberfläche. Die Elektronen gelangen in Spiegelreflexrichtung unter einem Öffnungswinkel θ_c in den Analysator. Es gelten Energieerhaltung und die Impulserhaltung parallel zur Oberfläche:

$$E_s = E_i - \hbar\omega$$

$$\vec{k}_{s\parallel} = \vec{k}_{i\parallel} - \vec{Q}_i + \vec{G}$$

$E_{i,s}; \vec{k}_{i,s\parallel}$: Anfangs- bzw. Endzustände von Energie und Impuls parallel zur Oberfläche

\vec{G} : reziproker Gittervektor der Oberfläche

Für die senkrechten Impulskomponenten läßt sich wegen der abgeschnittenen Symmetrie durch die Oberfläche keine derartige Erhaltungsgleichung angeben.

Beim Dipolstreumechanismus streuen die einfallenden Elektronen inelastisch an langreichweitigen oszillierenden Dipolfeldern, die von oszillierenden Ladungsdichtefluktuationen erzeugt werden und eine Distanz Q_{\parallel}^{-1} weit in das Vakuum hineinreichen. Aufgrund der Langreichweitigkeit werden die Elektronen überwiegend um kleine Winkel gestreut, d.h. hier in einen Kegel um den Spiegelreflex herum mit einem halben Öffnungswinkel von $\hbar\omega / 2E_i$ (z.B. 10^{-2} bei $\hbar\omega = 100$ meV und $E_i = 5$ eV). Dieser Wert, gefaltet mit der Divergenz des Spektrometers bedeutet, daß praktisch alle über den Dipolmechanismus gestreuten Elektronen vom hier verwendeten Analysator ($\theta_c = 3^\circ$) erfaßt werden.

Dagegen beruht die Impactstreuung auf kurzreichweitiger Wechselwirkung höherer Ordnung und erfolgt in den gesamten Raumwinkelbereich hinein. Um den Streuquerschnitt der Elektronen zu berechnen, ist eine detaillierte Beschreibung der Elektron-Atomwechselwirkung erforderlich, während bei der Dipolstreuung die Kenntnis des Dipolmoments ausreicht (s.u.).

Die unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten der beiden Streumechanismen lassen sich für eine Auswahlregel ausnutzen, um die Richtung von Dipolmomenten der Streuer auf der Oberfläche zu bestimmen: Bei Dipolstreuung werden Schwingungen mit Dipolmomenten senkrecht zur Oberfläche detektiert, während bei Impactstreuung Aussagen über die Schwingungen mit Dipolmomenten parallel zur Oberfläche gemacht werden können.

Dreht man den Analysator in der Streuebene aus der Spiegelreflexrichtung heraus (sogenannte off-specular-Messungen), so läßt sich ein Verlust aufgrund seines Intensitätsverhaltens in Abhängigkeit vom Streuwinkel dem entsprechenden Mechanismus zuordnen.

Eine vollständige Berechnung des Streuquerschnitts unter Berücksichtigung beider Streumechanismen ist kaum möglich, wohl aber für den wichtigen Fall der Dipolstreuung allein. Im folgenden wird eine halbklassische Berechnung der Streuintensitäten skizziert, die sich an den früheren Arbeiten von Evans und Mills (23) über die Streuung von Elektronen an Oberflächenphononen orientiert.

Der Streuquerschnitt eines Elektrons an einem schwingenden Molekül mit dem Impulsübertrag $\hbar\vec{Q}$ ist in erster Bornscher Näherung durch das Betragsquadrat der Fourierkomponente $V(\vec{Q})$ bestimmt, die sich aus dem Potential $V(x)$ der Teilchen ergibt. Für kleine Impulsüberträge $Qd \ll 1$ (d : Abmessung des Moleküls), ist näherungsweise

$$V(\vec{Q}) = \vec{Q}\vec{P}/Q^2 ,$$

und damit der Streuquerschnitt allein abhängig vom oszillierenden Anteil p des elektrischen Dipolmoments, das mit ω_0 schwingen möge, und nicht von mikroskopischen Größen der Elektron-Molekülwechselwirkung. Mit diesem Ansatz werden nicht nur Schwingungen von Molekülen beschrieben, sondern auch andere Ladungsdichtefluktuationen, hervorgerufen durch z.B. Interbandübergänge oder Plasmonen.

Die weitere Berechnung des Streuquerschnitts pro Raumwinkel $d\Omega$ und Energiebereich $d\hbar\omega$ führt über die Lösung der Schrödingergleichung für das System, bestehend aus dem Elektron und der Ladungsdichtefluktuation an der Oberfläche, und ergibt schließlich:

$$\frac{d^2S}{d\Omega d\hbar\omega} = \frac{m^2 e^2}{2\pi \cos\theta_i} \left(\frac{k_S}{k_i}\right) \frac{1}{Q_{\parallel}^2} P(\vec{Q}, \omega) \cdot$$

$$\left[\frac{1}{Q_{\parallel} + ik_{s,z} + ik_{i,z}} + \frac{R_S}{Q_{\parallel} + ik_{i,z} - ik_{s,z}} + \frac{R_i}{Q_{\parallel} + ik_{s,z} - ik_{i,z}} + \frac{R_i R_S}{Q_{\parallel} - ik_{s,z} - ik_{i,z}} \right] \quad (I)$$

- m, e : Ruhemasse, Ladung der Elektronen
 θ_i : Einfallswinkel
 $k_{i,z}; k_{s,z}$: Senkrechte Komponente des Wellenvektors ein- bzw. ausfallender Elektronen
 $k_i; k_s$: Beträge der Wellenvektoren ein- bzw. ausfallender Elektronen
 $R_i; R_S$: Wahrscheinlichkeitsamplituden (komplex) für die Reflexion direkt einfallender bzw. bereits gestreuter Elektronen

$P(\vec{Q}, \omega)$ beschreibt den Einfluß der Ladungsdichtefluktuationen auf die Elektronenbahn vor und nach der Streuung. Es läßt sich umrechnen auf die klassische Verlustfunktion $\text{Im} \frac{-1}{\epsilon + 1}$ mit der frequenz- und wellenvektorabhängigen Dielektrizitätskonstanten ϵ der dipol-aktiven Oberflächenschicht und stellt somit die Verknüpfung der klassischen dielektrischen Theorie mit der quantenmechanischen Behandlung der Streuprozesse her.

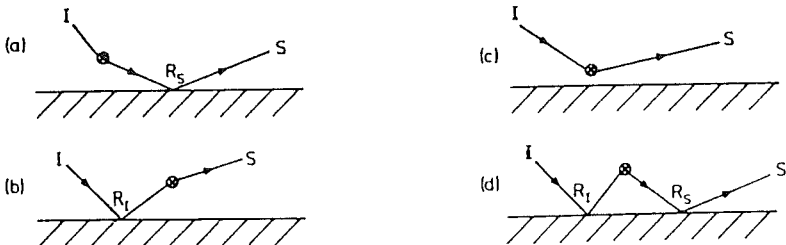


Bild 2: Schematische Darstellung der vier Terme aus Gleichung I. a) zweiter Term, b) dritter Term c) erster Term, d) vierter Term.

Die vier Terme der eckigen Klammern sind in Bild 2 veranschaulicht und stellen die Matrixelemente der möglichen Streuprozesse dar, nämlich verschiedene Abfolgen von der Streuung selbst durch das Dipolfeld und der Reflexion am Kristall (Braggreflexion). Die beiden mittleren Terme tragen am meisten zur Streuung bei, da

$k_{i,z} - k_{s,z} \ll k_{i,z}, k_{s,z}$ und mit der Bornschen Näherung bereits $k_{i,z}, k_{s,z} \ll Q_{\parallel}$ vorausgesetzt ist. Außerdem darf $R_i \approx R_s$ angenommen werden.

Dann ergibt sich

$$\frac{d^2s}{d\Omega d\hbar\omega} = \frac{|R_i|^2}{\pi \hbar a_0 k_i^2 E_i \cos\theta_i} \frac{(1 - \mathcal{J}_E)^{1/2}}{(\mathcal{J}^2 + \mathcal{J}_E^2)^2} \cdot P(\vec{Q}_{\parallel}, \omega)$$

mit

a_0 : Bohrscher Radius ,

\mathcal{J}_E : $\hbar\omega / 2E_i$,

\mathcal{J} : Winkel zwischen Spiegelreflex und der aktuellen Elektronenbahn .

Der Streuquerschnitt ist also - wie oben bereits erwähnt - in Spiegelreflexrichtung maximal und proportional zu $|R_i|^2$, d.h. die Intensität eines Energieverlustes aus Dipolstreuung ist proportional zur Intensität der elastisch reflektierten Elektronen.

Diese Gleichung für den Streuquerschnitt läßt sich trennen in einen Term, der die Streuung an elektrischen Feldern über der Oberfläche, verursacht durch Volumenanstörungen, beschreibt (z.B. Phononen), und einen Term für Anstörungen in einer dünnen Oberflächenschicht (z.B. Adsorbatschicht). Für eine Adsorbatschicht erhält man nach Integration des Streuquerschnitts die relative Intensität

$$\frac{I_{inel}}{I_{el}} = \frac{1}{|R_1|^2} S = \frac{2\pi\hbar}{a_0 E_i \cos\theta_i} (1 - \nu_E)^{1/2} \frac{e^{*2} n_s}{M \omega_s \epsilon_\infty^2} F_S \left(\frac{\nu_C}{\nu_E} \right)$$

n_s : Teilchenkonzentration

e^*, M : effektive Ionenladung, reduzierte Masse des Adsorbateilchens

ϵ_∞ : Dielektrizitätskonstante der Adsicht für $\omega \rightarrow \infty$

F_S : Funktion von Einfallswinkel und Streuwinkel der über den Akzeptanzwinkel des Analysators integrierten Streuintensität

Sie ist proportional zur Anzahl der Adsorbateilchen auf der Oberfläche. Wenn bei der Chemisorption eines Moleküls Ladungsaustausch mit dem Substrat erfolgt oder bei höheren Bedeckungen zusätzlich Dipolwechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen auftreten (CO auf Übergangsmetallen), so ändern sich e^* , ω_s und ϵ_∞ mit n_s und die Proportionalität von I_{inel} zu n_s ist nicht mehr gewährleistet.

Für die EELS-Messungen wurde ein Spektrometer der Firma Leybold-Heraeus (Bild 3) mit je zwei 127°-Zylinderdeflektoren im Monochromator- und Analysatorenteil verwendet. Die Monochromatordeflektoren wurden hier potentialmäßig entkoppelt, um den Vormonochromator mit einer höheren Passenergie betreiben zu können und damit den Elektronenstrom in den Hauptmonochromator, der die eigentliche Monochromatisierung besorgt, zu verstärken. Bei der Energieanalyse des reflektierten Elektronenstrahls wird die Energieauflösung ΔE konstant gehalten und das Potential der Analysatorschlitze kontinuierlich erhöht.

Die beste Energieauflösung des Spektrometers beträgt 3,5 meV mit einem Detektorstrom von $4 \cdot 10^{-12}$ A. Für die Messungen wurde meistens eine Auflösung von 6 - 9 meV gewählt, um höhere Intensitäten zu erzielen. Die Primärenergie betrug 5 eV, der Einfallswinkel war rund 60°.

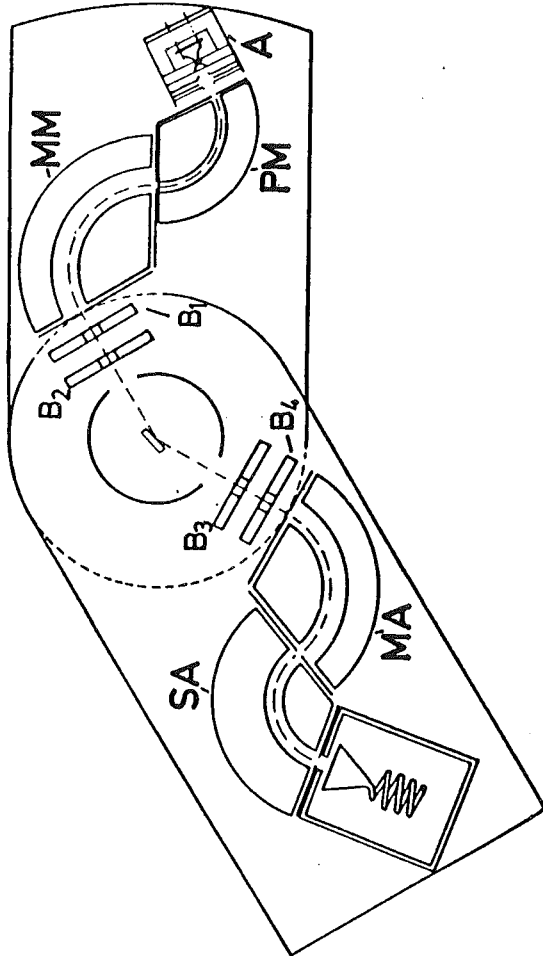


Bild 3: Schematischer Aufbau des EEL-Spektrometers.

III. Untersuchung von wasserstoffbedeckten Siliziumoberflächen

Die Wasserstoffadsorption auf Siliziumoberflächen interessiert zum einen, um den Adsorptionsmechanismus selbst besser zu verstehen; und zum anderen können als Nebenergebnis, wie in der vorliegenden Arbeit, Aussagen über Oberflächenstrukturen gemacht werden. Dabei wird aus der Absättigung von dangling bonds durch Wasserstoffatome auf die Strukturverhältnisse an der reinen Oberfläche geschlossen. Die Si(111)-Oberfläche bietet hierfür besonders ergiebige Untersuchungsmöglichkeiten, da sie je nach Präparation verschiedene Überstrukturen liefert, die noch nicht eindeutig beschrieben werden können. Eine frisch gespaltener Kristall besitzt eine 2×1 -Struktur, die durch Tempern des Kristalls bis 400°C irreversibel in die stabile Konfiguration der 7×7 -Struktur übergeht. Polierte und im Ultrahochvakuum gereinigte (111)-Kristalloberflächen weisen ebenfalls eine 7×7 -Überstruktur auf.

1. Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen durchgeführt.

Die Siliziumproben wurden aus einem p-dotierten Einkristall mit einem spezifischen Widerstand von $3600 \Omega\text{cm}$ herausgeschnitten und mit Hilfe von Laueaufnahmen orientiert. Die Kristalle mit (111)-Oberflächen waren auf der einen Seite mechanisch bis 1μ poliert und mit Nuten für eine Spaltung im UHV versehen, so daß an ein und derselben Probe unter gleichen Meßbedingungen polierte Flächen und Spaltflächen untersucht werden konnten. Die Kristalle mit (100)-Oberflä-

chen wurden einseitig ebenfalls bis 1μ poliert. In allen Kristallen befand sich ein ca. 3 mm tiefes Loch, um ein W-W/Rh-Thermoelement aufzunehmen.

Als Kristallhalter diente eine Schlaufe aus Molybdändraht, die bei Stromdurchgang den Kristall auf 700°C erwärmte. Höhere Temperaturen wurden mittels Elektronenbeschusses erreicht. Um die polierten Flächen im UHV für die Messungen zu präparieren, erwies es sich als notwendig, die Kristalle möglichst kurzfristig für eine Zeit von ca. 1 - 2 min bis nahe an den Schmelzpunkt aufzuheizen. Auf diese Weise ließen sich Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff entfernen. Eine Kontamination des nicht zu desorbierenden Nickels wurde vermieden, indem der Kristall vor dem Einbau in den Halter mit Salpetersäure (30%) oxidiert wurde. Das Nickel, das möglicherweise während des Ausheizens als Nickelcarbonyl über die Gasphase von den Edelmessingwänden des Rezipienten auf den Kristall gelangt (Mond-Prozeß (24)), durchdringt dann offensichtlich nicht die SiO_2 -Schicht, wird aber zusammen mit dieser desorbiert. War die polierte Fläche erst einmal mit Nickel verunreinigt, ließ es sich wegen der großen Löslichkeit der Nickelatome im Silizium bei erhöhter Temperatur auch auf geheizten Spaltflächen finden.

Die so präparierten Kristalle zeigten 7×7 - bzw. 2×1 -Überstrukturen in LEED-Aufnahmen und keinerlei Verunreinigungen mehr in ihren Augerspektren (Empfindlichkeit $1^{\circ}/_{00}$).

Während der Messungen mußte ein Druck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar und weniger aufrechterhalten werden, da jegliche Adsorption von Kohlenwasserstoffen, Wasser und Sauerstoff zu Änderungen der elektronischen Oberflächenstruktur hätte führen können, die für die Erklärung der zu untersuchenden Effekte von großer Bedeutung waren (s.u.). Deshalb wurden die Ionengetterpumpe und die Zuführungen des Gaseinlaßsystems während der Messung mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Beim Dosieren mit Wasserstoff wurde der Rezipient durch ein Plattenventil

von der Ionenpumpe fast vollständig abgeschlossen und zusätzlich bei höheren Einlaßdosen mit einer Turbomolekularpumpe gepumpt, um eine Anreicherung von Restgasen durch Wandaustausch zu vermeiden.

Atomarer Wasserstoff und Deuterium wurden bei Drucken bis zu 10^{-5} mbar adsorbiert, indem die zu untersuchende Fläche außerhalb der EEL-Spektrometerstreuammer vor eine 2100°C heiße Wolframwendel gestellt wurde. Die leichte Erwärmung durch Strahlung auf etwa 60°C trug nachweislich nicht zur Änderung des Adsorptionsverhaltens bei.

Die selektive Desorption einzelner Adsorptionszustände wurde mit dem Massenspektrometer kontrolliert.

Die Meßserie an (111)-Oberflächen begann nach Spalten des Kristalls zunächst an der 2×1 -Fläche und anschließend an der 7×7 -Spaltfläche, die durch Anlassen des Kristalls erzeugt wurde. Vor den folgenden EELS-Messungen an der polierten 7×7 -Oberfläche wird diese wieder durch Glühen des Kristalls bis 1400°C gereinigt, ebenso wie die 7×7 -Spaltfläche, falls weitere Messungen daran erforderlich waren.

Die in den folgenden Kapiteln genannten EELS-Frequenzen sind Mittelwerte von allen Spektren, die aus den Untersuchungen von ca. 20 Kristallen gewonnen wurden und um weniger als 1% voneinander abweichen.

2. Meßergebnisse und Diskussion

2.1 Zur Korrosion von Si(111)-Oberflächen durch Wasserstoffadsorption

Bild 4 zeigt im oberen Teil ein typisches Verlustspektrum einer mit Wasserstoff gesättigten (ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbarmin) polierten Si(111)-7x7-Oberfläche mit drei dominierenden Verlustpeaks bei 79 meV, 110 meV und 259 meV. Diese wurden bereits in früheren EELS- (25-27) und Infrarotmessungen (28) wie folgt identifiziert. Sie resultieren aus Anregungen von Streckenschwingungen (259 meV) und den dazugehörigen Biegeschwingungen (79 meV) der SiH-Konfigurationen sowie von Scherenschwingungen zweier Wasserstoffatome gegeneinander in einer SiH₂-Konfiguration (110 meV),

Das untere Spektrum ist das einer 7x7-Fläche, die zuerst mit Wasserstoff gesättigt und anschließend bis 380°C geheizt wurde. Da der 110 meV-Verlust völlig verschwunden ist und die relativen Intensitätsverhältnisse der anderen Peaks erhalten bleiben, ist der Wasserstoff der SiH₂-Konfiguration selektiv desorbiert worden (im folgenden kurz "SiH₂-Desorption" genannt).

Adsorbiert man bei dieser Temperatur Wasserstoff, so entsteht die SiH₂-Konfiguration erst gar nicht. In TDS wird das Maximum des Desorptionspeaks bei 420°C beobachtet (9).

