

# **Photoemissions-Elektronenmikroskopie an Adsorbatsystemen**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich für Physik  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Michael Dunin v. Przychowski  
geb. in Hanau

Wertheim, im September 2005

Tag der Disputation: 16. Dezember 2005

### **Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge, die bisher aus dieser Arbeit hervorgegangen sind:**

- M. Dunin v. Przychowski, G.K.L. Marx, G.F. Fecher und G. Schönhense, *A Spatially Resolved Investigation of Oxygen Adsorption on Polycrystalline Copper and Titanium by Means of Photoemission Electron Microscopy*, Surf.Sci. 549 (2004) 37
- M. Dunin v. Przychowski, G.K.L. Marx, H. Wiechert und G. Schönhense, *Real-Space Observation of Xenon Adsorption and Desorption Kinetics on Graphite (0001) by Photoemission Electron Microscopy*, Surf. Sci. 541 (2003) 46
- M. Dunin von Przychowski, G. K. L. Marx, G. Schönhense, *Adsorption and desorption kinetics of Xe monolayers on graphite (0001) observed by photoemission electron microscopy*, Dreiländertagung 01, Innsbruck, September 2001
- M. Dunin v. Przychowski, G.K.L. Marx und G. Schönhense, *Photoemissionselektronenmikroskopie an Physisorbatsystemen*, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, März 1998
- M. Dunin v. Przychowski, G.K.L. Marx, and G. Schönhense, *Adsorptions- und Desorptionsstudien auf Oberflächen mittels PEEM*, Frühjahrstagung der DPG, Münster, März 1997 (O 26.2)
- G.K.L. Marx, M. Dunin v. Przychowski, M. Klais und G. Schönhense, *Einsatzmöglichkeiten eines Emissionselektronenmikroskops in der Oberflächenphysik*, Dreiländertagung 97, Regensburg, September 1997
- M. Dunin v. Przychowski, G.K.L. Marx, and G. Schönhense, *Time resolved imaging of oxygen coverage on metal surfaces*, AOFA 9, Angewandte Oberflächenanalytik, Aachen, Juni 1996
- G.K.L. Marx, M. Dunin v. Przychowski, B. Krömker, Ch. Ziethen und G. Schönhense, *Construction of a UHV Emission Electron Microscope with Preparation Chamber*; in: *Electron Microscopy 1994*, Hrsg. B. Jouffrey and C. Colliex, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1994, Bd. 1, S. 239
- G.K.L. Marx, M. Dunin v. Przychowski, B. Krömker, Ch. Ziethen und G. Schönhense, *Das Mainzer Emissionselektronenmikroskop*, Forschungsmagazin der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, März/April (1994), S. 26–37
- G.K.L. Marx, M. Dunin v. Przychowski, W. Grahnis und G. Schönhense, *Bericht über den Aufbau des Mainzer Emissionselektronenmikroskops*, Optik, Suppl. 5 (Bd. 94) (1993) 135

### **Weitere Veröffentlichungen:**

- G. Schönhense, G.K.L. Marx, M. Dunin v. Przychowski, C. Lorenz-Haas, M. Stamm, U. Kleinberg, *Analysis of UV standing waves in a polymer film using photoelectron microscopy*, Appl. Phys. (eingereicht)
- J. Dirscherl, M. Dunin v. Przychowski, *Bedienungsfreundliche Führung von Vakuumprozessen mit dem PC*, GIT Labor-Fachzeitschrift 10 (2002) 1111
- J. Dirscherl, R. Lachenmann, M. Dunin v. Przychowski, *Schnelle Verdampfung mit geringerem Bedienaufwand durch neue Algorithmen*, GIT Labor-Fachzeitschrift 6 (2002) 711
- G.K.L. Marx, M. Dunin v. Przychowski und G. Schönhense, *Abbildung von magnetischen Domänen in der Schwellenphotoemissionselektronenmikroskopie (TPEEM) mittels magnetischem Dichroismus*, Frühjahrstagung der DPG, Münster, März 1997 (AM 15.4)
- G.K.L. Marx, M. Dunin v. Przychowski und G. Schönhense, *Lorentzmikroskopie an SmFeTi - und Nd<sub>17</sub>Fe<sub>78</sub>Cu<sub>5</sub>B<sub>5</sub> - Hartmagneten mittels Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM)*, Frühjahrstagung der DPG, Münster, März 1997 (AM 8.7)
- M. Dunin v. Przychowski, G.K.L. Marx, C. Lorenz, P. Vanhooren, M. Stamm und G. Schönhense, *Photoemissionselektronenmikroskopische Beobachtung der Entnetzung dünner Polymerfilme auf Silizium*, Frühjahrstagung der DPG, Münster, März 1997 (PO 4.12)
- M. Schreck, G.K.L. Marx, M. Dunin v. Przychowski, M. Christ, G. Schönhense und B. Stritzker, *Untersuchung der Elektronenemission von strukturierten Diamantschichten mit hochauflösender Emissionselektronenmikroskopie*, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, März 1996 (DS 39.32)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Aufbau des Experiments</b> .....	<b>3</b>
2.1 Prinzip des Emissions-Elektronenmikroskops und seiner Elektronenoptik .....	4
2.2 Gesamtaufbau und Präparationskammer .....	8
2.3 Helium-Kryostat und Temperaturcontroller .....	10
2.4 Experimentsteuerung .....	16
2.5 Anregungsquellen .....	18
2.6 Bilderfassung und Verarbeitung .....	20
<b>3. Kontrastmechanismen im PEEM</b> .....	<b>24</b>
3.1 Austrittsarbeit.....	24
3.2 Smoluchowski-Effekt .....	29
3.3 Resonante Anregung .....	31
3.4 Topographiekontrast und andere Kontrastmechanismen.....	35
<b>4. Theoretische Grundlagen der Adsorption</b> .....	<b>37</b>
4.1 Physisorption.....	37
4.2 Chemisorption.....	38
<b>5. Chemisorptionsexperimente</b> .....	<b>42</b>
5.1 Sauerstoff-Chemisorption und Oxidation .....	42
5.2 Sauerstoff auf Kupfer.....	45
5.3 Sauerstoff auf Titan.....	55
5.4 Desorptionsverhalten des Sauerstoffs auf Titan und Kupfer .....	62
5.5 Bildung von Ätzlochkeimen in Kohlenstofflagen auf Molybdän.....	66
<b>6. Physisorptionsexperimente</b> .....	<b>71</b>
6.1 Präparation des Substrats .....	73
6.2 Physisorption von Xenon auf Graphit.....	76
6.3 Desorptionsverhalten .....	87
6.4 Zusammenfassung der Xenon-Messungen .....	95
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>97</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>99</b>
A1 Bedienung der Bildverarbeitungs- und Steuerungssoftware.....	99
A2 Bedienung des Helium-Kryostaten .....	110
<b>Literatur</b> .....	<b>112</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>118</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>120</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>121</b>

## 1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten führten die Entwicklungen in der modernen Hochtechnologie zu immer kleineren und präziseren Strukturen. Der Trend zur Miniaturisierung ist nicht nur in der Elektronik zu beobachten, auch mechanische Strukturen werden immer kleiner. Bei zunehmender Miniaturisierung zeigen die Festkörper aber nicht mehr ihre klassischen Volumeneigenschaften, sondern der Einfluß der Oberfläche bestimmt immer mehr das physikalische Verhalten dieser Materialien. Elektronische, mechanische und magnetische Eigenschaften von Oberflächen und Grenzflächen differieren stark gegenüber den Volumeneigenschaften der Festkörper. Zum einen können die Oberflächenatome aufgrund der geänderten Symmetrie rekonstruieren, zum anderen sind die Oberflächen Umweltbedingungen ausgesetzt, die zu Adsorbaten und chemischen Reaktionen auf den Flächen führen. Daher nimmt die Oberflächenphysik in der Technik einen immer breiter werdenden Raum ein.

Die üblichen Methoden der Beugung, Streuung und Spektroskopie mitteln jedoch immer über einen durch den Durchmesser des Sondenstrahls definierten Bereich der Oberfläche. Dieser Ansatz erfordert daher speziell präparierte Proben, die ein homogenes Verhalten in dem von der Methode erfaßten Bereich zeigen. Korngrenzen, Stufen und Phasengrenzen, wie sie reale Werkstücke besitzen, führen bei solchen integralen Methoden zwangsläufig zu einer Verfälschung der Ergebnisse.