Bild 5 gibt die Spektren einer 7x7-Fläche mit den dazugehörigen LEED-Bildern in einer Reihe aufeinanderfolgender Behandlungsschritte wieder :

Die saubere Oberfläche (a) wird zunächst mit Wasserstoff abgesättigt (b) und dann in Schritten bis 380°C (c), 480°C (d) und 650°C (e) solange geheizt, bis keine Verlustpeaks mehr vorhanden sind. Wie oben erwähnt, ist bei 380°C zunächst die SiH₂-Konfiguration desorbiert. Die Desorption

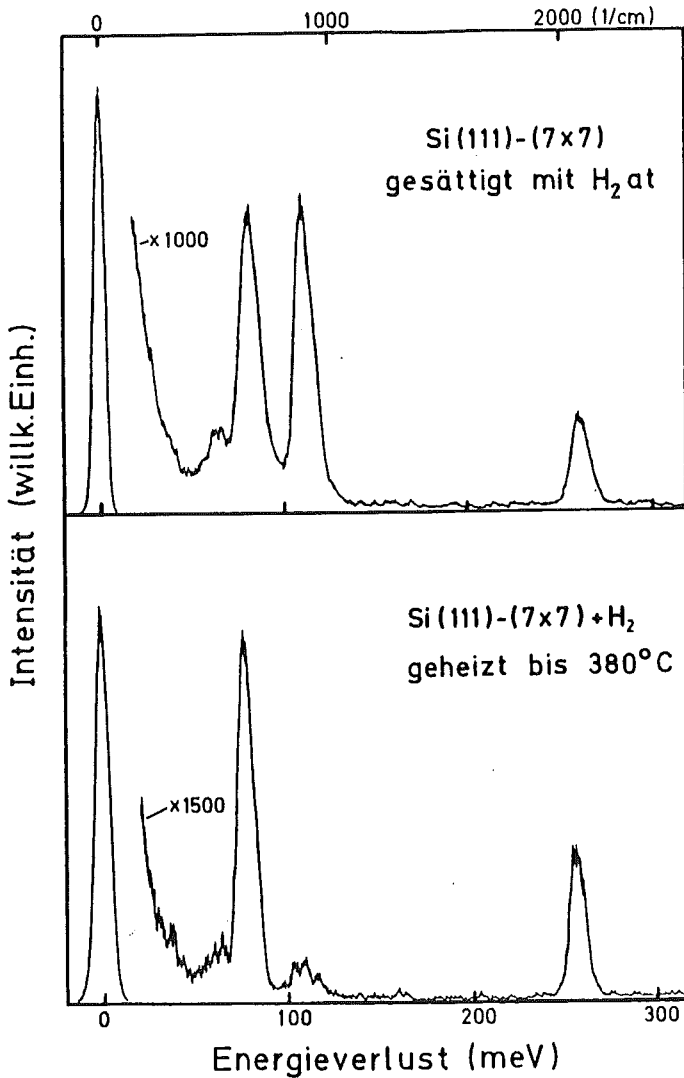


Bild 4:
Elektronenenergieverlustspektrum einer wasserstoffge-
sättigten Si(111)-7x7-Oberfläche (oben). Verlustspek-
trum nach Desorption der SiH₂-Konfiguration (unten):
Nach Heizen bis 380°C ist der 110 meV - Verlust
verschwunden.

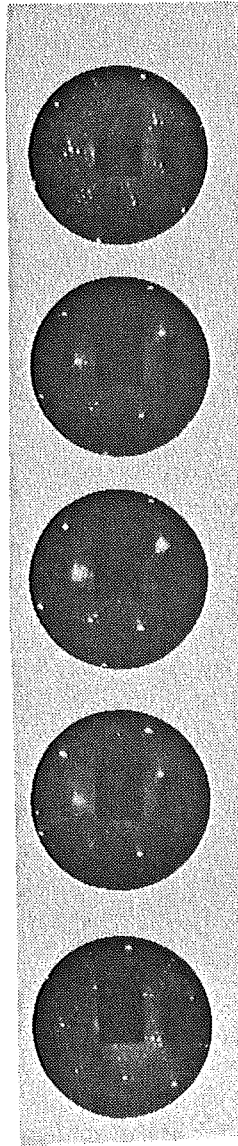
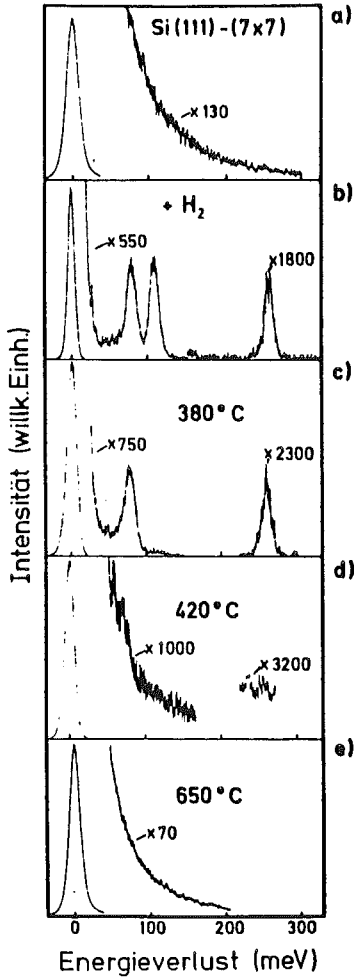


Bild 5:
Verlustspektren einer reinen, wasserstoffgesättigten und anschließend bis zu den angegebenen Temperaturen geheizten Oberfläche mit den dazugehörigen LEED-Bildern ($E=104$ eV).

ändert offensichtlich das LEED-Bild nicht ((b) und (c)), wohl aber die vollständige Wasserstoffdesorption (d), nach der die Überstrukturreflexe praktisch verschwunden sind und die Oberflächenstruktur daher stark gestört sein muß. Diese heilt erst nach weiterem Heizen wieder aus, wie der Vergleich von (e) mit (a) zeigt. Die Änderungen der Halbwertsbreite und des Untergrundes werden in Kap.IV diskutiert.

Obwohl Messungen an Einkristallen und amorphem Silizium (28) praktisch identische Schwingungsfrequenzen liefern, findet sich bei Einkristalloberflächen im Gegensatz zu Infrarotmessungen an α -Silizium kein Anhaltspunkt für einen Beitrag von SiH_2 -Konfigurationen zum Streckschwingungsverlust bei 259 meV. Dieser zeigt keine reproduzierbare Änderung weder seiner Intensität noch seiner Halbwertsbreite bei Adsorption oder Desorption von SiH_2 -Konfigurationen (8). Da sein Verhalten in off-specular-Messungen mit und ohne SiH_2 -Konfigurationen identisch ist (Bild 6), sollten die Richtungen solcher zur Diskussion stehenden Streckschwingungen des SiH_2 nicht gegen die Oberfläche geneigt sein und diese Schwingungen damit kein oberflächenparalleles Dipolmoment besitzen.

Aus Bild 6 geht weiter hervor, daß nur der 110 meV - Verlust auf der (111)-Oberfläche durch reine Dipolstreuung verursacht wird. Um bei einer Scherenschwingung ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche zu erklären, kann man sich die effektive Ladung zwischen die beiden Wasserstoffatome gesetzt und sich senkrecht zur Oberfläche bewegend vorstellen. Alle anderen Frequenzen der (111)-Fläche werden sowohl durch Dipol- als auch durch Impactstreuung angeregt, während bei den Frequenzen der (100)-Fläche der Anteil der Dipolstreuung wegen der größeren Intensitätsabnahmen überwiegt.

In Bild 7 (oben) ist das Spektrum einer 7x7-Fläche dargestellt, die zunächst mit Wasserstoff abgesättigt wurde und auf die anschließend solange Deuterium adsorbiert wurde, bis

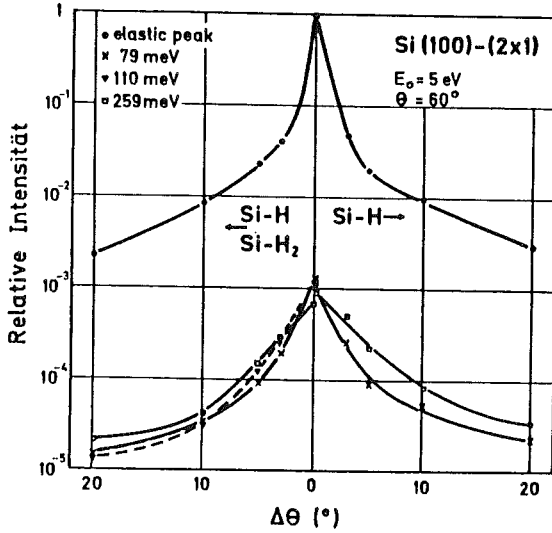
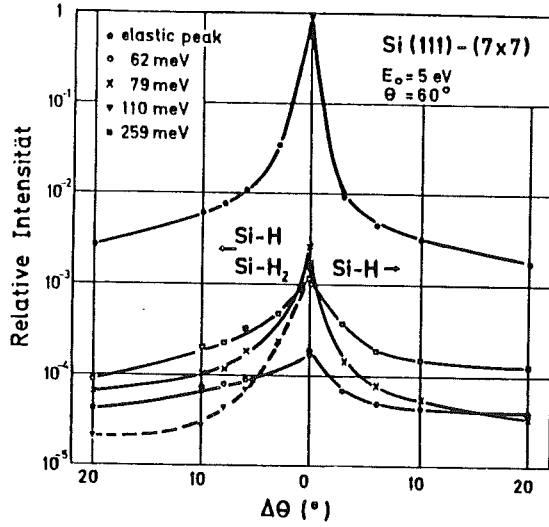


Bild 6:
Intensitätsverlauf aller Verluste der Si(111)-7x7-
(oben) und der Si(100)-2x1-Fläche (unten) mit und
ohne SiH₂-Konfigurationen in Abhängigkeit vom off-
specular-Winkel $\Delta\theta$.

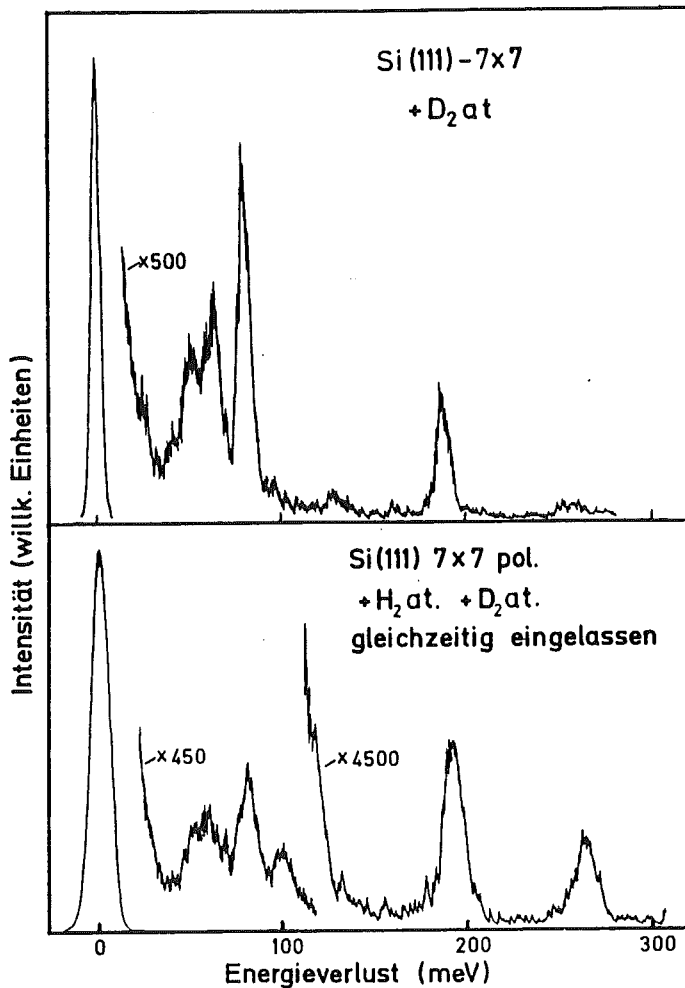


Bild 7:
Verlustspektren einer Si(111)-7x7-Oberfläche:
oben : Wasserstoff und Deuterium nacheinander einge-
lassen. Der Wasserstoff ist vollständig ausgetauscht.
unten: Wasserstoff und Deuterium gleichzeitig einge-
lassen.

der Wasserstoff vollständig ausgetauscht war. Alle Peaks sind im Vergleich zum Wasserstoffspektrum entsprechend dem Massenverhältnis Deuterium zu Wasserstoff (exakte Daten s.u.) verschoben und liegen jetzt bei 54 und 64 meV (Si-D), 81 meV (SiD₂) und 190 meV (Si-D).

Adsorbiert man dagegen Wasserstoff und Deuterium gleichzeitig (unteres Spektrum), so erscheint neben den reinen Wasserstoff- und Deuteriumpeaks ein Verlust bei 95 meV. Bei gleichzeitigem Einlassen können nämlich statt SiH₂- auch SiHD-Konfigurationen auftreten, bei denen jetzt die Wasserstoff- und Deuteriumatome gegeneinander schwingen.

Die Frequenzen der Streckenschwingungen (190 meV) und der Scherenschwingungen (81 meV, 95 meV) sind um den Faktor 1.36 gegenüber den Wasserstoffspektren verschoben, entsprechend einem Massenverhältnis von 1.84 zwischen Wasserstoff und Deuterium. Die Verlustpeaks der Biegeschwingungen scheinen dagegen in zwei Verluste bei 54 meV und 64 meV (Si(111)) aufgespalten zu sein, wobei der Quotient aus ihren Mittelwerten und der Wasserstofffrequenz (79 meV) wiederum gerade ein Massenverhältnis von ca. 1.8 wiedergibt. Dies weist auf ein anharmonisches Bindungspotential hin, das die Adsorbate an der Oberfläche vorfinden.

Der Verlustpeak bei 64 meV wurde bisher als Rotationsschwingung einer SiH₃-Konfiguration in einer durch Korrosion erzeugten unsymmetrischen Umgebung (25) oder als Drehschwingung einer SiH₂-Konfiguration angenommen (29). Aufgrund der verbesserten Auflösung und Empfindlichkeit des Spektrometers ist jedoch die obige Deutung mit SiH-Konfigurationen gerechtfertigt; denn die 64 meV - und 259 meV - Verluste treten - auch nach Desorption von SiH₂ - immer zusammen auf und ihre Intensitäten sind ungefähr proportional zueinander und unabhängig von der Siliziumoberflächenstruktur. Außerdem existieren keine verschobenen Peaks bei Deuteriumadsorption. Möglicherweise repräsentiert der 64 meV - Verlust jene Schwingungen, die die Siliziumatome an Fehlstellen nach Berechnungen von Martinez und Cardona (30) parallel zur

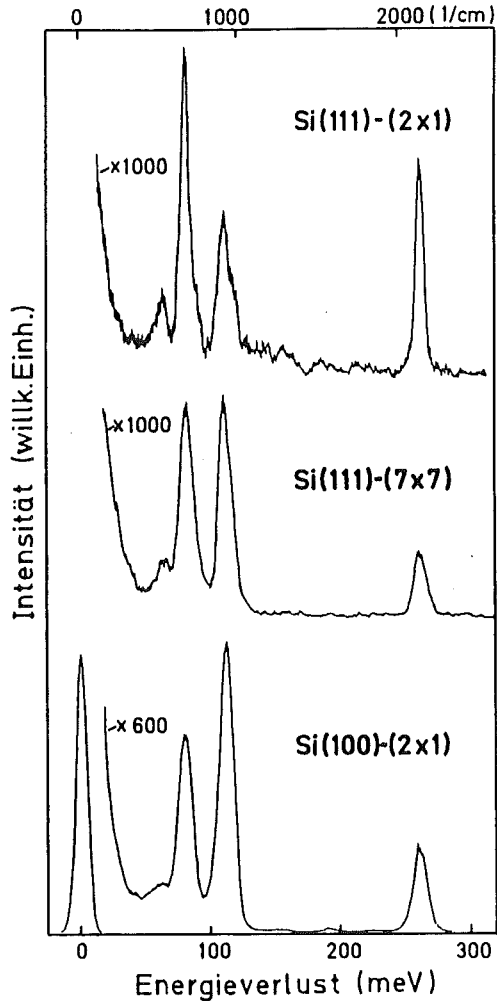


Bild 8:
Typische Verlustspektren von drei
verschiedenen Siliziumoberflächen.

Oberfläche ausführen und die durch Adsorption induziert werden.

In Bild 8 sind die Spektren der drei unter gleichen Bedingungen mit Wasserstoff abgesättigten Oberflächen Si(111)-2x1, Si(111)-7x7 und Si(100)-2x1 zusammengestellt. Jedes Spektrum enthält alle auftretenden Verluste mit den jeweils ungefähr gleichen Frequenzen, woraus folgt, daß die Adsorptionszustände und Bindungspotentiale praktisch unabhängig von der speziellen Oberflächenstruktur sind. Unterschiede zeigen sich nur in den Verhältnissen der relativen Intensitäten der Verlustpeaks untereinander, wobei die zwischen dem 110 meV - und dem 79 meV - Peak am auffälligsten sind und reproduzierbar 1/3 auf der Si(111)-2x1, ca. 1 auf der Si(111)-7x7 und 4/3 auf der Si(100)-2x1 betragen.

SiH₂-Konfigurationen setzen die Existenz von Oberflächenatomen mit zwei formal freien Bindungen ("dangling bonds") voraus, was jedoch nur an wenigen Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche möglich ist. Daher wurde bisher angenommen, daß die Siliziumoberfläche während der Adsorption durch Silanbildung (SiH₄) korrodiert und dadurch genügend Plätze für SiH₂-Konfigurationen geschaffen werden (25,26). Das Auftreten der oben erwähnten HD-Scherenschwingung schien diese Annahme noch zu bestätigen. Das Entstehen dieser Konfiguration läßt sich jedoch einfach dadurch erklären, daß Wasserstoff- oder Deuteriumatome durch Stöße besetzte Plätze entleeren, die dann wiederum von nachfolgenden Atomen besetzt werden.

Es sollte aber aus folgenden Gründen keine Korrosion durch Wasserstoff auftreten:

- Aus Bild 5 b,c geht hervor, daß die Adsorption von Wasserstoff in jeder Konfiguration die 7x7-Oberflächenstruktur nicht zerstört, da dabei nur wenige 1/7-Reflexe verschwinden.

- Die relativen Intensitäten der typischen Verlustpeaks bei 79 meV, 110 meV und 259 meV untereinander sind auf den ver-

schiedenen Flächen immer gleich, unabhängig davon, wie oft und wie intensiv Wasserstoff adsorbiert oder desorbiert worden ist.

- Bei hohen Wasserstoffangeboten von zehn Sättigungsdosen steigt die Reflektivität der Oberfläche, d.h. die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen, sogar noch an. Wäre die Oberfläche aufgeraut, müßte die Streuung mehr diffus sein und damit die Intensität reduziert werden.

- In Massenspektren konnte keine Produktion von SiH_n ($n=1,2,3,4$) während der Adsorption oder Desorption beobachtet werden (9). Falls sie überhaupt erfolgen sollte, ist sie zu gering, um die entsprechenden Plätze mit zwei dangling bonds in ausreichender Anzahl erzeugen zu können, die für die relativ hohe Intensität des 110 meV - Verlustes notwendig ist.

2.2 Adsorptionsmodell und -kinetik für Si(111)- und Si(100)-Oberflächen

Die qualitative Übereinstimmung der Spektren, d.h. ähnliche Mikrostrukturen, für die verschiedenen Siliziumoberflächen und die Ausschließung von Korrosion durch Wasserstoffadsorption sind die Voraussetzungen für ein Adsorptionsmodell, das qualitativ von zwei Zuständen - nämlich SiH und SiH_2 - ausgeht und bei dem die Unterschiede der Si-Flächen nur quantitativ eingehen.

Auf der Si(111)-7x7-Fläche liegen die Adsorptionsplätze mit zwei dangling bonds einerseits an Adatomen, die in Strukturmodellen von Binnig et al. (3) postuliert werden, und andererseits an Kantenatomen von Inselstrukturen gemäß den Strukturmodellen von McRae und Cardillo (5). Plätze mit einem dangling bond liegen auf homogenen Bereichen wie z.B.