Zur orts aufgelösten Untersuchung realer Oberflächen ist die Mikroskopie das Mittel der Wahl. Das Photoemissions-Elektronenmikroskop verbindet dabei hohe Oberflächenempfindlichkeit mit einer lateralen Auflösung, die für die aktuell verwendeten Strukturen gut geeignet ist, und kann daher zur Analyse realer Oberflächen eingesetzt werden. Die gegenüber rasternen Verfahren hohe zeitliche Auflösung und die geringe methodische Wechselwirkung mit der zu untersuchenden Probe lassen diese Art der Mikroskopie für Adsorptionsexperimente besonders geeignet erscheinen.

Die Wechselwirkung von Festkörperoberflächen mit Gasen teilt man nach ihrer Stärke in verschiedene Bereiche ein. Bei der Physisorption ist die Wechselwirkung gering und die grundlegenden Eigenschaften von Substrat und Adsorbat ändern sich wenig. Das Adsorbat kann als zweidimensionales System betrachtet werden und stellt somit ein wichtiges Modellsystem für das Verständnis von Festkörpern dar. Stärkere Wechselwirkungen führen zur Chemisorption, bei der das Adsorbat chemisch an das Substrat bindet. Diese Bindungsreaktionen führen dann üblicherweise zu starken Änderungen in den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Substrat und Adsorbat. Eine besondere Form der Chemisorption stellen Oberflächenreaktionen wie die Katalyse dar, bei der der Einfluß des Substrats auf die chemischen Eigenschaften der Adsorbate zu einer Reaktion verschiedener Adsorbate untereinander führt.

Für diese Arbeit wurden exemplarisch verschiedene Adsorptionssysteme mit dem Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM) untersucht, die jeweils typisch für eine bestimmte Klasse des Adsorptionsverhaltens sind.

Für die Chemisorptionsexperimente wurde Sauerstoff als Adsorbat gewählt, der auf vielen Materialien bei Raumtemperatur chemisorbiert und durch seine Anwesenheit in der Atmosphäre eine bedeutende Rolle in Technik und Naturwissenschaft spielt. Bei den Substraten zeigt Kupfer eine verhältnismäßig geringe Reaktionsfreude, wohingegen Titan eine sehr hohe Affinität für Adsorbate aufweist und deshalb auch als Gettermaterial eingesetzt wird. Auf einer karbidisierten Molybdänoberfläche reagiert der Sauerstoff bei thermischer Aktivierung

mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid, das die modifizierte Oberfläche wieder verläßt. Durch die Auswahl dieser Materialien konnten drei wichtige Bereiche der Chemisorption, mit geringer Bindungsenergie, hoher Bindungsenergie und mit Oberflächenmodifikation untersucht werden. Da der Einsatz der Photoemissions-Elektronenmikroskopie bei der heterogenen Katalyse bereits von anderen Gruppen in hohem Maße bearbeitet wird, wurde diese Reaktion hier nicht weiter verfolgt.

Die Tieftemperatur-Physisorption wurde dagegen erstmals mit einem solchen Mikroskop aufgelöst. Die geringen Bindungsenergien der Physisorption, die auf van-der-Waals Wechselwirkung beruhen, erfordern inerte Substrate und reaktionsarme Adsorbate. Diese Substrateigenschaft findet man bei Edelmetallen und besonders bei lagenförmig aufgebauten Materialien wie Graphit, das in diesem Fall zum Einsatz kam. Als Adsorbat eignen sich besonders die Edelgase, wobei Krypton und Xenon gerne als Modellsysteme herangezogen werden. Gegenüber Krypton weist Xenon bei der Adsorption auf Graphit ein komplexeres Phasenverhalten auf. Dabei stellte sich die Frage, ob die einzelnen Phasen im Mikroskop unterschieden werden können. Die Physisorptionsexperimente wurden daher am System Xenon/Graphit in verschiedenen Bereichen des Phasendiagramms durchgeführt. Neben der Schwellen-Photoemission, die bei der Photoemissions-Elektronenmikroskopie die verbreitetste Anregungsart darstellt, kam erstmals die aus der Spektroskopie (UPS) bekannte resonante Anregung des Adsorbats zum Einsatz. Dabei wurde die resonanzartige Überhöhung (Autoionisationsresonanz) der Photoelektronenemissivität des Xenons bei Einstrahlung einer bestimmten Photonenenergie zur Kontrastentstehung ausgenutzt. So ließ sich die Selektivität der Abbildung um Größenordnungen steigern.

Ziel dieser Arbeit war es, auf der Basis von systematischen Fallstudien einen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten des PEEM bei Adsorbatsystemen zu geben. Dabei stellt der Einsatz realer, d.h. gestufter und polykristalliner Oberflächen einen wichtigen Schritt zum Verständnis solcher Adsorbatsysteme dar, der sich nur mit ortsaufgelösten Methoden erfassen läßt und daher bisher nur wenig untersucht wurde. Zusätzliches Augenmerk gilt dem Verständnis und der Interpretation der im Photoemissions-Elektronenmikroskop beobachteten Kontraste.

## 2. Aufbau des Experiments

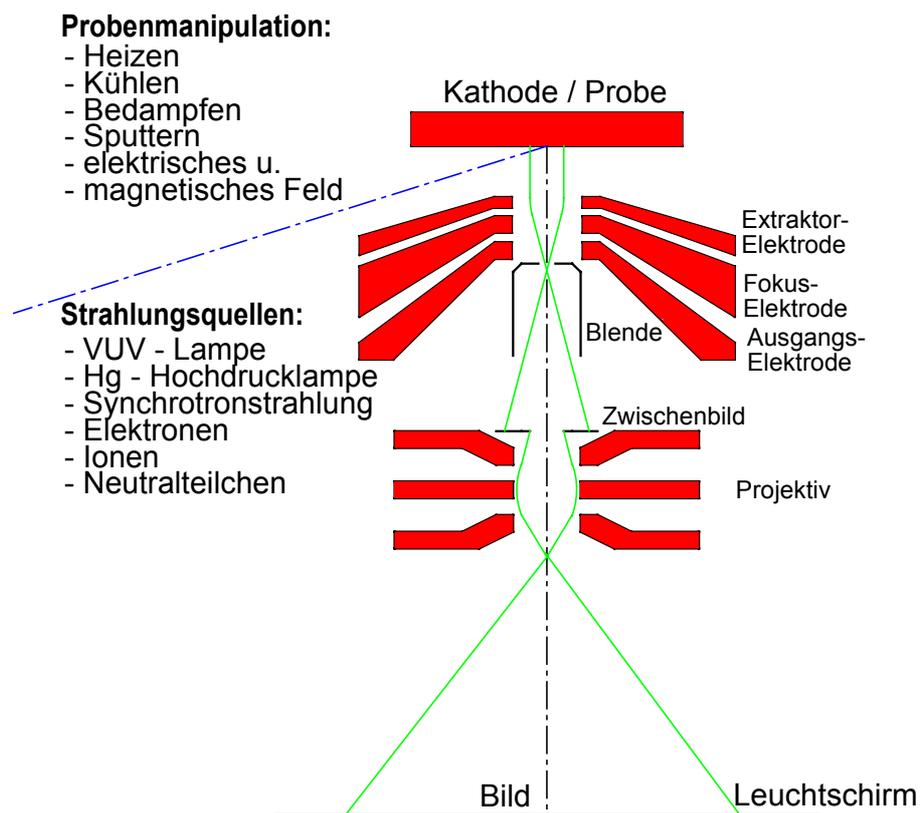
Das Prinzip der Emissions-Elektronenmikroskopie (EEM) ist schon recht alt und wurde von Brüche 1933 [BRÜ33] erstmals vorgestellt. Der Einsatz dieser Mikroskopie nahm jedoch mit der Entwicklung der Raster-Elektronenmikroskopie (REM) stark ab. Einer der Hauptgründe für diesen Rückgang war die damals noch recht schlechte Vakuumtechnologie in Verbindung mit der hohen Oberflächensensitivität der EEM, deren Kontrastmechanismen stark auf Adsorbate und Oberflächenverunreinigungen reagieren. Die Informationstiefe der REM ist bedeutend größer und daher nicht so stark von der Vakuumqualität abhängig. Erst durch die Verbesserung der Vakuumtechnik zum UHV und das steigende Interesse an den Oberflächeneigenschaften von Festkörpern fand die EEM wieder Einzug in die Materialwissenschaften [SCH81, BAU85]. In den darauffolgenden Jahren nahm die Verbreitung in vielen Bereichen der Oberflächenphysik und sogar der Biologie [GRI87] wieder rapide zu. Die Spannweite der oberflächenphysikalischen Untersuchungen ist dabei sehr groß und schließt Oberflächenstrukturdefekte [MUN88], epitaktisches Wachstum ultradünner Schichten [MUN89], Reaktions-Diffusions-Fronten mit spatio-temporalen Mustern [ERT90, IMB93, SCH93a], Oberflächendiffusion [OER92, ROT92, OND93], wie auch in-situ Wachstum und Oxidation von Diamantstrukturen [GAR92, KOR93, WAN93, WAN94] ein. Da sich das parallel abbildende PEEM besonders zur Abbildung dynamischer Vorgänge eignet, wurden auch das Adsorptionsverhalten von Chlor [SHI96] und Diffusionsvorgänge von Kalium auf Palladium [OND93, SNA96] beobachtet.