Inseln. Die Adatome stellen zwei dangling bonds jedoch erst, nachdem eine Bindung durch Wasserstoffatome aufgebrochen worden ist, was aus energetischen Gründen möglich sein sollte. Das Verhältnis dieser beiden Platztypen ist in den genannten Modellen ca. 1:2. Die Si(100)-2x1-Oberflächenstruktur enthält reihenweise angeordnete Dimeren, deren Bindungen wiederum bei Besetzung mit Wasserstoff aufgebrochen werden können. Sie stellt dann zweifach besetzbare Plätze zur Verfügung. Die unterschiedlichen Strukturen beider Flächen bedingen dann verschiedene Intensitätsverhältnisse von SiH- zu SiH₂-Anregungen, aber gleiche Frequenzen für die entsprechenden Verluste. In TDS-Messungen (9) wurden ebenfalls nahezu gleiche Bindungsenergien der SiH- und SiH₂-Zustände auf (111)- und (100)-Flächen gemessen.

Das vorzuschlagende Adsorptionsmodell sieht im einzelnen wie folgt aus :

- Adsorptionsplätze mit zwei dangling bonds (Doppelplätze), die mit einem Wasserstoffatom besetzt sind, lassen sich nicht von besetzten Plätzen mit einem dangling bond (Einfachplätze) unterscheiden. Beide Konfigurationen tragen zum Streckschwingungsverlust von 259 meV bei, der allein die Besetzung dieser Plätze beschreiben soll.

- Zweifachplätze werden erst dann mit einem zweiten Wasserstoffatom besetzt, wenn in der nächsten Umgebung kein Platz unbesetzt ist. Abgesättigte Doppelplätze werden durch den 110 meV - Verlust repräsentiert.

- Ein Wasserstoffatom adsorbiert mit gleichen Wahrscheinlichkeiten, ausgedrückt durch den Anfangshafkoeffizienten S_H , wenn es auf einen leeren Einfachplatz oder einen leeren Doppelplatz trifft, und adsorbiert mit der Wahrscheinlichkeit S_{HH} , wenn es einen einfach besetzten Doppelplatz absättigt. Trifft das Wasserstoffatom auf ein schon adsorbiertes Wasserstoffatom, so wird dieser Platz mit der Desorptionswahrscheinlichkeit D_H entleert, falls es sich um einen Einfachplatz oder einfach besetzten Doppelplatz handelt, oder

mit der Desorptionswahrscheinlichkeit D_{HH} , falls aus einem vollständig besetzten Doppelplatz ein Wasserstoffatom desorbiert.

- Es gibt keinen Austausch zwischen SiH - und SiH_2 -Zuständen. Dies folgt daraus, daß sich nach SiH_2 -Desorption keine HD-Schwingungsverluste bei 95 meV durch Nachadsorption von Deuterium erzeugen lassen.

Damit ergeben sich für die Besetzung der Einfachplätze sowie der einfach und zweifach besetzten Doppelplätze, beschrieben durch θ_H^s , θ_H^d bzw. θ_{HH}^d , bei einer angebotenen Gasteilchendichte j folgende Ratengleichungen :

$$j \frac{d\theta_H^s}{dt} = s_H (1 - \theta_H^s) - D_H \theta_H^s \quad (1)$$

$$j \frac{d\theta_H^d}{dt} = s_H (1 - \theta_H^d - \theta_{HH}^d) - D_H \theta_H^d - j \frac{d\theta_{HH}^d}{dt} \quad (2)$$

$$j \frac{d\theta_{HH}^d}{dt} = s_{HH} \theta_H^d (\theta_H^d + \theta_{HH}^d)^n - D_{HH} \theta_{HH}^d \quad (3)$$

Die θ_i sind so normiert, daß für $\theta_i=1$ die jeweiligen Zustände alle besetzt sind. $\theta_H^d (\theta_H^d + \theta_{HH}^d)^n$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein einfach besetzter Doppelplatz von n Nachbarplätzen umgeben ist. Für die Beschreibung der (100)-Fläche, die nur doppelt besetzbare Plätze anbietet, reichen die Gleichungen (2) und (3), während für die (111)-Fläche das gesamte Gleichungssystem benötigt wird.

Dieses Modell ist aufgrund der gemessenen Intensitätsverläufe der einzelnen Verluste in Bild 9 gerechtfertigt. Der SiH_2 -Zustand (110 meV) wird erst besetzt, wenn die SiH -Zustände fast vollständig besetzt sind, und seine Intensität steigt anfangs viel stärker als die der anderen Verluste. Der Wasserstoff läßt sich durch Deuterium vollständig ersetzen, wobei beide Sättigungsbedeckungen die gleichen LEED-

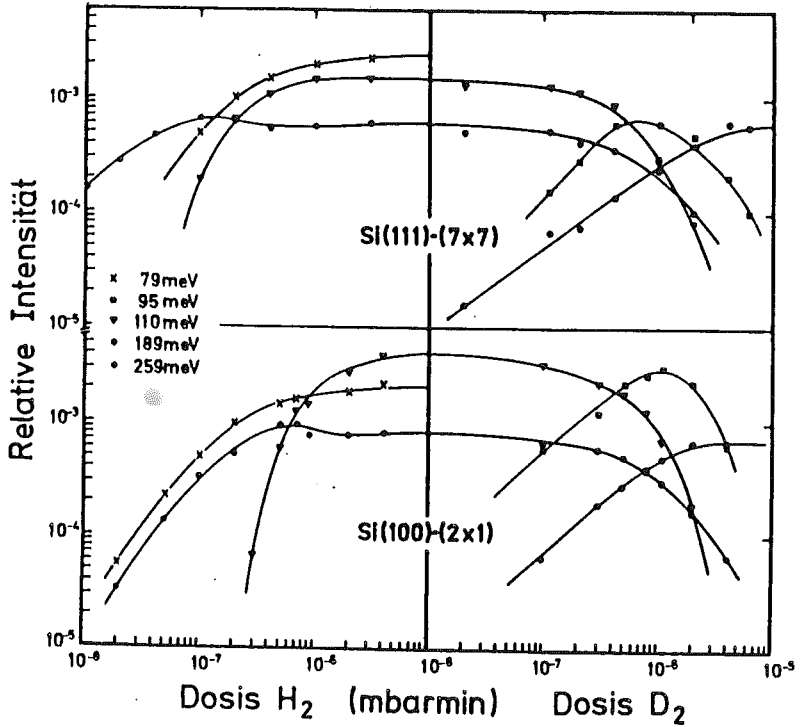


Bild 9:

Relative Intensitäten verschiedener Verluste in Abhängigkeit von der Wasserstoffdosis und der anschließend eingelassenen Deuteriumdosis.

Bilder liefern.

Das Differentialgleichungssystem wurde für zwei Reaktionsvorgänge numerisch gelöst :

- Die Adsorption von atomarem Wasserstoff auf reine Oberflächen bis zur Sättigungsbedeckung.
- Ausgehend von diesen Anfangsbedingungen der vollständige Austausch von Wasserstoff der gesättigten Oberfläche durch atomares Deuterium.

Die Sättigungswerte der gerechneten und gemessenen Kurven wurden auf eins normiert. Bezüglich der Dosis erfolgte die Kalibrierung so, daß das Maximum der gerechneten Kurve für die Besetzung der Einfachplätze mit dem der gemessenen Kurve für die 259 meV - Intensität zusammenfällt. Mit dieser Bedingung wurden die berechneten Kurven mit allen experimentell gewonnenen Meßpunkten so zur Deckung gebracht, wie es in Bild 10 dargestellt ist.

Die beste Übereinstimmung wurde mit folgenden Werten für die kinetischen Konstanten erreicht, aus denen sich dann die Sättigungsbedeckungen (Index s) berechnen :

Tabelle 1

	Si(100)-2x1	Si(111)-7x7
S_H	1	1
S_{HH}	0.6	0.06
D_H	0.4	0.03
D_{HH}	0.6	0.06
n	1...2	1
θ_{Hs}^d	0.45	0.5
θ_{HHS}^d	0.37	0.49
θ_{HS}^s	---	0.95

Die Anfangshafthkoeffizienten S_H beider Flächen sind willkür-

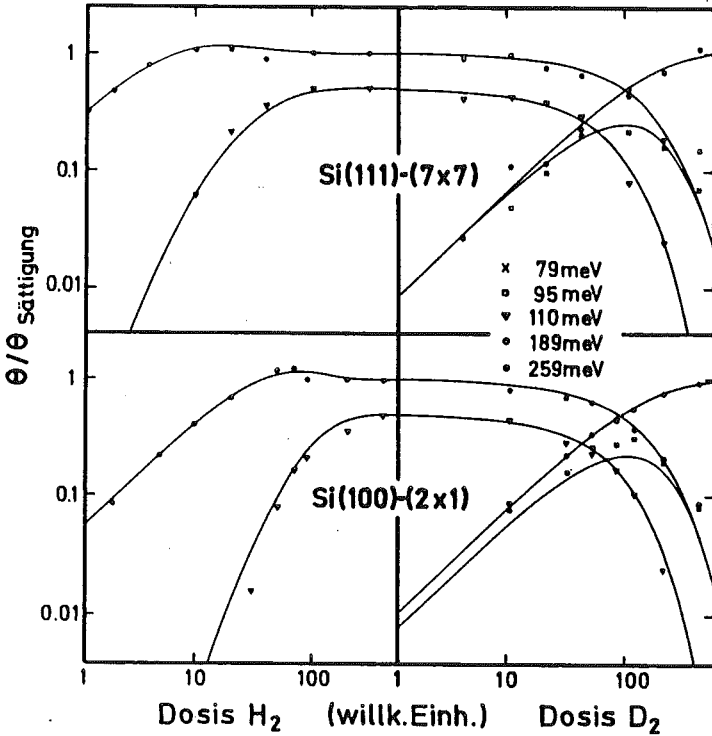


Bild 10:

Vergleich der gemessenen (angegebene Symbole) und gerechneten (durchgezogene Linien) Intensitätsverläufe verschiedener Verluste in Abhängigkeit relativer Einlaßdosen (Kalibrierung siehe Text). Die Ordinatenskala bezieht sich auf die einfach besetzten Plätze, die zweifach besetzten Plätze sind der Übersichtlichkeit wegen um einen Faktor 2 nach unten verschoben.

lich gleich eins gesetzt und die anderen Koeffizienten auf diese Weise normiert, da das Angebot j an atomaren Gasteilchen unbekannt ist und hier somit die S_H nicht absolut bestimmt werden können.

Die anderen Koeffizienten unterscheiden sich drastisch zwischen den beiden Oberflächen. Ein Grund dafür könnte sein, daß S_H für die (100)-Fläche tatsächlich sehr viel kleiner ist als für die (111)-Fläche, da schon an Bild 9 zu erkennen ist, daß das Maximum des SiH-Zustands an der (100)-Fläche bei sechsmal höheren Dosen erreicht wird als das an der (111)-Fläche. Ein anderer Grund könnte darin bestehen, daß für die Einfachplätze und einfach besetzten Doppelplätze der (111)-Fläche das gleiche S_H angenommen wird. Testrechnungen, die von unterschiedlichen S_H ausgehen, ergaben jedoch die gleichen Verhältnisse entsprechender Koeffizienten beider Flächen wie die der aufgelisteten und nur unwesentliche Änderungen bei Sättigungsbedeckungen. Andererseits hängen diese stark ab von den zugrundgelegten Strukturmodellen.

In den Rechnungen ist berücksichtigt, daß gemäß den Strukturmodellen die 259 meV - Intensität für die (100)-Fläche proportional zu θ_H^d und für die (111)-Fläche proportional zu $1/3 \theta_H^d + 2/3 \theta_H^s$ ist.

Der 259 meV - Verlust wurde als Meßgröße gewählt, weil seine Intensität auch für geringe Bedeckungen sehr genau meßbar ist und er allein die Anzahl der einfach besetzten Zustände repräsentiert (Kap.III.2.1). Seine Intensität und die der anderen Verluste werden als proportional zur jeweiligen Bedeckung θ angenommen. Mögliche Einflüsse aufgrund von Änderungen des Dipolmoments wurden nicht angenommen, da beim Austausch Wasserstoff-Deuterium immer unter Sättigungsbedingungen gemessen wurde und sie daher nicht auftreten können. Ein weiterer unabhängiger Test für das Adsorptionsmodell ist der Vergleich der gerechneten Sättigungsbedeckungen mit TDS-Daten (9). Die TDS-Spektren lieferten bei Desorption aus

Sättigungsbedeckungen zwei Peaks bei 420°C und 520°C, deren Flächenverhältnisse für die (100)-Fläche $R_{100}=0.5$ und für die (111)-Fläche $R_{111}=0.33$ betragen und die Verhältnisse der Doppelpplätze zu den Einfachplätzen bei den entsprechenden Oberflächenstrukturmodellen wiedergeben.

Hierzu wurden zwei mögliche Desorptionsmodelle betrachtet:

a) Zuerst desorbiert je ein Wasserstoffatom aus allen vollständig besetzten Doppelpätzen. Die maximale Desorptionsrate liegt hierfür bei 420°C (Der 110 meV - Verlust ist dann verschwunden). Alle anderen Wasserstoffatome produzieren dann den zweiten Desorptionspeak bei 520°C.

b) Zuerst desorbieren alle Wasserstoffatome aus den vollständig besetzten Doppelpätzen (Peak bei 420°C). Danach desorbieren die Wasserstoffatome aus einfach besetzten Doppelpätzen und Einfachplätzen.

Wenn man berücksichtigt, daß die (100)-Fläche nur Doppelpplätze und die (111)- Fläche Einfach- und Doppelpplätze im Verhältnis 2:1 zur Verfügung stellt, dann lassen sich die Verhältnisse R der Flächen unter den Desorptionsmaxima folgendermaßen interpretieren: Mit dem Modell a) ist für die (100)-Oberfläche die Fläche unter dem ersten Maximum (420°C) proportional zu θ_{HH}^d und die unter dem zweiten Maximum (520°C) proportional zu $(\theta_{HH}^d + \theta_H^d)$, so daß

$$R_{100} = \theta_{HH}^d / (\theta_{HH}^d + \theta_H^d) .$$

Entsprechend folgt für die (111)-Fläche

$$R_{111} = \theta_{HH}^d / (\theta_{HH}^d + \theta_H^d + 2\theta_H^s)$$

und für das Modell b):

$$R_{100} = 2\theta_{HH}^d / \theta_H^d$$

$$R_{111} = 2\theta_{HH}^d / (2\theta_H^s + \theta_H^d) .$$

Mit den oben genannten Meßdaten $R_{100}=0.5$ und $R_{111}=0.33$ ergibt sich:

	Modell a)	Modell b)
(100)-Fläche	$\theta_{HH}^d = \theta_H^d$	$4\theta_{HH}^d = \theta_H^d$
(111)-Fläche	$\theta_{HH}^d + 2\theta_H^s = 2\theta_{HH}^d$	$6\theta_{HH}^d = 2\theta_H^s + \theta_H^d$

Einsetzen der Sättigungswerte aus Tabelle 1 führt zu dem Schluß, daß für die Si(100)-2x1-Oberfläche das Desorptionsmodell a) und für die Si(111)-7x7-Oberfläche das Desorptionsmodell b) gültig ist, da mit den jeweils anderen Modellen Abweichungen der θ 's um den Faktor 4 bzw. 5 auftreten. Derartig große Abweichungen wären weder mit Ungenauigkeiten der experimentell gewonnenen Daten noch mit denen der Rechnung zu erklären.

-Folgende experimentelle Beobachtungen sprechen ebenfalls für verschiedene Desorptionsmodelle der beiden Flächen: Wenn die SiH₂-Konfiguration desorbiert worden ist, wächst die relative Intensität des Streckschwingungsverlustes bei 259 meV zwar nicht bei der (111)-Oberfläche (s.o.), wohl aber um das ca. 1.5fache bei der (100)-Fläche. Das LEED-Bild der (100)-Fläche zeigt dann wieder die ursprüngliche 2x1-Struktur der reinen Oberfläche (9), was auf eine Redimerisation entleerter, benachbarter dangling bonds deutet.

Aus den einzelnen Teilbedeckungen θ lassen sich unter Berücksichtigung der Strukturmodelle die Gesamtbedeckungen θ_t für beide Flächen ansetzen und berechnen zu

$$\theta_{t100} = \theta_{HH}^d + \theta_H^d = 0.82$$

$$\theta_{t111} = (\theta_{HH}^d + \theta_H^d + 2\theta_H^s) / 3 = 0.96 .$$

Das bedeutet, daß auf der Si(100)-2x1-Fläche etwa 20% aller Plätze frei sind und auf der Si(111)-7x7-Fläche fast alle Plätze besetzt sind. Diese Ergebnis stimmt sehr gut mit früheren (31) überein.

IV. Präparationsbedingte Unterschiede der elektronischen Struktur reiner Silizium(111)-Oberflächen

In Kapitel III.2.1 wurde bereits erwähnt, daß sich die Halbwertsbreite des Peaks der elastisch gestreuten Elektronen reduziert, wenn von der Si(111)-7x7-Oberfläche SiH₂-Konfigurationen desorbiert werden. Dieser Effekt spielt eine wesentliche Rolle bei der Frage, ob die elektronische Struktur der 7x7-Oberfläche metallischen Charakter aufweist, was aufgrund von Photoemissions- (32) und EELS-Messungen (33) an diesen Flächen bisher angenommen wurde. Die EEL-Spektren von Backes und Ibach zeigten ein sehr breites Maximum (18 meV) in der Intensität der elastisch gestreuten Elektronen und einen hohen Untergrund bis zu 400 meV Verlustenergie. Dieses Ergebnis wurde mit Hilfe von Übergängen interpretiert, die in einem metallischen Oberflächenzustandsband erfolgen und nach der Drudeschen dielektrischen Theorie beschrieben wurden. Die Erfahrung, daß 7x7-Spaltflächen diese Effekte nicht zeigen, war Anlaß für eine gründliche Untersuchung.

Bild 11 zeigt die Spektren zweier Si(111)-7x7-Oberflächen eines einzigen Kristalls, nämlich das einer polierten und das einer nach dem Spalten bis 400°C angelassenen Fläche. In beiden Fällen beträgt die energetische Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion 5 meV. Trotzdem unterscheiden sich die Halbwertsbreiten der beiden Peaks der elastisch gestreuten Elektronen um einen Faktor 3 und die Untergrundintensitäten bei 100 meV um einen Faktor 25. Während im inelastischen Verlustbereich des Spektrums der polierten Fläche keine Strukturierung zu erkennen ist, liegt bei der Spaltfläche bei ca. 60 meV noch eine Schulter vor, die hier spektroskopisch nicht weiter aufgelöst werden konnte.

Spektrometereffekte sind als Ursache der drastischen Unterschiede dieser beiden Spektren auszuschließen (8): Off-spe-

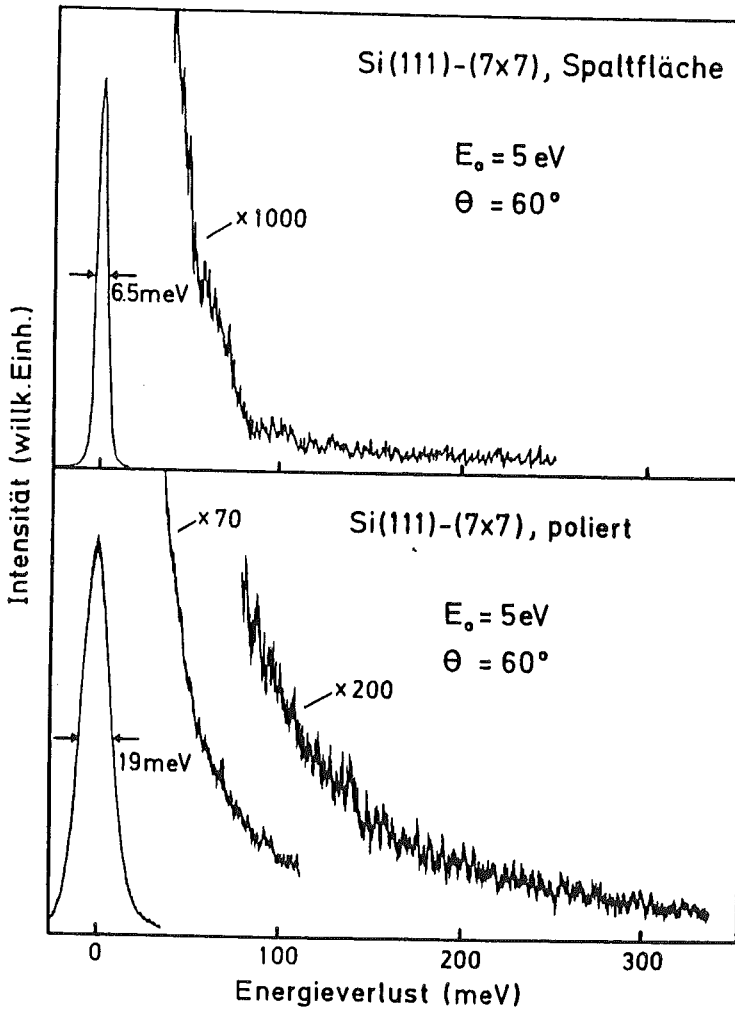


Bild 11:
Vergleich der Verlustspektren zweier reiner Si(111)-7x7-
Oberflächen. Oben: Spaltfläche, unten: polierte Fläche.

cular-Messungen des elastischen Peaks und des Untergrundes sowie die Abhängigkeiten des Untergrundes und der energetischen und Winkelhalbwertsbreite des elastischen Peaks von der Elektronenprimärenergie belegen (22), daß die Verbreiterung und der Untergrundes aus inelastischer Dipolstreuung resultieren.

Unterschiede hinsichtlich der Bandstruktur sind nicht festzustellen, da Spektren mit Verlustenergien bis 2.5 eV an beiden Flächen keine Unterschiede zeigen und frühere Ergebnisse (34), wie den S1-Übergang zwischen Oberflächenbändern, bestätigen. Eine andere Möglichkeit, die Verbreiterung durch die Anregung von Leitungsbandplasmonen zu erklären, ist ebenfalls aus folgenden Gründen auszuschließen: Bei Beleuchtung der Probe sollte sich die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband stark erhöhen und zu einer Energieverschiebung des Leitungsbandplasmons führen (22). Ein Einfluß auf die Halbwertsbreite oder die Untergrundintensität ist bei Beleuchtung in keinem Fall zu beobachten, wohl aber eine Änderung des Kontaktpotentials um 200 meV an der Spaltfläche. Die polierte Fläche zeigt dagegen keine Änderung des Kontaktpotentials.

Durch Bild 12 wird widerlegt, daß der Effekt überhaupt mit der intrinsischen Oberflächenbandstruktur zusammenhängt. Es zeigt im oberen Teil das Verlustspektrum einer polierten Fläche mit einer Sättigungsbedeckung atomaren Wasserstoffs. Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks hat sich auf 11 meV gegenüber 19 meV (Bild 11) verringert und der Untergrund ist drastisch reduziert. Dies wäre durch die Absättigung der dangling bonds durch Wasserstoff zu erklären (33). Dagegen geht aus dem unteren Spektrum hervor, daß an der gleichen Fläche die Adsorption von Sauerstoff, der ja auch dangling bonds absättigt, keine Änderung der Halbwertsbreite oder des Untergrundes bewirkt. Entsprechende Experimente an Spaltflächen mit Wasserstoff und Sauerstoff haben ebenfalls keinen Einfluß auf die - allerdings dann geringe -

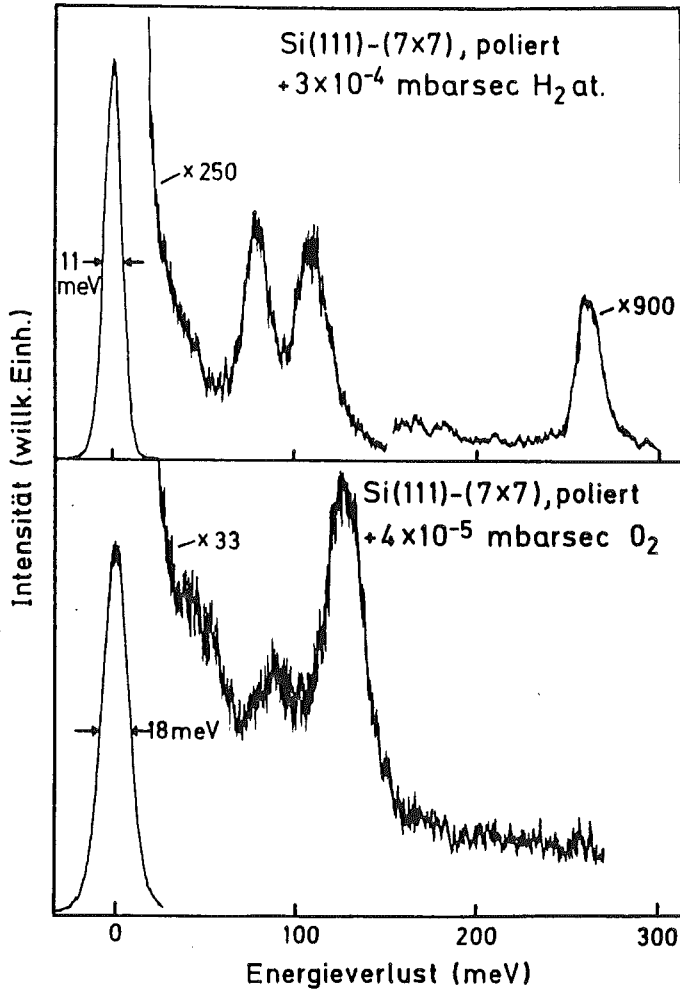


Bild 12:
Verlustspektren einer polierten 7x7-Fläche mit Wasserstoff- (oben) und Sauerstoffbedeckung (unten). Sauerstoff beeinflusst im Gegensatz zu Wasserstoff die Halbwertsbreite des elastischen Peaks und den Untergrund des Spektrums der reinen Fläche nicht.

Halbwertsbreite und Untergrundintensität.

Die Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff bewirkt auch keine Änderung der Oberflächenphotospannung, wohl aber jede Kohlenstoffbehandlung (s.u.) der Spaltfläche um ca. 40 meV.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Flächen, deren einziger Unterschied in der Präparation besteht, führen zu dem Schluß, daß die Ursachen für die genannten Effekte in der Präparation der polierten Flächen zu suchen sind. Da auch 7x7-Flächen, die außerhalb des Rezipienten an Luft gespalten und dann durch Heizen im UHV gereinigt werden, sich in EELS-Messungen wie polierte 7x7-Flächen verhalten, sollte der Prozeß des Polierens selbst keine Rolle spielen, wohl aber die nicht zu vermeidende Anlagerung von Kohlenstoff auf die zu untersuchende Fläche bei der Präparation und beim Ausheizen der Apparatur oder bei Augermessungen nach dem Ausheizen.

Diese Überlegungen lassen sich in einem Experiment überprüfen, bei dem Kohlenstoff auf eine frische 7x7-Spaltfläche gebracht wird, um diese bezüglich ihres Verhaltens bei EEL-Spektroskopie künstlich einer polierten Fläche anzugleichen.

Man erhält danach ein Spektrum wie in Bild 13. Es entstand, nachdem bei einer Kristalltemperatur von 700°C eine Dosis von etwa $5 \cdot 10^4$ L in den Probenraum eingelassen und anschließend der Sauerstoff durch Tempern bis 950°C desorbiert wurde. Das Verlustspektrum zeigt dann einen kohlenstoffinduzierten Verlustpeak bei 112 meV und eine bereits leicht angestiegene Untergrundintensität. Von der so präparierten Oberfläche wurde auch das mit eingezeichnete Augerelektrenspektrum aufgenommen. Wird die Probe danach wie bei einem Reinigungsprozeß getempert, so verschwindet der Verlustpeak und ebenso der Augerpeak (Empfindlichkeit: 1/1000 des Si-Signals), aber es bleiben eine erhöhte Untergrundintensität und Halbwertsbreite des elastischen Peaks. Nach mehrmaligem

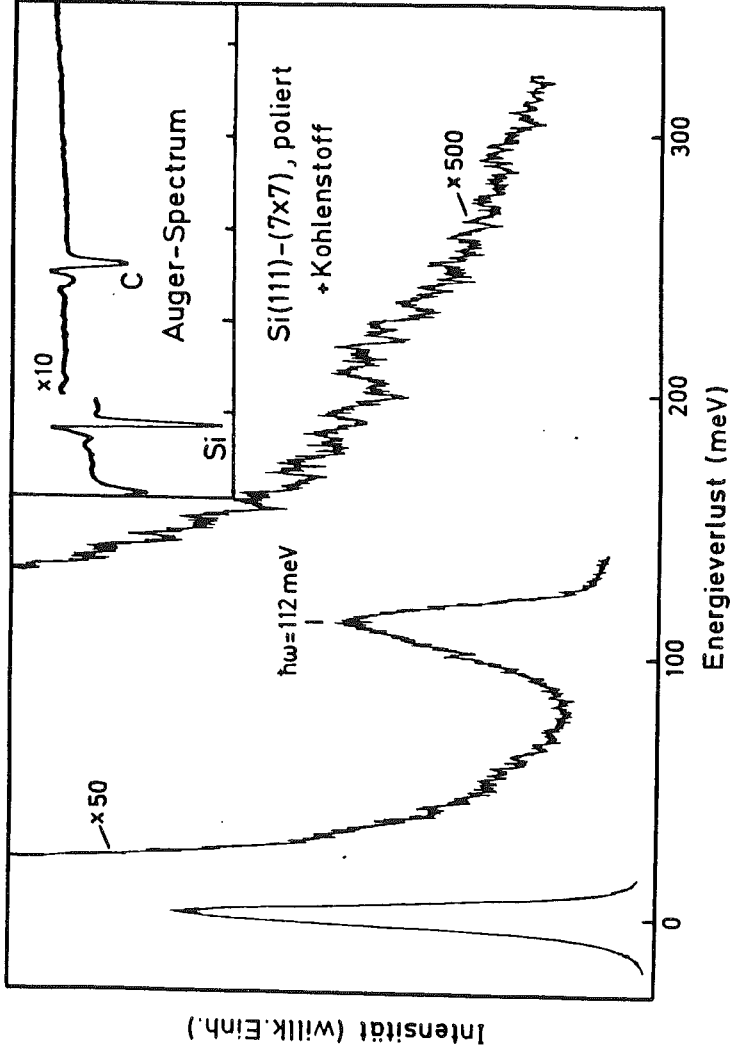


Bild 13: EEL- und Augerspektrum einer Spaltfläche mit 7×7 -Oberstruktur, nachdem Kohlenstoff aufgebracht worden ist.

Wiederholen dieses Verfahrens liefern dann auch Spaltflächen EEL-Spektren wie die polierter Oberflächen (Bild 11).

Aufgrund dieses Ergebnisse ist anzunehmen, daß der adsorbierte Kohlenstoff weder durch Tempern noch durch Sputtern vollständig von der Oberfläche entfernt werden kann, sondern teilweise in die Raumladungszone des oberflächennahen Volumens eindringt und sehr stabile Siliziumkarbidverbindungen bildet. Diese liegen tief genug, um nicht durch Augermessungen detektiert werden zu können. Bei zu langsamem Aufheizen eines Kristalls bis nahe an den Schmelzpunkt wird auf der Oberfläche eine milchig-graue Phase beobachtet, die nicht wieder rückgängig zu machen ist und auch auf Siliziumkarbidbildung zurückgeführt werden könnte. Sie tritt nämlich nicht auf, wenn die Temperatur zur Reinigung schnell auf 1250°C gebracht wird (ca. 15 sec).

Aus den Elektronenstreumechanismen läßt sich zunächst nicht entscheiden, ob die bei der polierten Fläche zusätzlich auftretende Verlustintensität von elektronischen oder phononischen Prozessen herrührt.

Da ein phononisches Modell sehr viele Annahmen verlangen würde und daher nicht sehr überzeugend wirkte, soll versucht werden, die beschriebenen Effekte durch das folgende elektronische Modell zu erklären:

Dieses Modell läßt sich mit Hilfe einer Oberflächenbandstruktur veranschaulichen, die in Bild 14 dargestellt ist. Der obere Teil a) zeigt die Bandverbiegung an der reinen Spaltfläche eines p-dotierten Kristalls als Verarmungszone, wie es aus früheren Photoleitungs- und Feldeffektmessungen bekannt ist (35,36). Das Fermi-niveau liegt an der Oberfläche zwischen den Oberflächenzuständen, die rein intrinsischer Natur sind, so daß hier nur die hochenergetischen S_1 -Übergänge bei 1.75 eV möglich sind. Der in den oberflächennahen Kristallbereich eingedrungene Kohlenstoff induziert in der

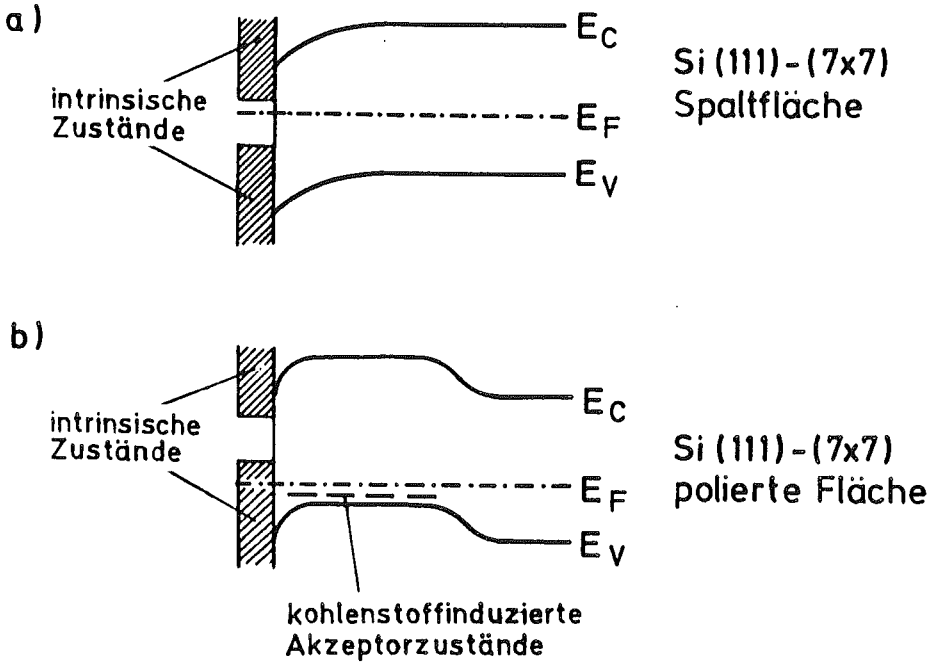


Bild 14:
Schematische Darstellung der elektronischen Oberflächenstruktur einer 7x7-Spaltfläche und einer polierten Fläche mit kohlenstoffinduzierten Akzeptorzuständen.

Raumladungszone eine zusätzliche Zustandsdichte in der Art eines Akzeptorniveaus (37), das im unteren Teil des Bildes als gestrichelte Linie eingezeichnet ist. Daraus folgt wegen der Ladungserhaltung eine Verschiebung des Fermi-niveaus an der Oberfläche derart, daß direkt über dem Fermi-niveau unbesetzte Oberflächenzustände entstehen.

Damit werden in diesem Modell Intradbandübergänge möglich, deren Energien bei $\hbar\omega = 0$ beginnen, und die zu dem Verbreiterungseffekt und der Intensitätszunahme des Untergrundes an der polierten Fläche führen.

Die dafür notwendige Menge an Kohlenstoff läßt sich nur grob abschätzen: Die Intensität des Kohlenstoffverlustpeaks bei 112 meV sättigt nach jedem Zyklus des CO-Einlasses auf dem gleichen Niveau. Nimmt man an, daß sie von ungefähr einer Monolage erzeugt wird, so werden 4-5 Zyklen, also 4-5 Monolagen Kohlenstoff benötigt, um das EEL-Spektrum einer Spaltfläche dem einer polierten Fläche anzugleichen. Die dabei entstehenden Zustände erzeugen andererseits gerade die Raumladung, die für eine Verschiebung des Fermi-niveaus erforderlich ist.

Nun lassen sich auch die Effekte der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffadsorption erklären. Nach früheren Ergebnissen wird das Fermi-niveau an beiden Oberflächentypen bei Wasserstoffadsorption um 200 meV angehoben (38). Diese Verschiebung bleibt für die Spaltfläche ohne Einfluß, während dadurch auf der polierten Fläche die Zahl der unbesetzten Zustände des unteren Oberflächenbandes immer kleiner wird, bis schließlich keine Intradbandübergänge mehr möglich sind. Dagegen verschiebt die Adsorption von Sauerstoff das Fermi-niveau nur unwesentlich (38), so daß sie in den Verlustspektren praktisch keine Verringerung der Halbwertsbreite oder des Untergrundes hervorruft. Der Untergrund im Sauerstoffspektrum (Bild 12) ist deswegen relativ hoch, weil die Intensität der elastisch reflektierten Elektronen infolge

einer ungeordneteren Oberfläche abgenommen hat. Tatsächlich wird die Winkelverteilung des elastischen Peaks verbreitert und nur ein Teil der Elektronen in den festen Akzeptanzwinkel des Analysatorschlitzes gestreut. Da an der reinen Oberfläche die Winkelverteilung der elastisch reflektierten Elektronen schmaler ist als die der inelastisch reflektierten, wird die Intensität dieser insgesamt weniger reduziert als die jener.

Die Oberflächenphotospannung, die ja nur an Spaltflächen, nicht aber an polierten Flächen, unabhängig von einer Wasserstoff- oder Sauerstoffadsorption gemessen wurde, erklärt sich aus der schnelleren Rekombinationsmöglichkeit über die Kohlenstoffzustände.

Dieses elektronische Modell beinhaltet also, daß an der polierten und der Spaltfläche die intrinsischen Bandstrukturen - unabhängig von der Präparation - identisch sind und keineswegs metallisch. Die zusätzlichen Effekte an der polierten Fläche sind allein auf Bandverbiegungseffekte zurückzuführen, so daß der Unterschied zwischen beiden Flächen nur extrinsischer Natur ist. Dafür ist offensichtlich Kohlenstoff, möglicherweise sind aber auch andere, hier nicht untersuchte Kontaminationen, die Ursache.

V. Untersuchung von kohlenmonoxidbedeckten
Nickel(111)-Oberflächen

Anhand einiger ausgewählter Arbeiten läßt sich eine kurze Beschreibung des Systems CO/Ni (s.auch Willis et al. (51)) im Hinblick auf die hier interessierende Adsorptions- und Desorptionskinetik vornehmen.

Aus EELS-Untersuchungen, u.a. von Erley et al. (18) sowie Bartolini und Tardy (19), geht hervor, daß die CO-Moleküle nicht dissoziieren und senkrecht auf der Oberfläche sitzen, mit dem C-Atom dorthin gerichtet. Es werden zwei Streck-schwingungsverluste beobachtet (Daten s.u.), nämlich für CO-Moleküle in Brücken- und in on-top-Positionen. Ihre Frequenzen erhöhen sich stetig, aber unterschiedlich stark, um bis zu 12 meV mit zunehmender Bedeckung, und ihre Intensitäten schwanken stark in Abhängigkeit von der Bedeckung (bei $T = -130^{\circ}\text{C}$ (18)). Letzteres wird mit unterschiedlichen Dipolmomenten der Streck-schwingungen für Brücken und on-top-Positionen erklärt, so daß mit variierender Bedeckung, bei der ja auch das Verhältnis der Platztypen zueinander variiert, verschieden starke Dipolmomente mit den einzelnen Verlusten verbunden sind. Die Dipolmomente müssen sich in dieser Deutung um den, selbst nach Meinung der Autoren, recht hohen Faktor 3 unterscheiden. Campuzano und Greenler (13) messen in Infrarotuntersuchungen unstetige zunehmende Frequenzverschiebungen. Als mögliche Ursachen nennen sie Änderungen des Elektronenrücktransfers in der Adsorbatbindung an das Metall (s.u.), Änderungen der Adsorptionsplätze und Dipol-Dipolwechselwirkungen benachbarter Adsorbate. Ihren LEED-Ergebnissen zufolge adsorbieren die CO-Moleküle bei niedrigen Bedeckungen bis $\theta = 0.2$ Monolagen nur auf dreizähligen Brückenpositionen und gehen bei steigender Bedeckung bis 0.25 Monolagen auf zweizählige Brückenpositionen über. Diese Adsorbatschicht läßt sich bei Raumtemperatur bis $\theta = 0.5$ Monolagen komprimieren. Weitere Kompression führt zur Sättigung-

gsbedeckung von $\theta=0.57$ Monolagen, bei der 25% der Adsorbate on-top-Positionen einnehmen. Dieser Zustand wird nur bei Temperaturen von maximal -30°C erreicht (Netzer und Madey (49) messen auch bei -190°C keine höhere Sättigungsbedeckung) und bei höheren Temperaturen mit erhöhtem Partialdruck im Probenraum. In diesem Fall können $\theta=0.57$ Monolagen reversibel mit dem Druck überschritten werden (14). Im Gegensatz zu den Schlußfolgerungen von Campuzano und Greenler stehen die aus den hier aufgenommenen EELS-Spektren, in denen auch bei Raumtemperatur und geringsten Bedeckungen zwei Schwingungsverluste zu beobachten waren, so daß bereits zu Beginn der Adsorption on-top-Plätze besetzt werden müßten.