Heute liegt eine der Hauptanwendungen des PEEM in der Beobachtung katalytischer Vorgänge; speziell die Reaktionsoszillationen von CO-O auf Platin [ENG93, SWI93, ROT95, OER96, SCH96, KOL97, ASA97, BER97] und NO-H auf Platin und Rhodium [RAU96, MER96, JAN96, MER96] werden intensiv erforscht. Aber auch im Bereich der Halbleitertechnik findet das PEEM Anwendung und es wurden P-N-Übergänge charakterisiert [GIE97] und Grenzschicht-Dynamiken bei Metall-Halbleiter-Verbindungen untersucht [KOL97].

Da die Kontrastmechanismen in der Schwellenemission häufig sehr schwierig zu interpretieren sind (vgl. Kap.3) und daher oft nur wenige quantitative Informationen liefern können, wurden neue Kontraste mit Synchrotronstrahlung erschlossen. Speziell die Abbildung magnetischer Domänen mittels des MXCD-Effekts wurde schon von einigen Gruppen bearbeitet [STO93, WU93, TON96, SPA96, TON94, SWI97, FEC97]. Die Synchrotronstrahlung im Bereich des VUV und Röntgen läßt auch eine elementspezifische Abbildung zu. Dabei werden mehrere Ansätze verfolgt. Zum einen eine Differenzbildtechnik [SWI97], bei der Bilder bei verschiedenen Primärenergien im Bereich einer Absorptionskante subtrahiert werden, zum anderen eine punktuelle Analyse durch Einschalten eines nichtabbildenden Filters in den Strahlengang des Mikroskops [SCH98]. Eine neue Generation von Geräten mit abbildenden Elektronen-Energie-Filtern [TON97, GER94, MAR97, FIN97] befindet sich in der Entwicklung und zum Teil sogar schon im Gebrauch.

## 2.1 Prinzip des Emissions-Elektronenmikroskops und seiner Elektronenoptik

Die Emissions-Elektronenmikroskopie (EEM) basiert auf der direkten Abbildung von Elektronen, die aus der Probenoberfläche ausgelöst werden. Abbildung 1 stellt dieses Prinzip dar. Mittels externer Anregungsquellen (z.B. Bestrahlung mit UV-, VUV- oder Röntgen-Strahlung, Teilchenbeschuß) oder direkter Manipulation der Probe (z.B. Heizen) werden aus der Probenoberfläche Elektronen ausgelöst. Die verschiedenen Anregungsmechanismen werden in Kapitel 3 ausführlich diskutiert. Die ausgelösten Elektronen werden durch das elektrostatische Feld der Extraktorelektrode abgesaugt und durch eine elektronenoptische Sammellinse abgebildet. Das dadurch entstehende Zwischenbild wird mittels Projektivlinse weiter vergrößert und auf einem Leuchtschirm abgebildet. Von dort kann es optisch mittels einer CCD-Kamera aufgenommen werden und mit Hilfe digitaler Bildverarbeitung weiterverarbeitet werden.



**Abbildung 1:** Schema des Emissions-Elektronenmikroskops.

Die EEM ist ein direkt- bzw. parallel-abbildendes Verfahren und erlaubt daher auch Bildserien zeitaufgelöst aufzunehmen und somit dynamische Vorgänge auf der Probenoberfläche zu dokumentieren. Praktisch wird die mögliche Zeitauflösung durch das Aufzeichnungsmedium und dessen Empfindlichkeit bestimmt. Zum Einsatz kommen dabei üblicherweise Videokameras mit max. 25 Halbbildern pro Sekunde oder slow-scan CCD-Kameras mit geringerer Ausleserate.

Die lokale Bildhelligkeit ist direkt proportional der Elektronendichte auf dem Leuchtschirm. Diese ist von vielen Faktoren abhängig, in erster Näherung aber proportional der emittierten Elektronendichte auf der Probenoberfläche. Diese wiederum hängt von der Anregungsquelle, der Probe und deren Oberflächenbeschaffenheit ab (s. Kap. 3).

Auflösungsbestimmend und damit das Kernstück eines EEM ist das Immersionsobjektiv. Das hier verwendete Mikroskop besitzt eine elektrostatische Tetrodenanordnung, die aus Probe, Extraktor-, Fokus- und Ausgangselektrode besteht. Durch diese Anordnung kann die Extraktorspannung, und damit die Feldstärke an der Probenoberfläche, unabhängig vom Fokus gewählt werden. In der hinteren Brennebene der Linse sitzt eine Blende, mit welcher der Startwinkel der Elektronen gegenüber der Oberflächennormalen eingeschränkt werden kann (siehe Abb. 1). Diese Einschränkung des Winkels ist für eine optimale laterale Auflösung wichtig.

Bei einer realen Linse überlagern sich chromatische, sphärische und Beugungsfehler und bestimmen zusammen das Auflösungsvermögen. Nach [BAU85] ergibt sich für die Gesamtauflösung  $\delta_{\text{ges}}$ :

$$\delta_{\text{ges}} = \sqrt{\delta_c^2 + \delta_s^2 + \delta_d^2} \quad /1/$$

wobei  $\delta_c$ ,  $\delta_s$  und  $\delta_d$  die chromatische, sphärische und beugungsbegrenzte laterale Auflösung darstellen:

$$\delta_c = c_c \frac{\Delta E}{E} \alpha ; \quad \delta_s = c_s \alpha^3 ; \quad \delta_d = 0.6 \frac{\lambda}{\alpha} \quad /2/$$

mit:  $c_c$ : chromatischer Fehlerkoeffizient

$c_s$ : sphärischer Fehlerkoeffizient

$E$ : Säulenenergie

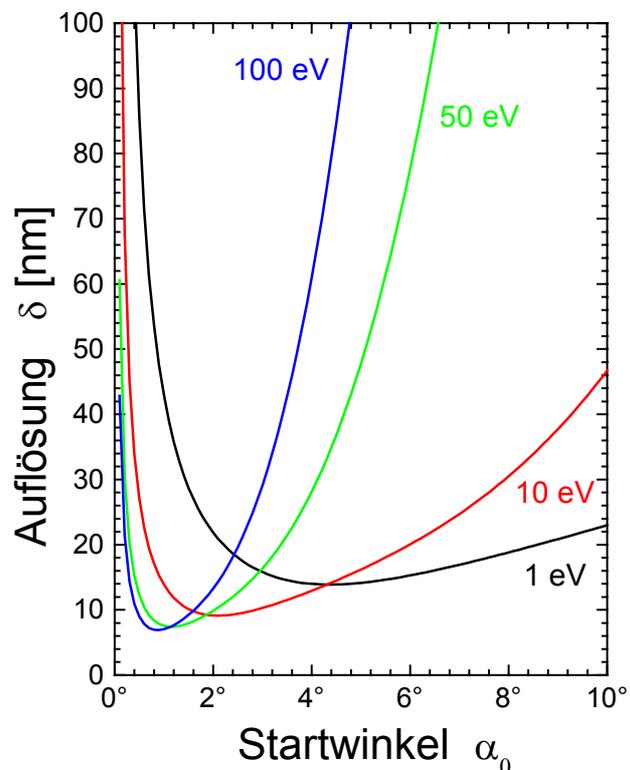
$\Delta E$ : Breite der Energieverteilung

$\alpha$ : Startwinkel

$\lambda$ : Wellenlänge der Elektronen

Die theoretische, maximale Auflösung für PEEM- Objektivlinsen liegt nach den Berechnungen von [BAU85], [CHM89] und [REM89] bei 2 bis 5 nm. In der Praxis wurden bisher je nach Gerätetyp etwa 10 bis 30 nm als beste Auflösung erreicht.