Die Bindung des CO an ein Übergangsmetall wie Nickel erfolgt nach einem zuerst von Blyholder (40) vorgeschlagenen Modell durch einen Elektronentransfer vom energetisch höchsten besetzten Molekülorbital des CO (5σ -Niveau) in das Metall einerseits und einen Rücktransfer ("back donation") von Metall-d-Elektronen in das niedrigste unbesetzte CO-Orbital ($2\pi^*$) andererseits. Laut Doyen und Ertl (20) ist in erster Linie der Rücktransfer für die Stärke der Bindung verantwortlich. Die Adsorptionsenergie (gleichzusetzen mit der Desorptionsenergie, da keine aktivierte Adsorption) wird von der Besetzung des $2\pi^*$ -Niveaus bestimmt, die wiederum von der Position des Moleküls auf der Oberfläche abhängt. Die Molekül-Substratbindung beeinflusst die innermolekulare C-O-Bindung und damit die Streckschwingungsfrequenz des Moleküls selbst.

Die Änderung der Stärke der Molekül-Metallbindung führt nach theoretischen Berechnungen (20) zu einer linearen Abnahme der Desorptionsenergie mit steigender Bedeckung. Christmann et al. (14) berichten dagegen von einer stufenweise Änderung der Desorptionsenergie (ca.26 kcal/mol), die in TDS- und Austrittsarbeitsmessungen für Bedeckungen bis $\theta=0.5$ Monolagen gemessen wurde. Ibach et al. (17) erhalten mit den gleichen Meßmethoden einen 1.5mal höheren Wert und geben unter

Berücksichtigung von Rechnungen ähnlich der "transition state"-Theorie (s.u.) einen präexponentiellen Faktor für CO/Ni(111) an, der sich im gesamten Bedeckungsbereich über vier Größenordnungen ändert. Dieser Wert wird von keinen anderen Autoren bestätigt.

Die hier aufgezeigten, noch nicht restlos geklärten Probleme ließen die CO-Adsorption auf Nickel als ein interessantes System erscheinen, daß es mit der neuen Meßanordnung, EELS mit Gasstrahl, zu untersuchen lohnte.

1. Theoretische Grundlagen

Die Beschreibung von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen erfolgt allgemein mit den Methoden der klassischen Thermodynamik und statistischen Mechanik und läuft praktisch auf eine Berechnung von Adsorptionsisothermen hinaus. Dabei werden thermodynamische Eigenschaften wie chemisches Potential oder zwei- und dreidimensionaler Druck als Funktion der Zustandssumme der gasförmigen und adsorbierten Phase der Teilchen bestimmt. Die Verknüpfung mit mikroskopischen Eigenschaften und die Spezifizierung auf die verschiedenen Adsorptionsbedingungen beginnen dann mit der Ableitung geeigneter Zustandssummern und der Entwicklung eventuell notwendiger Näherungsverfahren. Ausführliche Darstellungen finden sich bei Cerny (41), Clark (42) sowie in der dort aufgeführten Literatur.

Um die Kinetik der Adsorption und Desorption von CO auf Nickel mit hinreichender Genauigkeit zu beschreiben, genügt ein Modell mit mehreren vereinfachenden Annahmen. Bei der lokalisierten und nicht aktivierten Adsorption auf homogenen Oberflächen, d.h. bei gleich tiefen Potentialminima an den

Adsorptionsplätzen, möge keine Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen stattfinden. Dann lassen sich folgende Raten-gleichungen aufstellen (43,44):

1.1 Desorption

Die Polanyi-Wigner-Gleichung gibt die Zahl der desorbierenden Teilchen pro Zeiteinheit dt für eine feste Substrattemperatur T an:

$$\frac{d\theta}{dt} = -D\theta^m = -\theta^m v_m e^{-\frac{E_d}{kT}}$$

θ ist das Verhältnis der Anzahl der adsorbierten Teilchen eines Zustands zur Gesamtzahl der zur Verfügung stehenden Plätze dieses Zustands, so daß $\theta=1$ die Sättigungsbedeckung für diesen Zustand bedeutet.

Die Ordnung m des Desorptionsprozesses gibt an, wieviel Adsorptionsplätze bei einem Desorptionsvorgang frei werden bzw. wieviel Teilchen benötigt werden, falls Assoziation stattfindet.

Der Proportionalitätsfaktor ist die Desorptionswahrscheinlichkeit D eines Teilchens, aus der adsorbierten Phase in die Gasphase überzugehen. Er setzt sich zusammen aus dem präexponentiellen Faktor v_m , d.h. veranschaulicht die Anzahl der Versuche, dem Reaktionsablauf - hier Desorption - zu folgen, und einem Boltzmannfaktor, der den Anteil der Versuche mit der notwendigen Minimalenergie E_d , die Oberfläche zu verlassen, wiedergibt. D^{-1} ist die mittlere Verweilzeit eines Teilchens auf der Oberfläche, da definitionsgemäß:

$$\int_0^{\tau} D dt = 1 \quad \tau = D^{-1} = \frac{1}{v_m} e^{+\frac{E_d}{kT}}$$

E_d ist die Aktivierungsenergie für die Desorption. Da keine

aktivierte Adsorption angenommen wird, ist sie unter den Versuchsbedingungen im wesentlichen mit der isosteren Adsorptionswärme gleichzusetzen.

Die Lösungen der Polanyi-Wigner-Gleichung für isothermische Desorption lauten:

$$m=1 : \quad \theta = \theta_{\text{anf}} e^{-Dt} \quad D = v e^{-\frac{E_d}{kT}}$$

$$m=2 : \quad \theta = \frac{\theta_{\text{anf}}}{1 + \theta_{\text{anf}} \cdot Dt}$$

(θ_{anf} : Anfangsbedeckung zu Beginn der Desorption).

Bei halblogarithmischer Auftragung von $\theta(t)$ läßt sich also sofort aus der Kurvenform die Ordnung des Desorptionsprozesses erkennen und $D(T)$ gewinnen. Daraus erhält man bei entsprechender Auftragung E_d und v .

1.2 Adsorption

Die Ratengleichung für eine Adsorption m -ter Ordnung, d.h. Dissoziation unter Beanspruchung von m Plätzen, mit gleichzeitig zu berücksichtigender Desorption - hier in 1. Ordnung - ist:

$$\frac{d\theta}{dt} = j s (1-\theta)^m - D\theta$$

Es bedeuten $(1-\theta)$ die Anzahl der freien Plätze auf der Oberfläche, j die angebotene Teilchenzahl pro Zeiteinheit und S der Anfangshafteffizient. Dieser gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ($0 \leq S \leq 1$) ein Teilchen an der leeren Ober-

fläche adsorbiert.

Die Lösungen der Differentialgleichungen sind:

m=1 :

$$\Theta = \frac{jS}{jS+D} (1 - e^{-(jS+D)t}) + \Theta_{\text{anf}} e^{-(jS+D)t}$$

m=2 :

$$\Theta = \frac{D}{2jS} \sqrt{\frac{4jS}{D} + 1} \tanh\left\{-\frac{1}{2} D \sqrt{\frac{4jS}{D} + 1} (t-t_0)\right\} + \frac{2jS+D}{2jS}$$

(t_0 : Integrationskonstante)

Im Adsorptionsgleichgewicht ($t \rightarrow \infty$) erreicht man für $m=1$ den Sättigungswert $\Theta_s = jS/(jS+D)$, der für variierendes j einer - den Adsorptionsbedingungen nach auch zu erwartenden - Langmuirisotheerme entspricht.

Der Anfangshafkoeffizient wird aus der Anfangssteigung ($t \rightarrow 0$) der Adsorptionskurven berechnet.

Bei diesen Rechnungen wurde immer angenommen, daß E_d und v nicht von Θ und T abhängen. Aus der Berechnung absoluter Adsorptions- und Desorptionsraten ("transition state theory" (41)) folgt eine Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors von Θ und T . Es wird ein Übergangszustand der Teilchen angenommen, in dem diese im thermischen Gleichgewicht mit den Teilchen der adsorbierten und der Gasphase stehen. Er wird durch das Verhältnis der Zustandssummen der Teilchen in den beiden Phasen beschrieben. Abschätzungen der Zustandssummen und Übergangsraten aus dieser Theorie erlauben jedoch Näherungen in der Form der Gleichungen dieses Kapitels. Es wird sich aufgrund der Messungen zeigen, daß solche Annahmen erlaubt sind und daß die Gleichungen sogar eine ziemlich genaue Beschreibung der Experimente liefern.

2. Experimenteller Aufbau

Als Gaseinlaßsystem kam aus mehreren Gründen nur ein Düsenstrahlensystem in Betracht:

Dieses liefert einerseits bei entsprechend kurzen Öffnungs- und Verschußzeiten der Düse nahezu rechteckförmige Gaspulse und erzeugt andererseits an der Probenoberfläche einen hohen Gasfluß, ohne den Untergrunddruck im Rezipienten wesentlich zu erhöhen. Damit werden neben Verunreinigungen auch eine unerwünschte Nachadsorption von reflektierten Gasteilchen vermieden und andere gasempfindliche Meßanordnungen während der langen Meßzeiten nicht unnötig belastet. Die Strahlintensität wird mit einem Pitotrohr gemessen.

2.1 Konstruktion des Düsenstrahls

Molekularstrahlen aus Düsenstrahlensystemen zeichnen sich aus durch starke Monochromasie, die hauptsächlich in Streuexperimenten an Gasen und Festkörperoberflächen ausgenutzt wird, und durch eine hohe Intensität und scharf abgegrenzte räumliche Verteilung, die - wie eingangs erwähnt - für die Experimente in dieser Arbeit ausschlaggebend waren. Anhand von Bild 15, das schematisch einen Schnitt durch das hier gebaute Strahlensystem zeigt, sei die Wirkungsweise kurz erläutert (45-47 und dort zitierte Literatur):

Aus der Düsenkammer expandiert das Gas unter hohem Druck in die erste Druckstufe. Aus der ellipsoiden räumlichen Verteilung wird der geometrische Kern durch den Skimmer ausgeschält und nach Passieren der zweiten Druckstufe durch eine Blende auf den gewünschten Strahlquerschnitt reduziert. Bei der Expansion in der ersten Kammer durchlaufen die Gas-

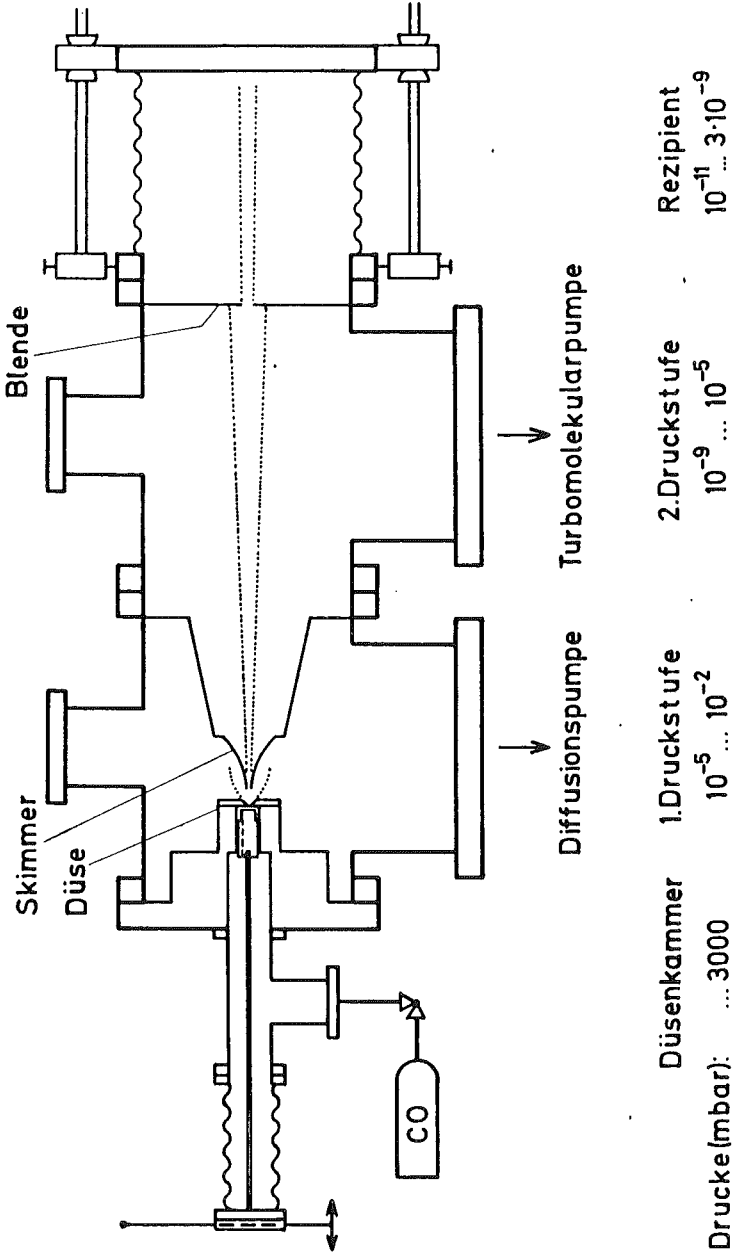


Bild 15: Schnitt durch das Gasstrahlssystem.

teilchen zunächst eine Phase viskoser Strömung mit Knudsenzahlen $Kn \ll 1$ und erreichen dann nach einer Übergangsphase den Bereich der Molekularströmung mit $Kn \gg 1$. Der ungeordneten Geschwindigkeitsverteilung an der Düse wird eine gerichtete Geschwindigkeit, verursacht durch den gerichteten Massenfluß, überlagert, wobei die Geschwindigkeitsverteilung und die damit definierte Temperatur senkrecht zum Strahl kontinuierlich abnimmt, während die Geschwindigkeitsverteilung in Strahlrichtung bis zum Erreichen der Molekularströmung abnimmt und von da an konstant ist (sudden freeze - Modell (45)).

Eine vollständige Beschreibung der Strömungsvorgänge mit Temperatur, Geschwindigkeit und Teilchendichte in Abhängigkeit vom Ort innerhalb des Strahls erfordert eine Lösung der Boltzmann-Gleichung (z.B. Momentenmethode (47)). Nimmt man die Kontinuumsströmung als reibungsfrei und adiabatisch an (48), dann lassen sich wichtige Strahleigenschaften wie Dichte und Temperatur allein aus den Anfangsbedingungen des Gases in der Düsenkammer und der ersten Druckstufe berechnen.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle auf der Strahlachse ist (49)

$$dI_0 = \frac{A_s n_s}{l^2 \pi^{3/2}} \left(\frac{m}{2kT_s} \right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{m}{2kT_s} (v-v_s)^2} dv$$

dI_0 : Strahlintensität im Geschwindigkeitsintervall dv

A_s : Öffnungsquerschnitt des Skimmers

n_s : Teilchendichte an der Skimmerspitze

l : Entfernung von der Skimmerspitze

m : Masse eines Gasteilchens

k : Boltzmannkonstante

T_s : Temperatur des Gases an der Skimmerspitze

v : Geschwindigkeit der Teilchen

v_s : Geschwindigkeit der Teilchen relativ zum Skimmer

Die Skimmeröffnung erscheint also als Gasquelle, aus der die Gasteilchen mit einer mittleren Geschwindigkeit v_s relativ zum Skimmer heraustreten.

Üblicherweise wird die Machzahl M als Parameter verwendet:

$$M_s := \frac{v_s}{c_s} \quad v_s^2 = \frac{2kT_s}{m} \frac{\gamma}{2} M_s^2$$

c_s : Schallgeschwindigkeit bei der Temperatur T_s

γ : Verhältnis der spezifischen Wärmen des Gases,

$\gamma = 7/5$ für zweiatomige Moleküle

Integration der Geschwindigkeitsverteilung über v liefert für $M_s > 3$:

$$I_0 \approx A_s n_s v_s (\pi \ell^2)^{-1} \left(\frac{1}{2} \gamma M_s^2 + \frac{3}{2} \right)$$

Der entscheidende intensitätsabhängige Parameter ist demnach die Machzahl an der Skimmerspitze bei vorgegebener Dichte und mittlerer Geschwindigkeit in der Düsenkammer, auf die sich n_s und v_s als Funktion von γ und M_s zurückführen lassen.

Das Düsenstrahlssystem ist aus vier Komponenten aufgebaut, die über 6"-Flansche miteinander verbunden sind (Bild 15):

- Die Düse besteht aus einem dünnen Molybdänblech von 0.05 mm Dicke mit einer Öffnung von 50 μ und 20 μ Durchmesser und ist zwischen vitongedichteten Edelstahlplatten eingeklemmt. Ein Stempel mit einem Vitonaufsatz wird durch eine Feder gegen die Düse gedrückt und hält diese dadurch geschlossen. Um die Düse periodisch zu öffnen, wird der Stempel mittels einer Kurvenscheibe auf einem Gleichstrommotor zurückgezogen, so daß das Gas am Stempel vorbei in die erste Druckstufe expandieren kann. Es sind Frequenzen von 0 bis 40 Hz einstellbar mit Öffnungs- und Verschußzeiten von ca. 10 msec sowie beliebig wählbaren Auf-Zu-Verhältnissen.

Dieses Verfahren der Gasstrahlmodulation bietet den Vorteil, den Gasanfall für die Messungen zu reduzieren und keine Magnetfelder und hohen Stromimpulse zu erzeugen, die den Elektronenstrahl des Spektrometers stören.

- Die erste und zweite Druckstufe werden durch die Halterungen für den Skimmer (Öffnungsdurchmesser 0.38 mm) bzw. die Kollimatorblende (2x1 mm) abgeschlossen. Für sie standen eine Diffusionspumpe bzw. eine Turbomolekularpumpe mit Saugleistungen von je 170 l/s zur Verfügung. Die Pumpen sind an kurzen und 6" weiten Flanschen angebracht, um die Saugleistung nicht unnötig zu reduzieren. Dies vergrößert allerdings den Abstand Düse-Kristall, der insgesamt 820 mm beträgt.

- Mit Hilfe eines Wellbalgs zwischen der zweiten Druckstufe und dem Rezipienten läßt sich das gesamte Strahlssystem einschließlich der Pumpen horizontal und vertikal schwenken sowie um 16 mm parallel verschieben und damit der Auftreffpunkt des Gasstrahls auf der Probenoberfläche bezüglich des EELS-Signals optimieren. In Bild 15 sind die Druckbereiche der einzelnen Kammern vom abgestellten bis zum bisher optimalen Strahl angegeben.

Für die Optimierung des Gasstrahls, d.h. hier maximale Intensität, ist neben der Länge und dem Öffnungswinkel des Skimmers der Abstand der Düse von der Skimmerspitze als variabler Parameter entscheidend. Die Machzahl am Skimmer ist dann am größten, wenn die Gasteilchen in molekularer Strömung den Skimmer passieren, und nicht durch Stöße untereinander, am Skimmer oder durch Stoßwellen von der Skimmerrückwand aus der Strahlrichtung herausgestreut werden. Dieser Abstand x_{ns} hängt gemäß einer einfachen empirischen Gleichung (48) vom Druckverhältnis über der Düse ab:

$$\frac{x_{ns}}{D} = 0,67 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{1/2}$$

D : Durchmesser der Düse

P_0, P_1 : Drucke in der Düsenkammer, bzw. in die erste Druckstufe

Da gilt

$$M_s \sim K n^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

und

$$K n = \frac{\lambda}{D} \sim \frac{1}{P_0 D} = \frac{D}{P_0 \cdot D^2}$$

($K n, \lambda$ Knudsenzahl und freie Weglänge an der Düse),
läßt sich M_s vergrößern durch Verkleinern des Düsendurchmessers und Erhöhen des Düsenkammerdrucks, wobei gleichzeitig der Gasanfall in die erste Druckstufe verringert wird.

Düse, Skimmer und Blende werden mit Hilfe eines Laserstrahls und eines Fernrohrs ausgerichtet: Nachdem die einzelnen Druckstufen aneinandergeflanscht sind, wird die endgültige Position des Skimmers quer zur Strahlrichtung durch Verschieben auf dem Skimmerhalter um wenige Zehntelmillimeter eingestellt.

Die maximale Strahlintensität läßt sich berechnen aus der Leckrate des Strahls zum Rezipienten und aus Messungen mit dem Pitotrohr. Sie beträgt mit den hier angegebenen Daten an der Düse ca. $1 \cdot 10^{18}$ /srsec und am Kristall in zwei Strahlversionen ungefähr 1/5 bzw. 1/40 Monolagen/sec (1 Monolage $\approx 1.8 \cdot 10^{15}$ Teilchen/cm² = Anzahl der Ni-Atome/cm² auf einer Ni(111)-Oberfläche). Damit wird an der Kristalloberfläche ein ca. achthundertmal größerer Druck erzeugt als im Rezipienten. In Messungen mit einem Effusionsrohr vor dem Kristall wurde dagegen nur ein Druckverhältnis von vierzig erzielt. Richtet man den Strahl auf ein Massenspektrometer und schneidet ihn an der Kristallposition horizontal und vertikal ab, dann zeigt er eine scharfe räumliche Verteilung mit einem Querschnitt von etwa 4x2 mm.

2.2 Kristallhalter und Probenpräparation

Der Nickelkristall hat eine Größe von 18x9x1 mm und wird an einem Ende zwischen Kupferbacken des Halters und dünnen Wolframblechen eingeklemmt. Der Halter ist als kupferner Hohlzylinder ausgeführt, der durch einen Wolframdraht über Wärmestrahlung geheizt wird und damit gleichzeitig den Kristall erwärmt. Zusätzliche Zylinder aus Titanblech und Kupfer verhindern eine größere Wärmeabstrahlung des Halters in die Streukammer und verbessern weiter die elektrische Abschirmung. Der Elektronenstrahl des Spektrometers bleibt von der Heizung unbeeinflusst, so daß erstmals sogar EELS-Messungen von einem rotglühenden Kristall aufgenommen werden konnten.

Die maximal erreichbare Temperatur ist 750°C. Für Temperaturen von 300°C werden ca. 30 W Heizleistung benötigt, wobei sich die äußerste Wand des Zylinders auf 60°C-70°C erwärmt. Mit seinem oberen Ende ist der Halter - durch Saphir elektrisch isoliert - an einem Tank befestigt, durch den flüssiger Stickstoff zirkulieren kann, so daß der Kristall je nach Wärmewiderstand der Übergangsflächen auf bis zu -170°C abkühlbar ist.

Der Heizstrom der Wolframwendel wird über einen PID-Regler so geregelt, daß im gesamten Temperaturbereich die eingestellten Temperaturen auf $\pm 0.5^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden können.

Die Reinigung des Nickelkristalls erfolgt nach Verfahren, wie sie auch in der Literatur (12,16,50) angegeben werden: Nach Läppen und Polieren bis 1 μ wird der Kristall im Rezipienten in Sauerstoffatmosphäre geglüht, um den Kohlenstoff auf der Oberfläche über den oxidierten Zustand zu desorbieren. Durch anschließendes Argonspütern des möglichst heißen Kristalls - bzw. abwechselnden Heizens und Sputterns - wird Schwefel und Kohlenstoff aus dem oberflächennahen Volumen entfernt. Die Reinheit der Oberfläche wird dabei mit Auger-

elektronen- und EEL-Spektroskopie kontrolliert. Zwischen den einzelnen Meßreihen genügt es dann, den Kristall durch Elektronenbeschuß kurzzeitig bis 930°C zu tempern.

2.3 Meßablauf und Meßdatenverarbeitung

Bild 16 zeigt schematisch in einem Schnitt durch die Meßebene im Rezipienten das Zusammenwirken der einzelnen Versuchskomponenten und die Verarbeitung des Meßsignals.

Für die Registrierung des EELS-Signals und die Berechnung der relativen Intensität eines Verlustpeaks wird ein Mikrocomputer benutzt:

Er steuert den Analysator des Spektrometers so, daß das Energieverlustspektrum sowohl kontinuierlich durchfahren werden kann als auch diskrete Energieverluste nacheinander angesprochen werden können. Gleichzeitig integriert er über einen AD-Wandler das Meßsignal auf. Bei kontinuierlich laufendem Gasstrahl werden dann Gesamtspektren aufgenommen und bei gepulstem Strahl die zeitabhängigen Intensitätsverläufe einzelner Verluste. Im letzten Fall werden nacheinander die absoluten Intensitäten des elastischen Peaks, des Verlustpeaks und des Untergrundes bei einer festen Probertemperatur gemessen und anschließend die relative Intensität des zu untersuchenden Verlustpeaks unter Berücksichtigung der Halbwertsbreiten berechnet.

Bei diesem Meßverfahren wird vorausgesetzt, daß sich der Verlustpeak während der Messung energetisch nicht verschiebt. Die Lage einiger Verlustpeaks beim System CO/Ni hängt jedoch - wie oben beschrieben - vom Bedeckungsgrad ab, der sich ja während einer Pulsperiode dauernd ändert. Der

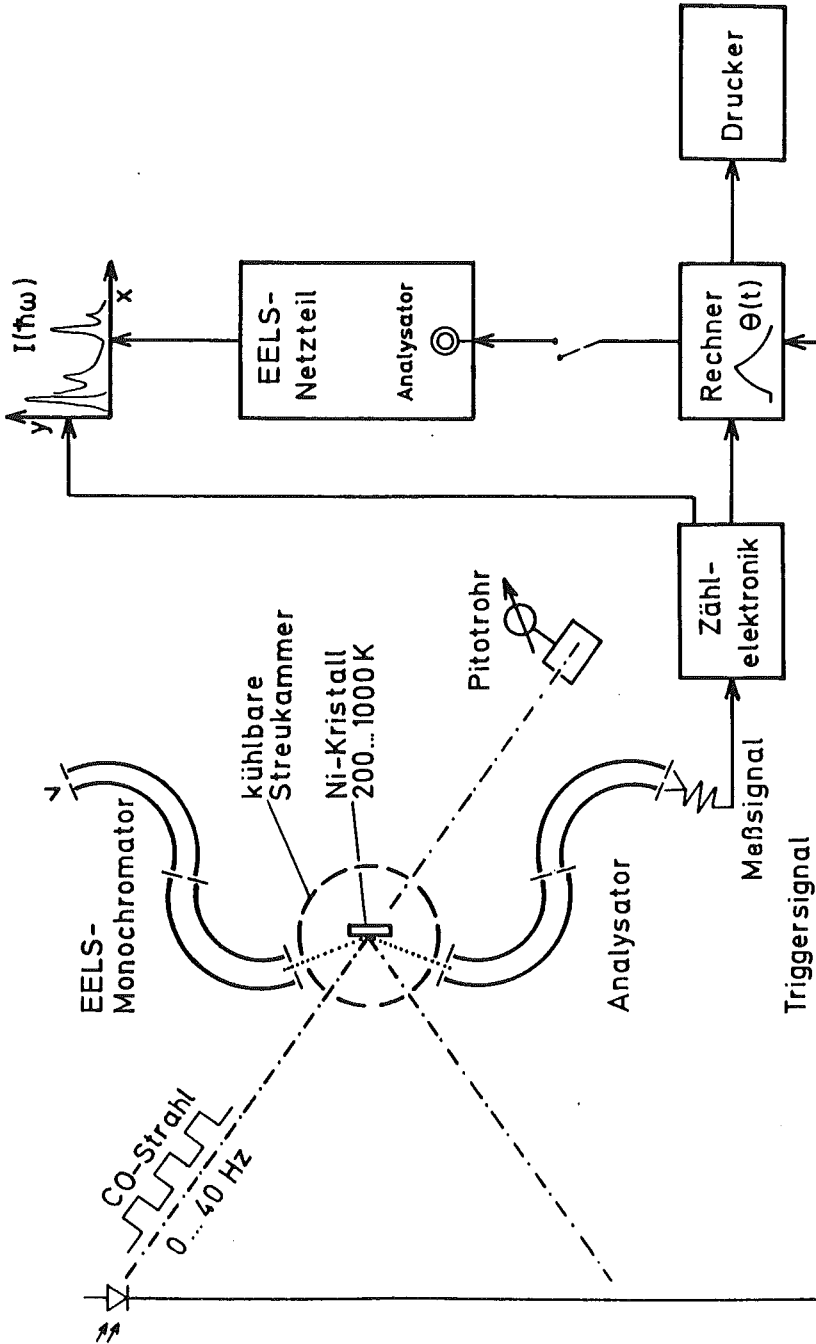


Bild 16: Schnitt durch die Meßebeene und schematische Darstellung der Meßdatenverarbeitung.

Rechner würde dann den zeitabhängigen Intensitätsverlauf eines Verlustes zu flach oder zu steil wiedergeben, wenn er an dessen Flanken mißt.

Statt wie vorher an einer einzigen Stelle der Energieskala nimmt der Rechner die EELS-Signale jetzt an mehreren - in diesem Falle an bis zu 20 - Stellen gleichzeitig auf, die in dem Energiebereich verteilt liegen, der vom inelastischen Verlustpeak während des Adsorptionsvorgangs überstrichen wird. Die Aufsummierung der einzelnen Intensitäten abzüglich des Untergrundes ist dann ein Maß für die zeitabhängige Bedeckung. Diese Summe wird dann für die Berechnung der relativen Intensität verwendet. Dieses Verfahren ist nur nötig, wenn innerhalb des Verschiebungsbereichs der Verluste noch Struktur auftritt, die man auflösen möchte. Ist dies nicht der Fall, dann genügt es, die Auflösung des Spektrometers hinreichend zu verschlechtern.

3. Meßergebnisse

Bild 17 zeigt typische EEL-Spektren einer Ni(111)-Oberfläche mit kontinuierlichem CO-Angebot bei Kristalltemperaturen von -50°C und 200°C . Das untere Spektrum enthält drei Verlust-peaks mit hoher Intensität bei 48 meV, 240 meV, und 251 meV. Es läßt sich, auch anderen Autoren entsprechend (18,19), wie folgt interpretieren: Die CO-Moleküle dissoziieren nicht und sitzen senkrecht auf der Oberfläche. Die beiden hochfrequenten Verluste sind Anregungen der innermolekularen CO-Streckschwingung, die in der Gasphase 268 meV beträgt, und im adsorbierten Zustand je nach Stärke der CO-Metallbindung zu niedrigeren Energien hin verschoben ist. Der 240 meV - Verlust stammt von CO-Molekülen, die auf zweizähligen Brückenplätzen adsorbiert sind, der 251 meV - Verlust von solchen, die on-top-Positionen einnehmen. Der 48 meV - Verlust entsteht bei Anregung der Molekülschwingung gegen die Nickeloberfläche, wobei seine Asymmetrie durch Überlagerung der hier nicht mehr auflösbaren Peaks beider CO-Adsorbatzustände verursacht sein könnte.

Im oberen Spektrum bei einer relativ hohen Temperatur von 200°C ist die Bedeckung mit CO erheblich geringer: Die Intensitäten der CO-Streckschwingungen sind schwächer geworden und zu 225 meV und 243 meV hin verschoben. Die Adsorbat-Substratschwingung ist im Untergrund nur noch andeutungsweise zu erkennen .

Von den sechs möglichen Schwingungsmoden des CO-Moleküls (in der Brückenposition) sind die vier restlichen frustrierte Translationen und Rotationen mit Energieverlusten bis zu 80 meV, deren Dipolmoment parallel zur Oberfläche gerichtet ist und die daher in beiden Spektren nicht sichtbar sind.

In den folgenden Messungen werden die Adsorptions- und Desorptionskinetik des CO an Hand der zu den Streckschwin-

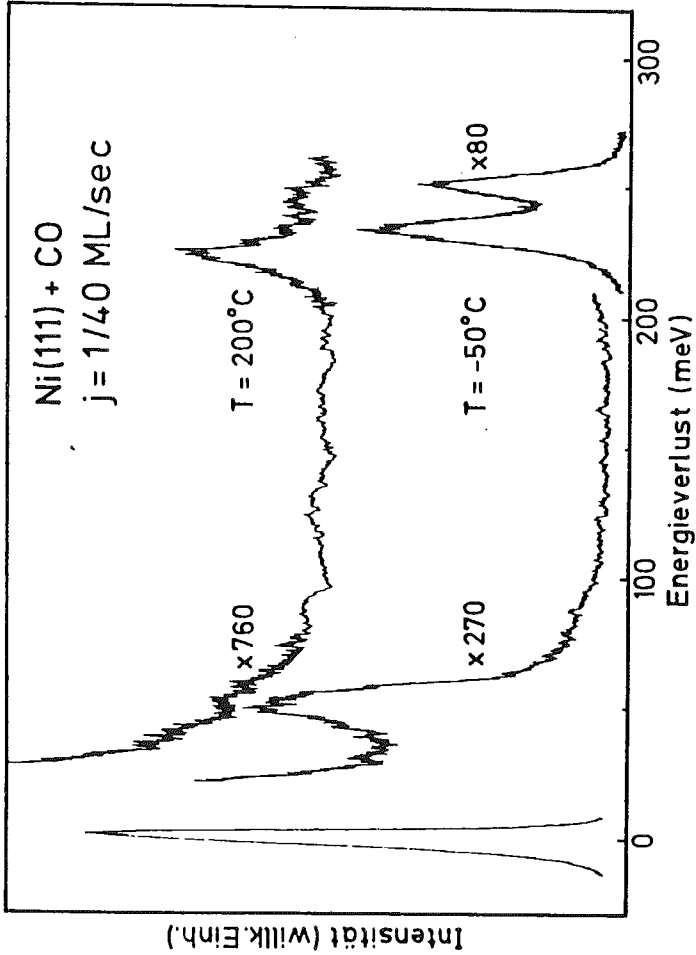


Bild 17: Verlustspektren einer Ni(111)-Oberfläche mit kontinuierlichem CO-Angebot. Die Proben mit 200°C und -50°C haben eine geringe bzw. maximale Bedeckung.

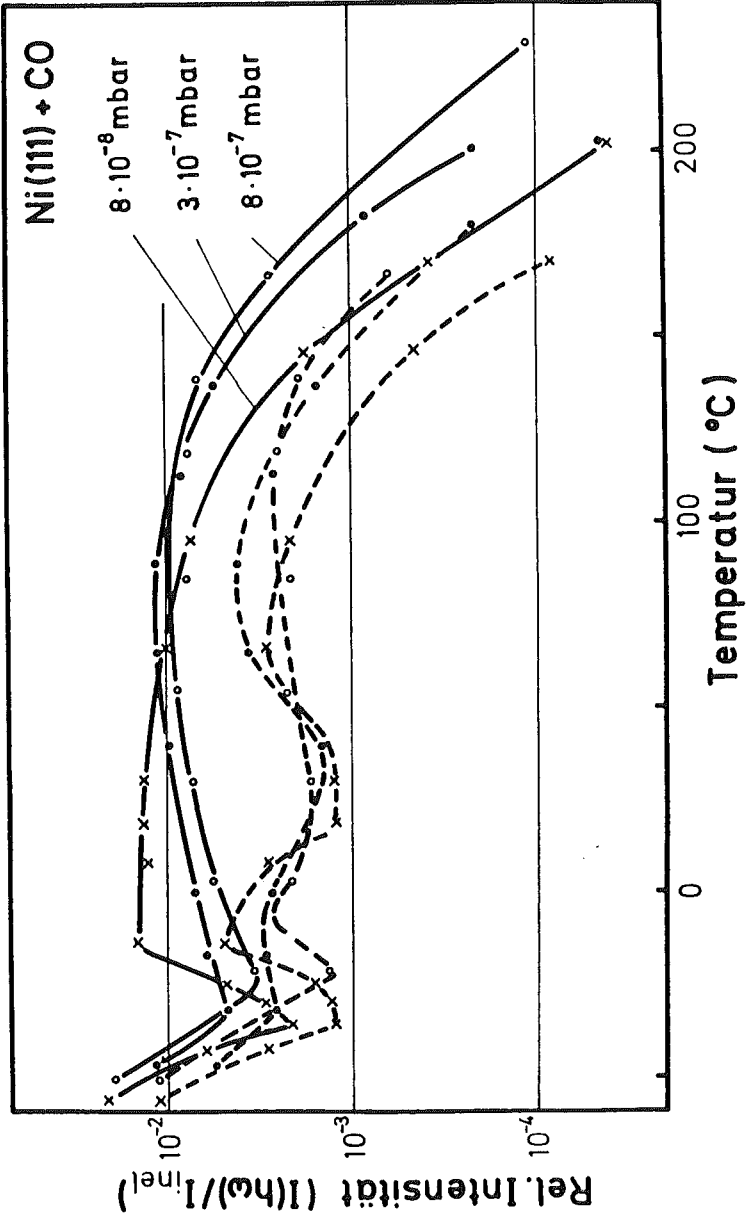


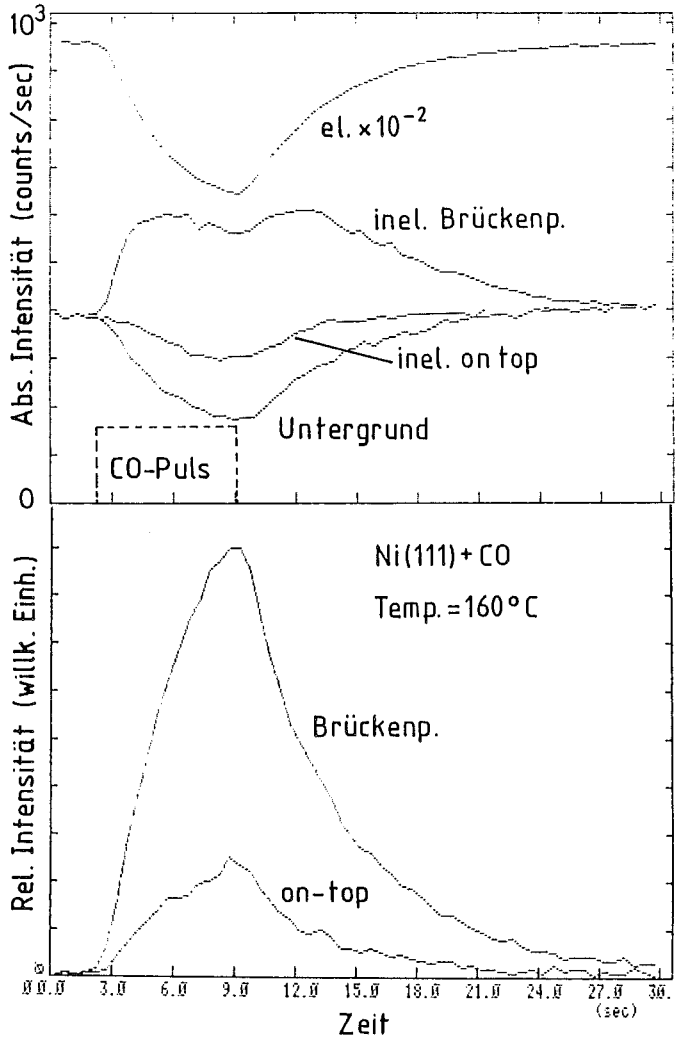
Bild 18: Isobaren des CO in Brücken- (—) und in on-top-Positionen (---) für drei verschiedene Gasflüsse.

gungen gehörenden Verlustpeaks untersucht, da deren Intensitäten leicht zu detektieren sind und zunächst als linear zur Bedeckung angesetzt werden (Kap.II).