Abbildung 2 stellt das gesamte Auflösungsvermögen des hier verwendeten Mikroskops in Abhängigkeit vom Startwinkel für verschiedene Startenergien graphisch dar. Für die bei der Schwellenphotoemission üblichen Startenergien von etwa einem Elektronenvolt ergibt sich daher eine theoretische Auflösung von ca. 15 nm, wenn der Startwinkel auf etwa  $4^\circ$  begrenzt wird. Bei Begrenzung auf noch kleiner Startwinkel überwiegt der

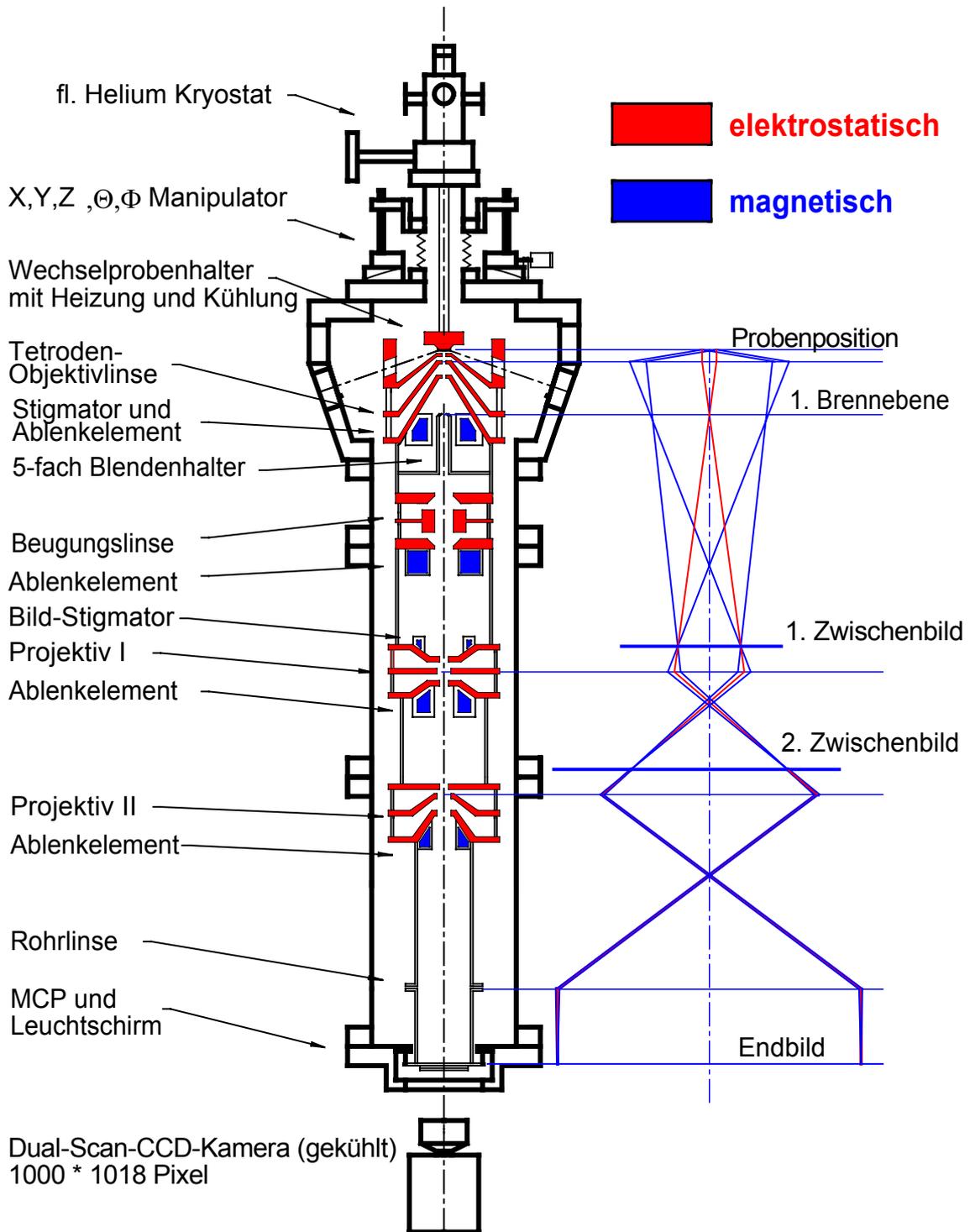


**Abbildung 2:** Theoretisches Auflösungsvermögen der Objektivlinse in Abhängigkeit von Startwinkel und Startenergie der Photoelektronen bei 15 keV Säulenenergie und 10 kV/mm Feldstärke am Extraktor.

Beugungsterm  $\delta_d$ , der zu kleinen Winkeln hin stark ansteigt.

Den Gesamtaufbau des in dieser Arbeit verwendeten EEM sowie den prinzipiellen Strahlengang zeigt Abbildung 3. Das Mikroskop verfügt über einen Blendenhalter mit fünf verschiedenen Blenden, so daß jeweils für die Optimierung des Wechselspiels zwischen Bildhelligkeit, Auflösung und Kontrast eine passende Blende mit entsprechender Winkelakzeptanz gewählt werden kann. Mittels einer Beugungslinse kann zur Justage diese Blenden-ebene auf dem Leuchtschirm abgebildet werden. Sie kann außerdem dazu benutzt werden, die Brennweite der Objektivlinse in weiten Bereichen zu verändern. Das so erzeugte Zwischenbild wird mit zwei Projektiven weiter vergrößert und auf eine Vielkanalplatte geworfen. Dieser MCP-Bildverstärker (Multi Channel Plate) in zweistufiger Chevron-Anordnung stellt eine Anordnung von Elektronenervielfacher-Kanälen mit einem Abstand von  $12,5 \mu\text{m}$  dar und ermöglicht eine Intensitätsverstärkung von einem Faktor  $10^7$  bei 1 kV Spannung. Eine Rohrlinse vor dem Bildverstärker korrigiert den Strahlengang so, daß trotz der schrägen Kanäle der MCPs keine Helligkeitsgradienten im Endbild entstehen (umgekehrter teleskopischer Strahlengang).