In Bild 18 sind drei Isobaren dargestellt, die einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Intensität beider Streckschwingungsverluste geben. Die Messungen wurden statt mit dem Gasstrahlssystem mit einem dünnen zusätzlich montierten Effusionsrohr durchgeführt, das am Kristall die angegebenen Drucke erzeugte. Diese sind aus dem Vergleich mit der Gasstrahlintensität abgeschätzt. Für Temperaturen über 110°C verringern sich die Bedeckungen stetig mit steigender Temperatur. Die Minima, die auch von Erley et al. (18) gemessen wurden, und das unterschiedliche Sättigungsverhalten zu niedrigen Temperaturen hin sind noch gänzlich unverstanden. Mit diesen Messungen konnten keine Precursorzustände nachgewiesen werden.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen mit dem gepulsten CO-Strahl fanden bei Kristalltemperaturen über 110°C statt, da sich dann einerseits CO-Moleküle noch in einer meßtechnisch akzeptablen Zeit von einigen Minuten vollständig desorbieren ließen und andererseits unter 110°C zusätzliche, noch nicht eindeutig geklärte Effekte zu berücksichtigen sind (s.u.). Sie sind beispielhaft dargestellt für eine Temperatur von 160°C in Bild 19:

Der Gasstrahl hat hier ein Verhältnis der Auf-Zu-Zeiten von 7 sec zu 22 sec. In der oberen Bildhälfte sind die vom Rechner aufgenommenen und über viele Perioden gemittelten absoluten Intensitäten des elastisch reflektierten Elektronenstrahls, der beiden Streckschwingungsverluste bei 228 meV und 245 meV sowie des Untergrundes bei 190 meV gegen die Zeit aufgetragen. Hervorzuheben ist das Verhalten des elastischen Peaks, dessen Intensität bei einsetzender Adsorption um 30% abfällt und nach Schließen des CO-Strahls wieder auf den Ausgangswert zurückkehrt. Es beeinflußt folglich neben der CO-Adsorption den Intensitätsverlauf der inelasti-



Bild' 19:

Oben: Zeitabhängige absolute Intensitäten (gemittelt) des elastischen Peaks, der Streckschwingungsverluste in Brücken- und on-top-Positionen und des Untergrundes während einer Pulsperiode des CO-Strahls. Die Öffnungszeit des Strahls ist gestrichelt eingezeichnet.

Unten: Daraus berechnete relative Intensitäten der beiden Streckschwingungsverluste.

schen Verluste, so daß der die on-top-Positionen charakterisierende Verlust bei seinem Erscheinen kleiner wird als das Untergrundniveau bei abgeschaltetem Gaspuls. Der Untergrund ändert sich affin zum elastischen Peak. Die relativen Intensitäten der beiden Verluste sind in der unteren Bildhälfte dargestellt. Die Adsorptionsphasen für die Besetzung von on-top- und Brückenpositionen durch CO fallen exakt mit der Phase des Gasstrahlpulses zusammen, außerdem finden Adsorption und Desorption aus beiden Zuständen - beginnend bzw. endend bei einer reinen Oberfläche - parallel zur gleichen Zeit statt. Die CO-Moleküle nehmen also, wie oben bereits erwähnt, auch schon bei geringen Bedeckungen on-top-Positionen ein und nicht erst, nachdem die Brückenpositionen besetzt worden sind (13). Weiter ist daraus zu folgern, daß es keine Übergänge von einem Zustand in den anderen gibt.

Eine recht anschauliche Darstellung über die Entwicklung des Energieverlustspektrums während der Adsorption zeigt Bild 20. Ein Ausschnitt des Spektrums mit den beiden Verlustpeaks, allerdings noch überlagert mit nicht vollständig herausgemitteltem Rauschen, ist hier für eine Temperatur von 150°C zweidimensional gegen die Zeit aufgetragen.

Das auffällige Verhalten der Intensität der elastisch reflektierten Elektronen während der Adsorption ist bei Temperaturen unter 110°C sogar noch ausgeprägter als im oben beschriebenen Fall. Wie in Bild 21 dargestellt, durchläuft die Intensität ein Minimum, bevor sie den Sättigungswert der Adsorptionsphase erreicht. Diese Kurve wurde für einen einzelnen Adsorptionsvorgang mit einem xy-Schreiber aufgenommen.

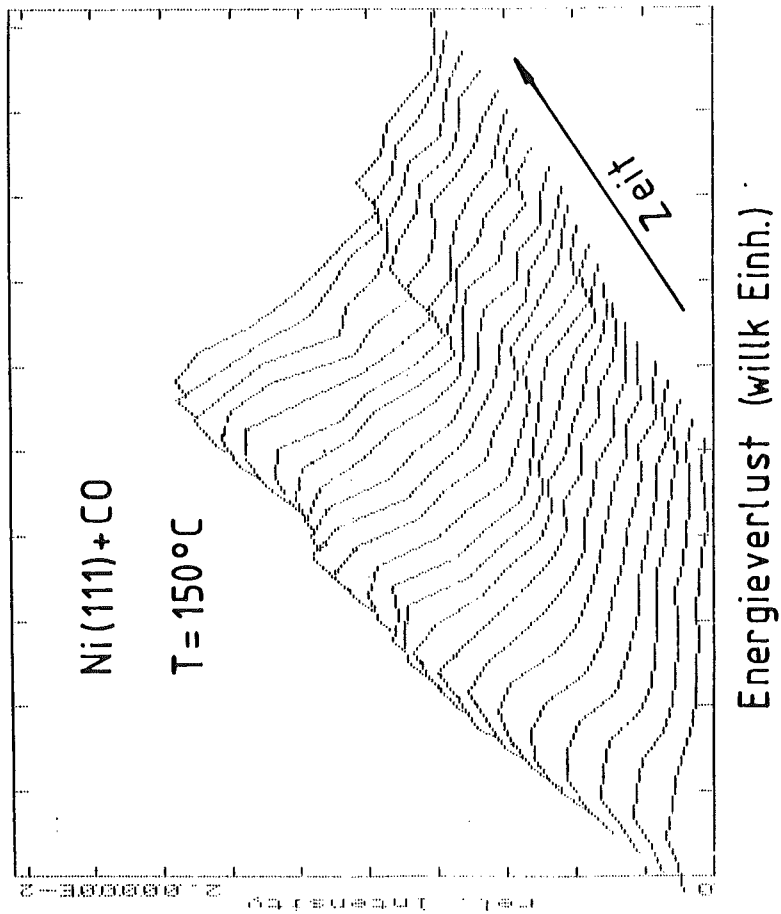


Bild 20: Zweidimensionale Darstellung eines Ausschnittes des EEL-Spektrums von CO/Ni(111) mit den beiden Streckenschwingsungsverlusten.

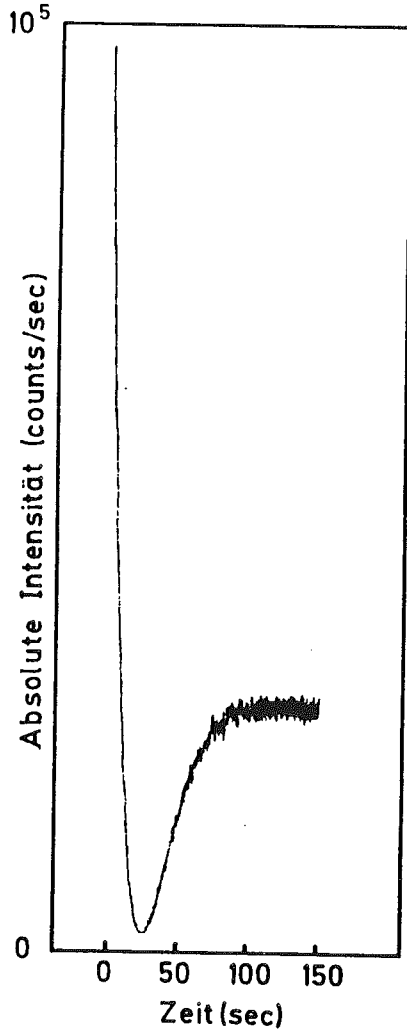


Bild 21:
Absolute Intensität der elastisch gestreuten Elektronen während der Adsorption von CO auf Ni(111) bei 20°C . Zu Beginn ist die Oberfläche rein.

4. Auswertung

Die Adsorptions- und Desorptionskurven, die mit dem Rechner und für niedrigere Temperaturen auch mit dem xy-Schreiber gemessen wurden, werden für alle Kristalltemperaturen in Bezug auf die Gleichungen in Kap.V.1 analysiert, um so die den Chemisorptionsprozeß CO/Ni bestimmenden Parameter zu berechnen.

4.1 Desorptionsprozeß

Die Desorptionskurven sind in Bild 22 für einige Temperaturen halblogarithmisch aufgetragen. Hier bezieht sich die relative Bedeckung auf den Maximalwert der relativen Intensität, der bei Absättigung der Oberfläche mit CO erreicht werden kann und aus einem Vergleich mit den Isobaren bestimmt wird.

Die Meßpunkte lassen sich über einen Bereich von eineinhalb Größenordnungen, d.h. bis an die Meßgrenze der EELS, sehr gut durch Geraden interpolieren. Das bedeutet, daß die Intensitäten exponentiell abfallen und daß die Desorption von CO auf Ni(111) aus beiden Zuständen ein Prozeß erster Ordnung ist.

Aus den Steigungen dieser Geraden und dem $1/e$ -Abfall der übrigen Rechnerkurven ergeben sich die mittleren Verweilzeiten $\tau = 1/D$ der CO-Moleküle auf der Nickeloberfläche für die jeweiligen Temperaturen.

In den weiterführenden Messungen wurde zunächst nur die Besetzungskinetik der CO-Moleküle in Brückenpositionen in einem größeren Temperaturbereich untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 23 zusammengefaßt:

Werden die Verweilzeiten reziprok und halblogarithmisch gegen die reziproke Temperatur $1/T$ aufgetragen, so läßt sich

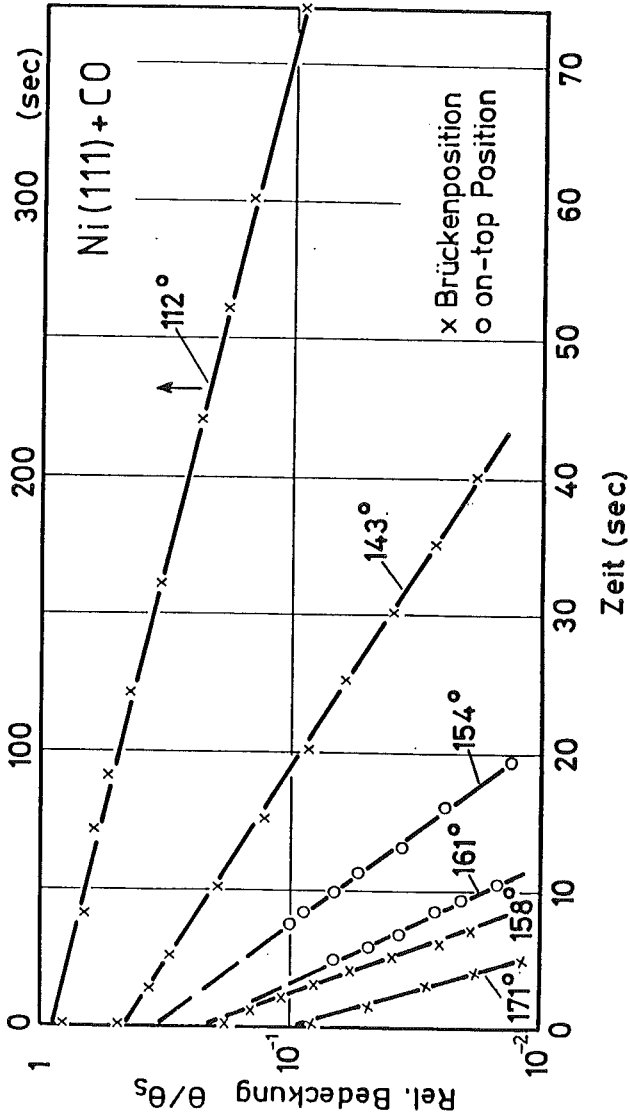


Bild 22: Halblogarithmische Darstellung der zeitabhängigen, auf den Sättigungswert normierten relativen Verlustintensität beider Streckschwingungsverluste während der Desorptionsphase, gemessen bei den angegebenen Kristalltemperaturen.

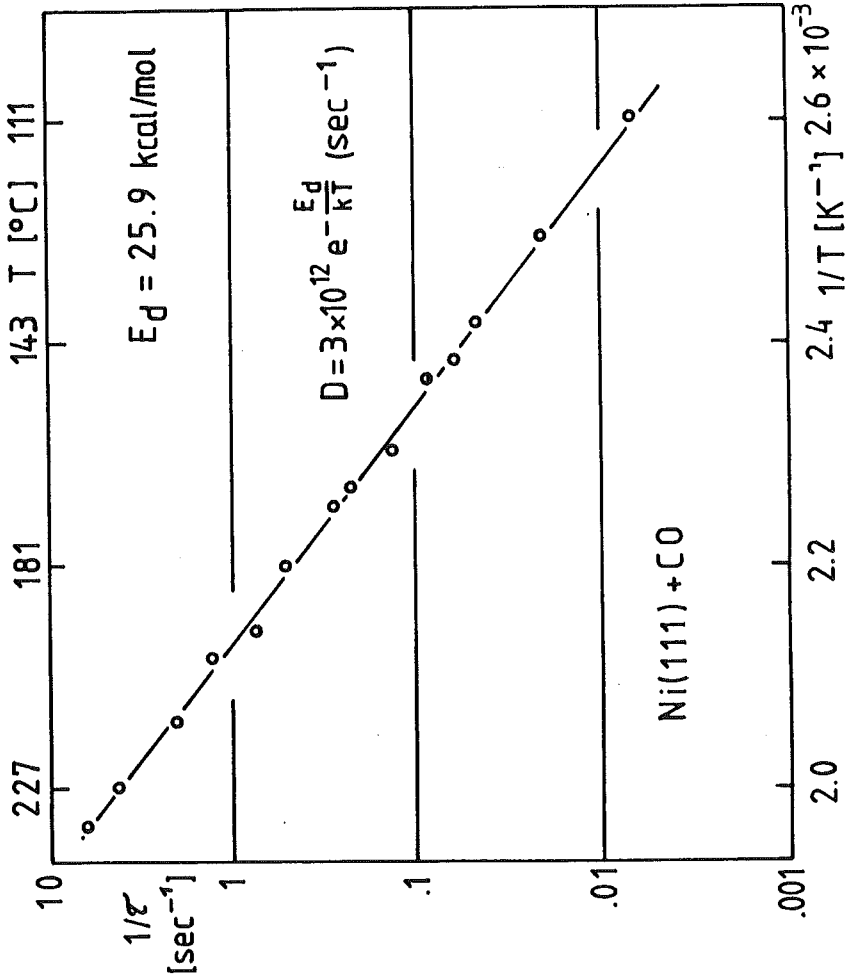


Bild 23: Desorptionswahrscheinlichkeit der CO-Moleküle in Brückenpositionen in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

ihr funktionaler Zusammenhang wieder sehr gut durch eine Gerade beschreiben. Aus der Steigung berechnet sich die Aktivierungsenergie der Desorption zu

$$E_d = 25.9 \text{ kcal/mol} = 1.12 \text{ eV/Teilchen}$$

und aus dem Ordinatenabschnitt der präexponentielle Faktor zu

$$v = 3.2 \cdot 10^{12} / \text{sec.}$$

Als Endergebnis läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit exponentiell darstellen als

$$D(T) = 3.2 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-1.12 \text{ eV}/kT) \text{ (sec}^{-1}\text{)}.$$

4.2 Adsorptionsprozeß

Der Anfangshaftekoeffizient $S(T)$ für die Zustände in Brückenpositionen wird aus der Anfangssteigung der Adsorptionskurven, d.h. bei sehr geringen Bedeckungen, berechnet: $jS = d\theta/dt$.

Die Adsorptionskurven wurden für die niedrigen Temperaturen mit dem xy-Schreiber bei jeweils einzelnen Adsorptionsvorgängen und bei höheren Temperaturen mit dem Rechner aufgenommen. Die relative Bedeckung θ ist wieder normiert auf die maximale relative Intensität bei Sättigungsbedeckung.

Im ganzen Temperaturbereich von 0°C bis 200°C ergibt sich ein konstanter Wert von $jS = 2.5 \cdot 10^{-2} / \text{sec}$. Mit $j=1/40 \text{ sec}^{-1}$ ergibt sich hieraus ein Anfangshaftekoeffizient von $S \approx 1$ (Bild 24).

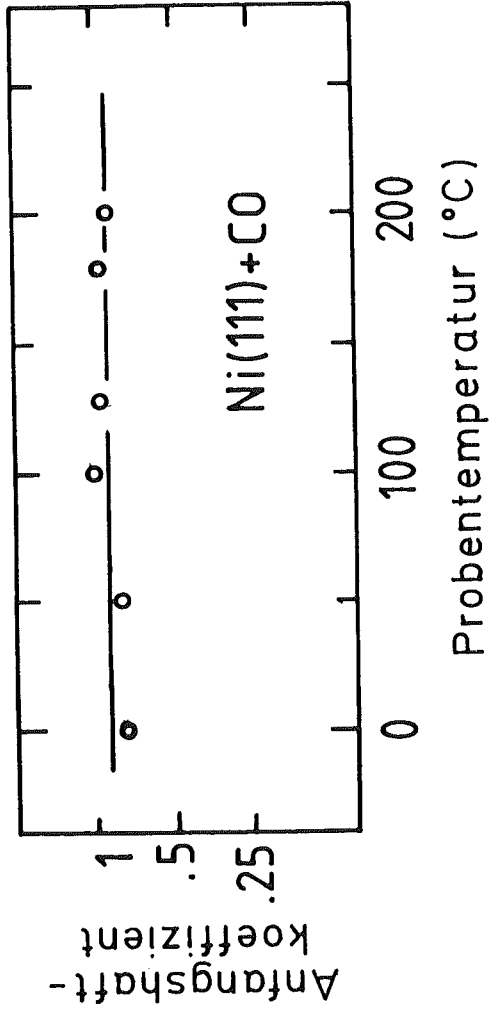


Bild 24: Anfangskoeffizient der CO-Moleküle in Brückenpositionen in Abhängigkeit von der Temperatur.

5. Diskussion

Das einfache Modell der Desorptionskinetik beschreibt die hier dargestellten Ergebnisse so eindeutig, daß an seiner Anwendbarkeit innerhalb des gemessenen Parameterfeldes kein Zweifel besteht, d.h. die Desorptionsenergie und der präexponentielle Faktor sind temperaturunabhängig und damit auch im beobachteten Bereich unabhängig von der Bedeckung. Es ist noch zu diskutieren, wo die Grenzen dieser Ergebnisse liegen und wodurch sie bestimmt sind.

Den Isobaren ist zu entnehmen, daß die Bedeckung bei Temperaturen von 227°C bis 111°C von Null bis fast auf den mit EELS gemessenen Maximalwert der relativen Intensität ansteigt. Dieser Sättigungswert ändert sich kaum - abgesehen von den Minima - im Temperaturbereich zwischen -50°C und 110°C und legt so die Sättigungsbedeckung fest. Aus dem Vergleich mit LEED-Untersuchungen (12,14,16) ist bekannt, daß nach Einlaßdosen von mehreren Langmuir bei Raumtemperatur alle zweizähligen Brückenplätze besetzt sind, entsprechend $\theta=0.5$ Monolagen. Bei erhöhtem Partialdruck werden auch bei Raumtemperatur on-top-Positionen eingenommen (16), deren Besetzung aber reversibel mit dem Druck ist. Aus den Isobaren und Bild 19 geht hervor, daß auch bei höheren Temperaturen on-top-Positionen von Anfang an besetzt werden, und zwar nicht erst nach Kompression der Adsorbatschicht in Brückenpositionen.

Es findet kein Aufbau mehrerer Adsorbatschichten statt, da auch bei noch so hohen Gasdosen und niedrigen Temperaturen keine qualitativen Änderungen der EEL-Spektren auftreten, nämlich das Verschwinden von Verlustpeaks, die Metall-Adsorbatanregungen charakterisieren, und das Erscheinen neuer Verluste, die eventuell mit der Gasphasenfrequenz des CO übereinstimmen.

Es ist jedenfalls anzunehmen, daß bei einer Temperatur von 110°C nahezu eine Sättigungsbedeckung des Kristalls von $\theta=0.5$ Monolagen gegeben ist. Aus der Korrelation zwischen dem durchgemessenen Temperaturbereich und den dazugehörigen Bedeckungen folgt dann, daß die Desorptionsenergie $E_d=25.9\text{kcal/mol}$ für die Adsorbate auf Brückenpositionen in einem Bereich von $0 - \approx 0.5$ Monolagen konstant ist. Dieses Ergebnis ist mit dem von Christmann (14) zu vergleichen, bei dem die Desorptionsenergie stufenweise von 30 kcal/mol ($\theta<0.1$) über 26.5 kcal/mol ($\theta=0.1 \dots 0.3$) auf 23 kcal/mol ($\theta=0.3 \dots 0.5$) abnimmt und die Abweichungen bei niedrigen Bedeckungen mit Verunreinigungen der Probe sowie geringer Meßempfindlichkeit und bei hohen Bedeckungen mit repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten erklärt wird. Die Übereinstimmung beider Ergebnisse in mittleren Bedeckungsbereichen ist ausgezeichnet, die Abweichungen für hohe Bedeckungen ließen sich nur durch eine zu weit reichende Bedeckungsskala erklären, verursacht durch die nicht genau genug bekannte relative Intensität des EELS-Signals bei Sättigungsbedeckungen.

Das gleiche Problem stellt sich bei der Berechnung des Anfangshafkoeffizienten S , der aufgrund der Unsicherheit der Sättigungsintensität nicht unbedingt bei 1 , sondern möglicherweise zwischen 0.8 und 1 liegt, aber auf jeden Fall konstant ist im Temperaturbereich von 0°C bis 200°C . Das Resultat bestätigt nicht das von Ibach et al. (17), bei denen der Anfangshafkoeffizient von Zimmertemperatur bis 130°C von 1 auf 0.5 abfällt. Deren präexponentieller Faktor steigt für $\theta=0\dots 0.4$ Monolagen um vier Größenordnungen von $10^{17}/\text{sec}$ auf $10^{21}/\text{sec}$ an. Vermutlich dürften diese drastischen Unterschiede der Meßergebnisse darin zu suchen sein, daß dort die Annahmen aus der Adsorptionstheorie, die mit in die Berechnung von S und v einbezogen werden, nicht mehr zutreffen.

Der hier gewonnene Wert von $3.2 \cdot 10^{12}/\text{sec}$ stimmt jedenfalls mit den Daten von CO auf Übergangsmetallen ($10^{12}\dots 10^{13}/\text{sec}$)

(52) recht gut überein. Da er ja - anschaulich - die Schwingungsfrequenz angibt, mit der das Adsorbatteilchen die Oberfläche verlassen will (Kap.V.1.1), sollte er mit der CO-Metallfrequenz des EEL-Spektrums (48 meV) vergleichbar sein. Tatsächlich stimmt er hiermit bis auf einen Faktor 3 (16 meV) überein. Angesichts der üblichen Unsicherheit von mindestens einer halben Größenordnung für ν , liefert dieser Vergleich einen überzeugenden Beweis für die Genauigkeit der Meßmethode.

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Sättigungsbedeckung aus der EELS-Intensität läuft letztlich immer auf die Frage hinaus, wie sich das Dipolmoment einzelner CO-Moleküle zu höheren Bedeckungen hin ändert, ob Dipolwechselwirkungen zwischen ihnen stattfinden und wieweit die Proportionalität zwischen der EELS-Intensität und der Anzahl der Adsorbatteilchen dadurch beeinflußt wird. Diese Effekte könnten durch eine weitere Kompression der Adsorbatschicht über $\theta=0.57$ hinaus noch verstärkt werden. Grundsätzlich könnte sich diese Frage klären lassen, wenn das Verhalten der Intensität der elastisch reflektierten Elektronen verstanden ist. Diese Intensität fällt ab und durchläuft bei Temperaturen unter 110°C ein Minimum, nachdem CO auf eine saubere Fläche aufgelassen wird (Bild 21). Der Effekt kann nicht allein mit einer Änderung der Austrittsarbeit und einer dadurch bedingten Defokussierung des Elektronenstrahls begründet werden, da eine Gegenspannung am Kristall keine Wiederherstellung der alten Intensität bewirkt und außerdem in der Literatur über keine Extrema in der Austrittsarbeitsänderung in Abhängigkeit von der Bedeckung berichtet wird. Messungen zur Abhängigkeit dieses Effekts von der Primärenergie zeigen eindeutig, daß hier eine Änderung des Reflexionskoeffizienten mit der Bedeckung mit zu berücksichtigen ist, d.h., daß es sich also um einen dynamischen Effekt handelt.

V. Schluß

Die Ergebnisse zeigen in experimenteller Hinsicht, wie mit der EEL-Spektroskopie nicht nur die strukturelle Anordnung von Adsorbaten auf einer Oberfläche aufgeklärt werden kann, sondern auch die Adsorptions- und Desorptionskinetik einzelner Zustände und/oder ihre gegenseitige Abhängigkeit.

Für Si(111)- und Si(100)-Flächen wurden in einem Adsorptionsmodell die Sättigungsbedeckungen einzelner Zustände mit Wasserstoff berechnet. Es zeigte sich, daß die Desorptionsprozesse nach verschiedenen Mechanismen ablaufen. Das Adsorptionsmodell unterstützt die Adatom- und Inselmodelle (3,5) zur 7×7 -Fläche. Diese Modelle stellen die passende Anzahl der einzelnen Platztypen (SiH- und SiH₂-Plätze) zur Verfügung, um die gemessenen Adsorptionskurven rechnerisch optimal zu beschreiben. Als Voraussetzung für diese Ergebnisse wurde zunächst nachgewiesen, daß Wasserstoff auf der Siliziumoberfläche keine Korrosion verursacht.

Die Kombination des EEL-Spektrometers mit einem Gasstrahlensystem hat mit den zeitabhängigen Messungen die bisherigen Meßmöglichkeiten der EEL-Spektroskopie enorm erweitert. Diese Meßanordnung hat die in sie gesetzten Erwartungen voll erfüllt, da bereits die Testmessungen am System CO/Ni(111) bisherige Ergebnisse sowohl bestätigt als auch aufgrund der Empfindlichkeit und der Direktheit der Meßmethode verbessert haben. Dazu gehören die Daten über die Desorptionsenergie, den präexponentiellen Faktor, den Anfangskoeffizienten und die Ordnung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse für einzelne Adsorptionszustände.

Es sind hier noch nicht alle Möglichkeiten dieser Anlage ausgeschöpft worden, wie z.B. die Variation der Gasstrahlintensität oder der Mischung verschiedener Gase im Strahl.

Auf diese Weise ergeben sich weitere interessante Experimente über kompliziertere Chemisorptionsprozesse, in denen Reaktionsabläufe von Adsorbaten untereinander auf der Oberfläche in allen Einzelschritten untersucht werden können.

Nomenklatur

Es sind die Symbole aufgeführt, die bei den Berechnungen zu den Adsorptionssystemen H/Si und CO/Ni benutzt wurden.

D	Desorptionswahrscheinlichkeit
E_d	Desorptionsenergie
j	Gasflußdichten
k	Boltzmannkonstante
m	Ordnung des Adsorptions/Desorptionsprozesses
n	Koordinationszahl
R_{100}	Verhältnis der Flächen von Desorptionsmaxima bei TDS
R_{111}	
S	Anfangskoeffizient bei CO/Ni
S_H	} Wahrscheinlichkeiten eines Wasserstoffatoms, Einfach- } plätze (H) oder Doppelplätze (HH) zu besetzen bzw. } aus ihnen zu desorbieren
S_{HH}	
D_H	
D_{HH}	
t	Zeit
T	Kristalltemperatur
v	Präexponentieller Faktor
θ	Bedeckung von Nickel mit CO
θ_H^S	Bedeckung für Einfachplätze bei H/Si
θ_H^d	Bedeckung für einfach besetzte Doppelplätze
θ_{HH}^d	Bedeckung für zweifach besetzte Doppelplätze
θ_t	Gesamtbedeckungen bei H/Si
τ	Mittlere Verweilzeit eines Teilchens auf der Oberfläche
s	Index: Sättigungsfall

Literaturverzeichnis

- (1) J.J.Lander, in: Progress in Solid State Chemistry, Vol.2, Ed. H.Reiss (Pergamon Press, Oxford 1965)
- (2) W.A.Harrison, Surf. Sci. 55 (1976) 1
- (3) G.Binnig, H.Rohrer, G.Gerber und E.Weibel, Phys. Rev. Letters 50 (1983) 120
- (4) J.C.Phillips, Phys. Rev. Letters 45 (1980) 905
- (5) M.J.Cardillo, Phys. Rev. B23 (1983) 4279
E.G.McRae, Surf. Sci. 124 (1983) 106
- (6) D.J.Chadi, R.S.Bauer, R.H.Williams, G.V.Hunson, R.Z.Bachrach, J.C.Mikkelson, Jr., F.Houzay, G.M.Guicher, R.Pincheaux und Y.Petroff, Phys. Rev. Letters 44 (1980) 799
- (7) P.Mark, J.D.Levine und S.M.McFarlane, Phys. Rev. Letters 38 (1977) 1408
- (8) U.Köhler, Diplomarbeit, Universität Hannover (1983)
- (9) J.Leifels, Diplomarbeit, Universität Hannover (1984)
- (10) H.Froitzheim, U.Köhler und H.Lammering, Surf. Sci. 149 (1985) 537
- (11) H.Froitzheim, U.Köhler und H.Lammering, Phys. Rev. B30 (1984) 5771
- (12) M.Trenary, K.J.Uram, F.Boszo und J.T.Yates, Jr., Surf. Sci. 146 (1984) 269

- (13) J.C.Campuzano und R.G.Greenler,
Surf. Sci. 83 (1979) 301
- (14) K.Christmann, O.Schober und G.Ertl,
J. Chem. Phys. 60 (1974) 4719
- (15) H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers und E.E.Latta,
Surf. Sci. 57 (1976) 475
- (16) J.C.Campuzano, R.Dus und R.G.Greenler,
Surf. Sci. 102 (1981) 172
- (17) H.Ibach, W.Erley und H.Wagner,
Surf. Sci. 92 (1980) 29
- (18) W.Erley, H.Wagner und H.Ibach,
Surf. Sci. 80 (1979) 612
- (19) J.C.Bertolini und B.Tardy, Surf. Sci. 102 (1981) 131
- (20) G.Doyen und G.Ertl, Surf. Sci. 43 (1974) 197
- (21) H.Froitzheim, in: Electron Spectroscopy for Surface
Analysis, Ed. H.Ibach (Springer, Berlin, 1977)
- (22) H.Ibach und D.L.Mills, Electron Energy Loss
Spectroscopy and Surface Vibrations
(Academic Press, New York, 1982)
- (23) E.Evans und D.L.Mills,
Phys. Rev. B5 (1972) 4126
- (24) A.F.Holleman und E.Wiberg, Lehrbuch der
anorganischen Chemie (de Gruyter, Berlin, 1971)

- (25) H.Froitzheim, H.Lammering und H.L.Günter,
Phys. Rev. B27 (1983) 2278
- (26) H.Wagner, R.Butz und D.Bruchmann,
Solid State Commun. 38 (1981) 1155
- (27) H.Froitzheim, H.Ibach und S.Lehwald,
Phys. Rev. Letters 34 (1975) 247
- (28) M.H.Brodsky, M.Cardona und J.J.Cuomo,
Phys. Rev. B16 (1977) 3556
- (29) J.A.Schaefer, F.Stucki, J.A.Anderson, G.J.Lapeyre
und W.Göpel, Surf. Sci. 140 (1984) 207
- (30) E.Martinez und M.Cardona,
Phys. Rev. B28 (1983) 880
- (31) L.C.Feldman, P.J.Silverman und I.Stensgaard,
Nucl. Instr. Methods 168 (1980) 589
- (32) D.E.Eastman und F.J.Himpfel,
Solid State Commun. 35 (1980) 345
- (33) U.Backes und H.Ibach,
Solid State Commun. 40 (1981) 575
- (34) H.Froitzheim, H.Ibach und D.L.Mills,
Phys. Rev. B11 (1975) 4980
- (35) P.P.Auer und W.Mönch,
Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.2 (1974) 397
- (36) J.Clabes und M.Henzler,
Phys. Rev. B21 (1980) 625

- (37) S.M.Sze, Physics of Semiconductor Devices
(Wiley, New York, 1981)
- (38) A.Klein, Dissertation, RWTH Aachen (1968)
- (39) F.P.Netzer und T.E.Madey,
J. Chem. Phys. 76 (1982) 710
- (40) G.Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772
- (41) S.Cerny, in: The Chemical Physics of Solid Surfaces
and Heterogenous Catalysis, Vol.2,
Ed. D.A.King und D.P.Woodruff
(Elsevier, Amsterdam, 1983)
- (42) A.Clark, The Theory of Adsorption and Catalysis
(Academic Press, New York, 1970)
- (43) V.Ponec, Z.Knor und S.Cerny,
Adsorption on Solids
(Butterworth, London, 1974)
- (44) L.A.Petermann, in: Progress in Surface Science,
Ed. S.G.Davison (Pergamon Press, Oxford, 1972)
- (45) J.B.Anderson, in: Molecular Beams and Low Density
Gasdynamics, Ed. P.P.Wegener (Dekker, New York, 1974)
- (46) J.Ross, in: Advances in Chemical Physics, Vol.X,
Ed. J.Ross (1966)
- (47) K.Winkelmann, Diplomarbeit, MPI für Strömungs-
forschung, Göttingen, 1973

- (48) H.Ashkenas und F.S.Sherman, in:
IV.Symposium of Rarefied Gasdynamics,Vol.2,
Ed. J.H.de Leeuw (Academic Press, New York, 1966)
- (49) J.B.Anderson und J.B.Fenn, Phys. Fluids 8 (1965) 780
- (50) W.Erley, K.Besocke und H.Wagner,
J. Chem. Phys. 66 (1977) 5269
- (51) R.F.Willis,A:A:Lucas und G.D.Mahan, in: The Chemical
Physics of Solid Surfaces and Heterogenous Catalysis,
Vol.2, Ed. D.H.King und D.P.Woodruff
(Elsevier, Amsterdam, 1983)
- (52) D.Menzel, in: Topics in Applied Physics, Vol.4,
Ed. R.Gomer (Springer, Berlin, 1975)

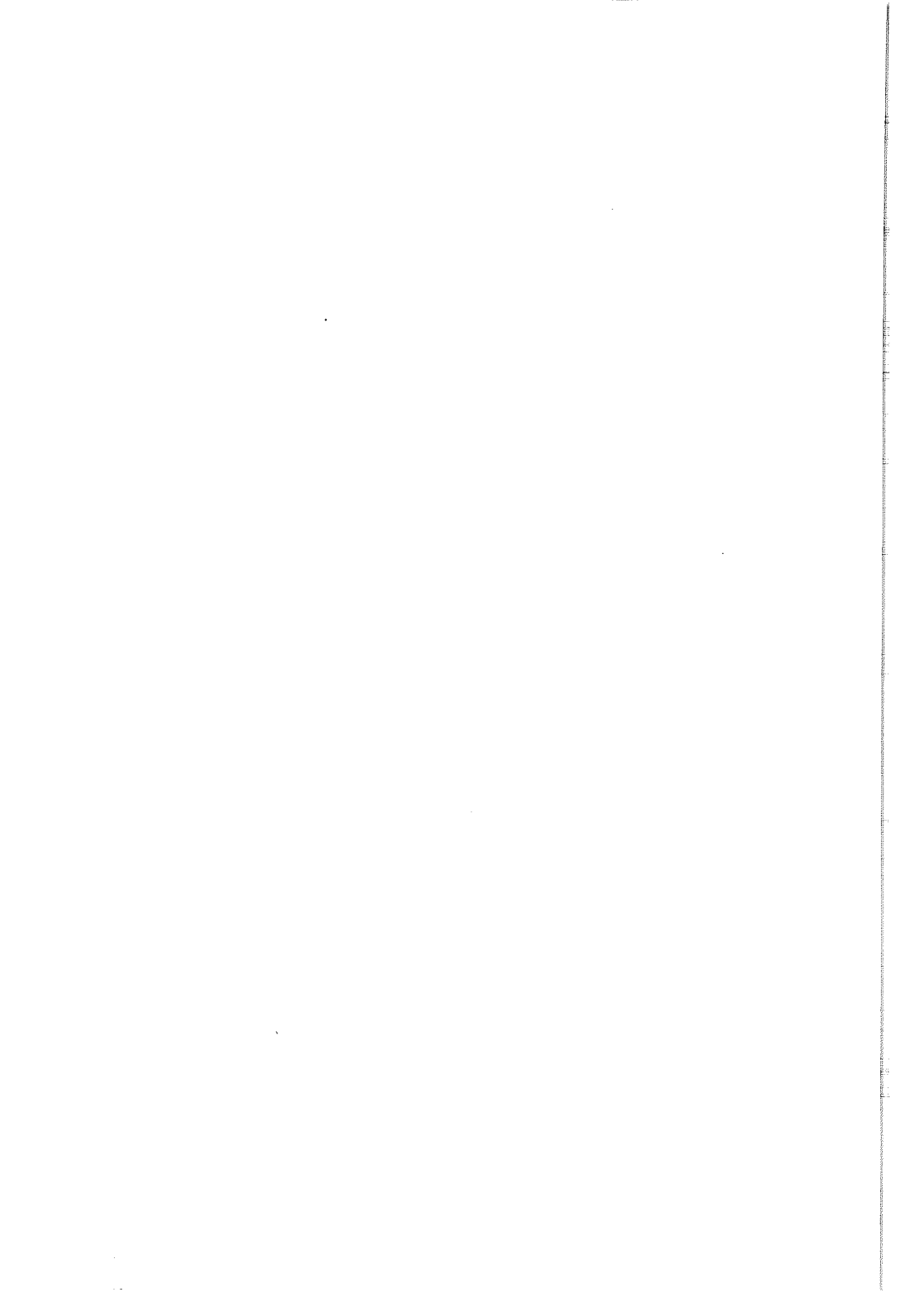
Danksagung

Herrn Prof. Dr. M.Henzler danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H.Froitzheim für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin sei den Mitarbeitern des Instituts für ihre Hilfsbereitschaft gedankt, insbesondere Herrn Dipl.-Phys. U.Köhler für die angenehme Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt, besonders Herrn A.Zisenis, danke ich für die Hilfe beim Aufbau des Gasstrahlsystems.



Lebenslauf

Heinrich Lammering

23.8.1954 Geboren in Meppen (Emsland)

1961 - 65 Besuch der Grundschule in Osnabrück

1965 - 73 Besuch des Ernst-Moritz-Arndt-Gymnasiums
 in Osnabrück

14.5.1973 Abitur

1.7.1973 Grundwehrdienst
- 30.9.74

Okt.1974 Studium der Physik an der Universität Hannover
- Mai 81

12.5.1981 Diplomhauptprüfung

seit Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
1.7.1981 Institut für Festkörperphysik der
 Universität Hannover