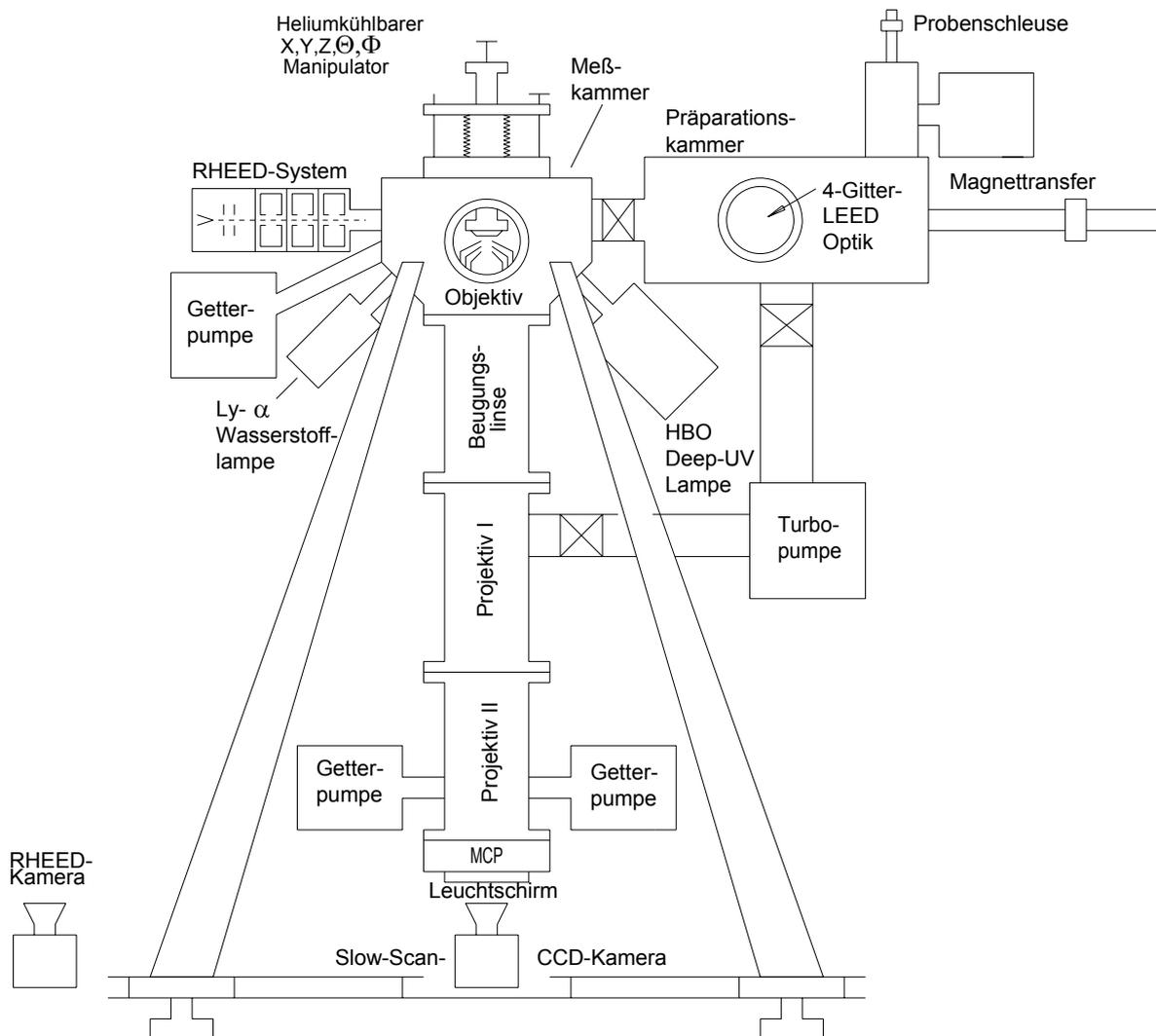
Jede Linse des Systems verfügt über eine magnetische Ablenkeinheit, die eine elektronenoptische Justage der optischen Achse erlaubt. In der Beugungsebene und der Bildebene der Objektivlinse befinden sich zusätzlich magnetische Stigmatoren, die eine Korrektur astigmatischer Abbildungsfehler ermöglichen. Eine weiterführende Beschreibung der Elektronenoptik und des Mikroskops befindet sich in den Artikeln und der Dissertation von G.K.L. Marx et al. [MAR93, MAR94, MAR94a, MAR97 und MAR01].



**Abbildung 3:** Elektronenoptik und Strahlengang der Mikroskopsäule.

## 2.2 Gesamtaufbau und Präparationskammer

Der Gesamtaufbau des Experiments ist in Abbildung 4 dargestellt. Die gesamte Anordnung besteht aus unmagnetischem Edelstahl und ist mit UHV-tauglichen Conflat-Flanschen mit Cu-Dichtungen zusammengesetzt. Mittels Turbomolekular- und Ionen-Getter-Pumpen wird ein Basisdruck von  $<10^{-10}$  mbar erreicht, der auch empfindliche Oberflächenuntersuchungen über eine größere Zeitdauer erlaubt. Kernstück der Apparatur ist die Mikroskopsäule des PEEM, die in Kapitel 2.1 bereits vorgestellt wurde. Daran angeflanscht ist ein 60 keV RHEED-System (Reflection High Energy Electron Diffraction), das in-situ Beugungsuntersuchungen erlaubt und auch als Primärelektronenquelle eingesetzt werden kann. Zur in-situ Präparation von Proben stehen außerdem mehrere Verdampfer, eine Sputter-Ionenquelle, sowie ein Gaseinlaßsystem mit Feinstdosierventilen zur Verfügung. Die verwendeten Anregungsquellen (HBO Deep-UV- und H Ly  $\alpha$ -Lampe) sind in Abschnitt 2.5 beschrieben. Zur Restgaskontrolle und Analyse ist ein Massenspektrometer mit einem Meßbereich von 0 - 200 amu vorhanden.



**Abbildung 4:** Modularer Aufbau des Mikroskops und der Präparationskammer.

Für die Probenpräparation und Analyse steht eine extra UHV-Kammer zu Verfügung. Diese Präparationskammer verfügt über mehrere Aufdampfquellen und eine 4-Gitter-LEED-Optik (Low Energy Electron Diffraction), die auch Auger-Analysen ermöglicht. Ein Schleusenmechanismus erlaubt einen schnellen Austausch von Proben ohne die Kammer oder das Mikroskop belüften zu müssen. Mit einem weiteren Transfermechanismus können Proben zwischen Mikroskop und Präparationskammer innerhalb des UHV ausgetauscht werden. Der Aufbau dieser Präparationskammer ist ausführlich in der Diplomarbeit von B. Krömker [KRÖ95] beschrieben.

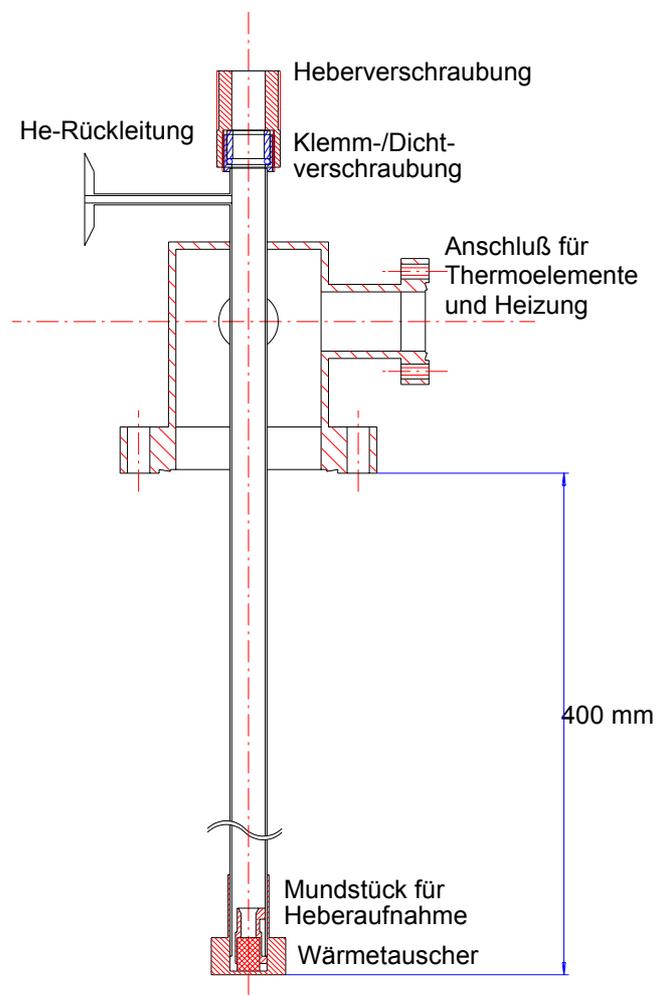
### 2.3 Helium-Kryostat und Temperaturcontroller

Für die Untersuchung von Physisorbatsystemen sind niedrige Temperaturen erforderlich, die nur mittels eines Helium-Kryostaten erreicht werden können. Aufgrund der speziellen Anforderungen der Mikroskopie konnte jedoch kein kommerzieller Kryostat eingesetzt werden. Daher wurde ein Kryostat entwickelt, der folgende Anforderungen erfüllen sollte:

- Anpassung an den vorhandenen Manipulator, der eine exakte Ausrichtung der Probe zu der Objektivlinse erlaubt.
- Vibrationsarmut um hochauflösende Mikroskopie zu ermöglichen.
- Elektrisch floatendes Probenpotential mit 1 kV Isolierabstand zur Mikroskopmasse.
- Aufnahme für die vorhandenen Wechselprobenhalter um einen schnellen Probentransfer zu gewährleisten.
- Minimale Proben temperatur von  $< 50$  K.
- Temperaturregelung und integrierte Heizung

Für die geplanten Versuche an physisorbiertem Xenon erschien eine minimale Temperatur von 50 K ausreichend. Da die elektrische Isolierung und der Wechselprobenhalter zu hohen thermischen Übergangswiderständen führen und die stabile, vibrationsarme Konstruktion einen erhöhten Wärmezufuß bewirkt, sind wesentlich tiefere Temperaturen auch nur mit sehr hohem Aufwand zu erreichen.

Um eine mechanische Entkopplung vom He-Reservoir, und damit eine erhöhte Vibrationsarmut, zu erreichen wurde zuerst ein Badkryostat konstruiert, der über ein eigenes Reservoir verfügte. Da dieses Reservoir als starke Kryopumpe wirkte und mit sinkendem He-Pegel diese Adsorbate wieder freisetzt, ist bei einem solchen Kryostaten eine Vakuum-Entkopplung nötig, um gleichbleibende Restgasbedingungen im Versuchsraum zu gewährleisten. Dies wurde mittels einer Edelstahlmembrane verwirklicht, die aufgrund der beengten Platzverhältnisse am Manipulator jedoch recht klein ausfallen mußte. Der hohe Wärmezufuß durch diese Membrane führte zu einem hohen Helium-Verbrauch, so daß mit dem vorhandenen Badvolumen nur eine sehr kurze Experimentdauer möglich war. Um auch Langzeit-Experimente durchführen



**Abbildung 5:** Schnitt durch den selbst entwickelten He-Durchflußkryostaten.

zu können, wurde in einem zweiten Anlauf ein weiterer Kryostat nach dem Durchflußprinzip konstruiert, gebaut und erprobt. Ein Schnitt durch diesen Kryostaten ist in Abbildung 5 dargestellt. Der Helium-Heber taucht bis zum Wärmetauscher ein und wird dort durch ein „Mundstück“ fixiert. Am oberen Ende wird er durch eine dichtende Standard-Klemmverschraubung gehalten und stabilisiert. Ein zusätzlicher, am Heber angebrachter Überwurf sorgt für eine geringe mechanische Belastung der Dichtung und einen sicheren Sitz im unteren Mundstück. Durch diese Anordnung, die eine zusätzliche Stabilisierung des Trägerrohres durch den Heber darstellt, konnte eine hohe mechanische Festigkeit des Kryostaten erreicht werden. Das flüssige Helium durchströmt den Wärmetauscher, der aus Sinterbronze mit einem Kugeldurchmesser von  $< 0,4$  mm besteht, und tritt am unteren Rand radial wieder aus. Der Helium-Rückfluß erfolgt koaxial um den Heber und sorgt für eine zusätzliche Kühlung des Außenrohrs und des Hebermundstücks. Ein Nebeneffekt dieser Konstruktion liegt in der starken Längenänderung aufgrund der Wärmeausdehnung, die eine Nachfokussierung des Mikroskops während größerer Temperaturänderungen nötig macht. Der Gewinn an Stabilität und Kühlleistung wiegt diesen Nachteil jedoch mehr als auf. Zudem erfolgt die Längenänderung des Kryostaten proportional zu der des Hebers, so daß Stabilität, Dichtigkeit und Kühlleistung bei allen Temperaturen sichergestellt sind.

Der Probenkopf ist in Abb. 6 dargestellt. Er wurde komplett aus OFHC-Kupfer gefertigt und die Kontaktflächen wurden galvanisch vergoldet. Eine elektrische Isolierung wurde mittels eines 0,1 mm dicken Saphir-Plättchens und Keramikbuchsen an den Zugschrauben erreicht. Die Kontaktflächen zum Saphir wurden poliert und ebenfalls galvanisch vergoldet. Eine gleichmäßige Flächenpressung wurde durch eine Kugelpfanne erreicht, die auch eine Justage des Probenhalters mittels der Zugschrauben erlaubt. Das vergoldete Dreh-Bajonett des Wechselprobenhalters wird mit einem Haltering und Federbelastung flächig auf den Halter gepreßt und bekommt dadurch ebenfalls guten Wärmekontakt.

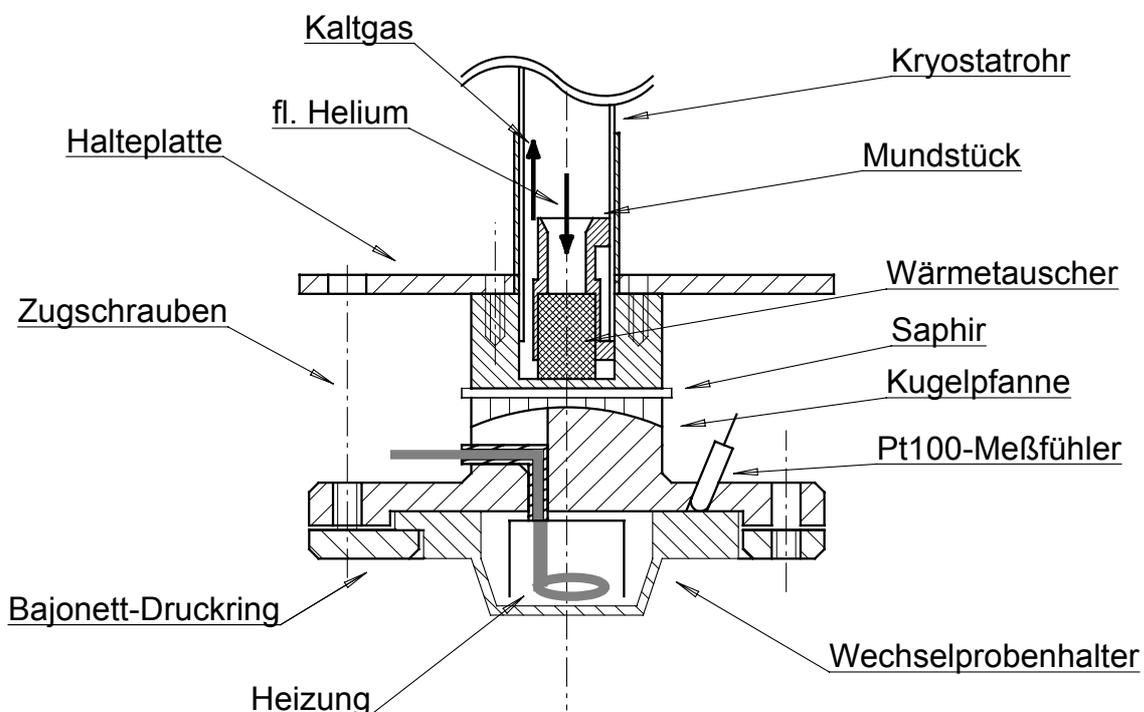
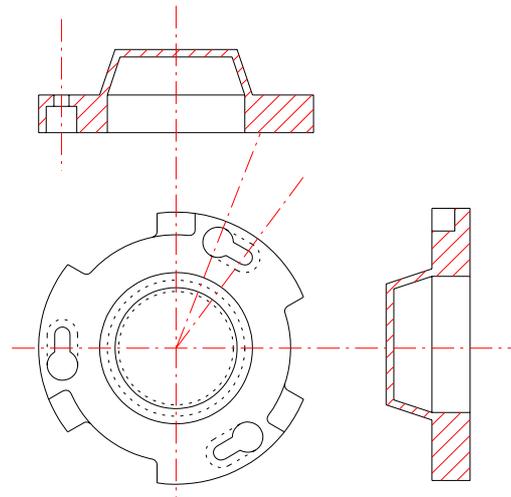


Abbildung 6: Aufbau des Probenkopfes.

Der Wechselprobenhalter (Abb. 7) wurde einteilig aus OFHC-Kupfer gefertigt und verfügt über zwei gegenläufige Bajonett-Verriegelungen. Das äußere Bajonett greift in den Probenkopf ein und sorgt für einen sicheren Sitz mit gutem Wärmekontakt. Das innere Bajonett dient als Aufnahme für den Transfermechanismus zur Probenübergabe an die Vakuumschleuse oder die Präparationskammer. Es ist gegenläufig ausgeführt, so daß die Verriegelung auf dem Transferkopf zugleich eine Entriegelung am Probenkopf bewirkt.

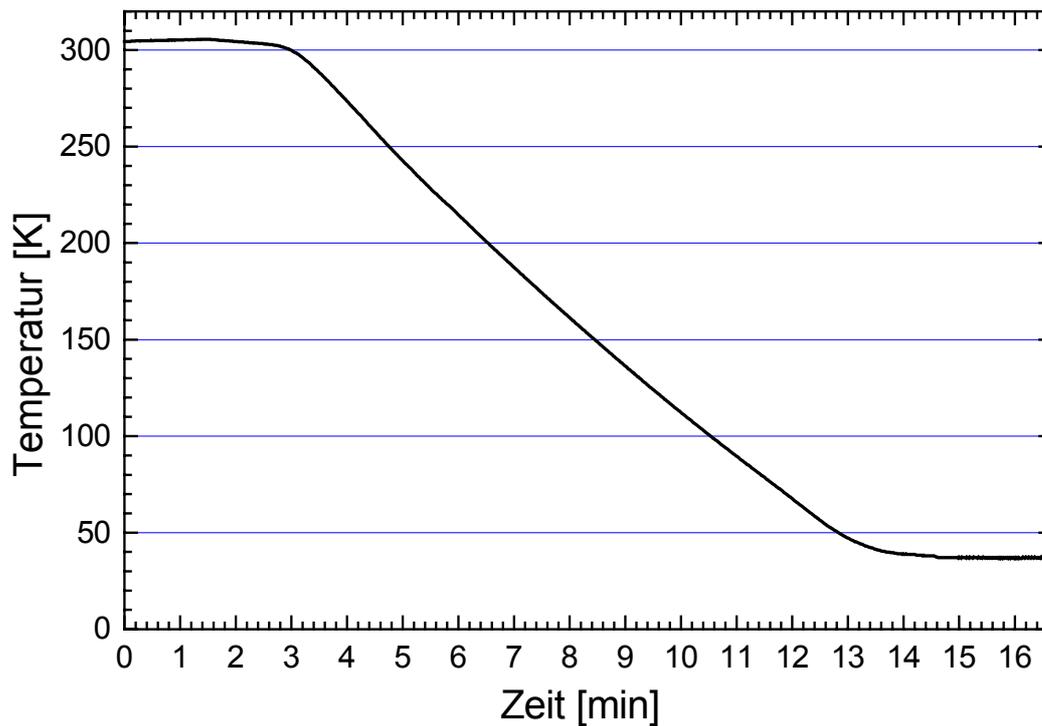


**Abbildung 7:** Wechselprobenhalter aus OFHC-Kupfer. Er verfügt über ein Außenbajonett zur Aufnahme in den Probenkopf und ein gegenläufiges Innenbajonett für den Transfermechanismus.

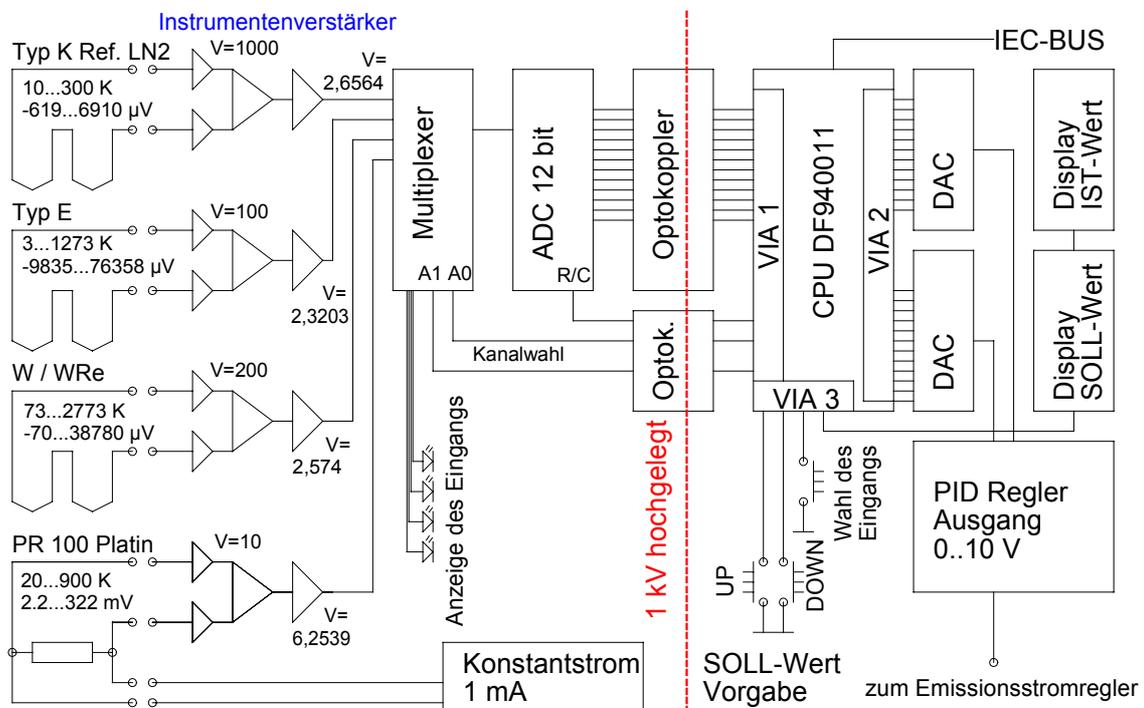
Zur Temperaturregelung des Kryostaten stehen mehrere Möglichkeiten offen. Der He-Durchfluß kann sowohl durch ein Nadelventil am Heber als auch über ein Regelventil an der Absaugpumpe erfolgen. Zusätzlich ist im Probenhalter eine Heizwendel eingebaut, die sowohl als Elektronenstoß-Heizung (mit Beschleunigungsspannung) als auch als eine Strahlungsheizung betrieben werden kann.

Die Temperaturmessung erfolgt über verschiedene Thermoelemente (Typ K, Typ E, W/WRe) und ein Pt100-Widerstandsthermometer, das nach Standard-Kurve in einem Bereich von 20 K bis 900 K kalibriert ist. Die Thermofühler werden durch Bohrungen bis an den Wechselprobenhalter heran geführt. Abb. 8 zeigt eine Abkühlkurve bei maximaler Kühlleistung. Man erkennt, daß der gesamte Abkühlvorgang nur ca. 10 Minuten in Anspruch nahm. Als niedrigste Temperatur konnten 37 K erreicht werden. Ein stabiler Betrieb unter allen Bedingungen war bei Temperaturen  $\geq 39$  K möglich.

Da kommerzielle Temperaturcontroller üblicherweise nur mit geerdetem Eingang arbeiten, wurde ein spezieller Controller entworfen, dessen Aufbau in Abb. 9 schematisch dargestellt ist. Er verfügt über vier verschiedene Eingänge, die um bis zu 1 kV hochgelegt werden können. Die Thermospannungen von drei Thermoelementen und die Meßspannung am Pt100-Widerstandsthermometer werden von präzisen Instrumentenverstärkern aufbereitet, deren Verstärkungsgrad exakt auf die jeweiligen Thermospannungen ausgelegt wurde. Die Signale werden dann mit 12 bit (4096 Schritte) digitalisiert und an einen Mikrocontroller (CPU) gegeben. DIN-Kalibrierkurven für die verschiedenen Thermoelemente sind in einem EPROM gespeichert. Zusätzlich kann eine alternative Kalibrierkurve in ein RAM geladen werden, so daß auch andere Thermoelemente im jeweiligen Spannungsbereich verwendet werden können. Die CPU führt einen Sollwert-Istwert-Vergleich aus und gibt das Ergebnis an einen PID-Regler aus, dessen Proportional-, Integral- und Differentialanteile frei eingestellt werden können. Mit diesem Regelglied kann entweder ein Emissionsstromregler (für Elektronenstoß-Heizung), oder eine Stromquelle (für Strahlungsheizung) angesteuert werden. Sämtliche Funktionen des Controllers können sowohl über IEC-Bus von einem Computer aus gesteuert werden, als auch manuell mittels Tastern gesetzt werden.



**Abbildung 8:** Abkühlkurve des Durchflußkryostaten beim Betrieb mit Helium. Die Messung erfolgte mit einem Standard-Pt100-Widerstandsthermometer. Eine minimale Temperatur von  $<40\text{K}$  konnte stabil eingestellt werden.



**Abbildung 9:** Schema der Temperatur-Meß- und Regeleinheit. Alle Funktionen können sowohl manuell durch Taster als auch per Computer über den IEC-Bus gesteuert werden.

Für die Rechnersteuerung des Controllers wurde ein Programm (Steuerfeld siehe Abb. 10) selbst entwickelt, mit dem Temperaturwerte oder auch Temperaturkurven in frei wählbaren Geschwindigkeiten angefahren werden können. Die Abweichung vom Sollwert wird dabei numerisch und graphisch dargestellt. In der graphischen Darstellung kann die Skala der Y-Achse in Kelvin, die der X-Achse in Sekunden vorgegeben werden. Mit der Funktion 'Rampe fahren' können auf- und absteigende Rampen, sowie Dreiecks- und Sägezahnfunktionen in der Temperaturkurve realisiert werden. Dazu werden minimale (Min) und maximale (Max) Temperatur in Kelvin eingegeben, sowie die Anstiegszeit (Zeit1) und Abfallzeit (Zeit2) in Sekunden. Wird eine der Zeiten zu Null gesetzt, so wird die Temperatur gehalten, Zeit1 = 0 führt zu einer fallenden Rampe auf den Minimalwert, Zeit2 = 0 dagegen zu einer steigenden Rampe zum Maximalwert. Die Temperaturkurven können in Tabellenform mit der Angabe von Zeit, Sollwert und Istwert gespeichert werden. Zwischen den vier Eingangskanälen des Controllers, die mit Kalibrierkurven für Thermoelemente und Platin-Widerstandsmessung vorbelegt sind, kann jederzeit umgeschaltet werden. Für eine Verwendung alternativer Thermoelemente oder Widerstandsthermometer können außerdem neue Kalibrierkurven in den Speicher (RAM) des Controllers übertragen werden.

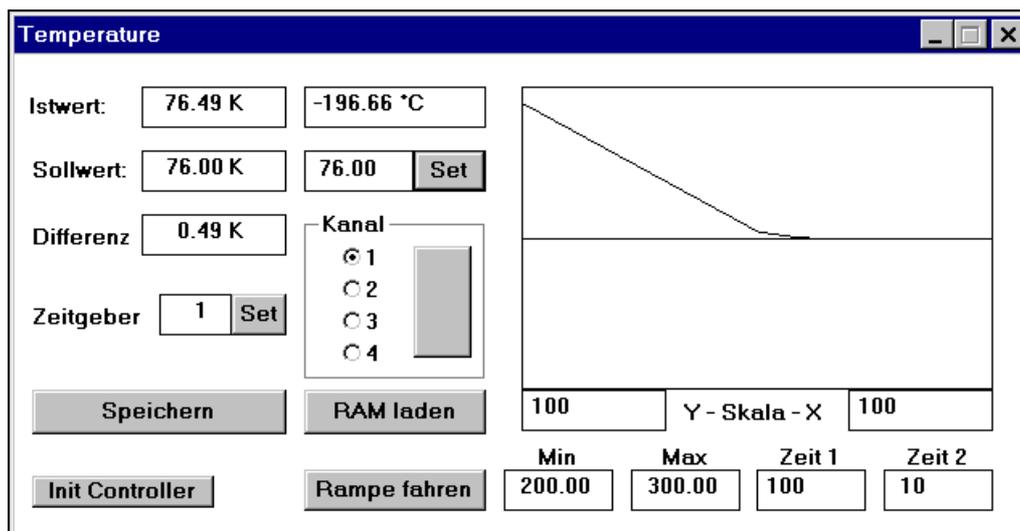
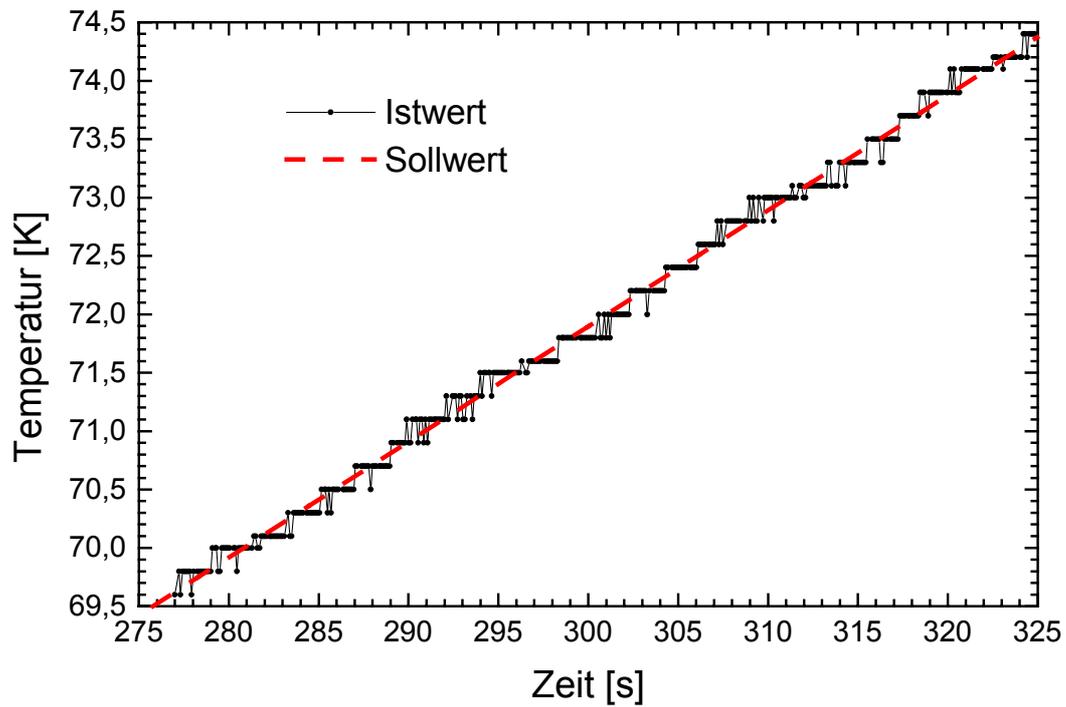


Abbildung 10: Steuerfeld für den Temperaturcontroller.

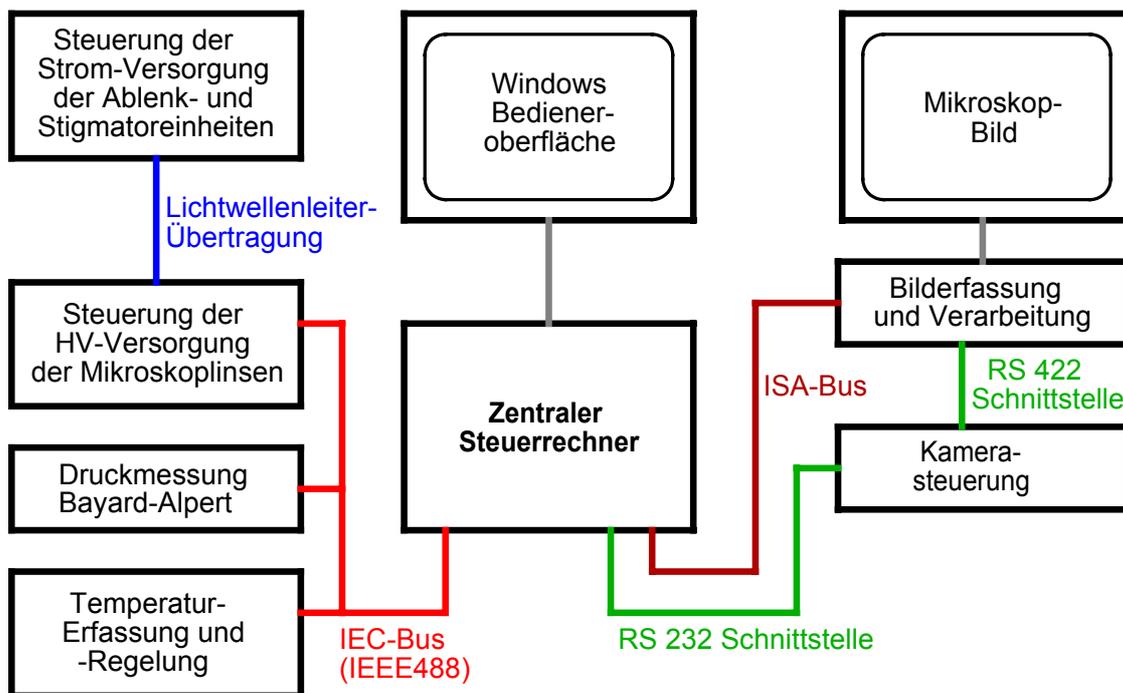
Abbildung 11 zeigt die so gemessenen Temperatur-Soll- und Istwerte für eine programmierte Rampe. Zur Messung wurde ein geeichter Pt100-Platinsensor eingesetzt. Bei dieser Messung wurde mit vollem Heliumdurchfluß gearbeitet und die Regelung durch Strahlungsheizung durchgeführt. Diese Meßwerte zeigen deutlich, daß der Sollwert auf einen Digitalisierungsschritt (0,2 K bei Pt100-Messung) genau gehalten wird. Die Sprünge stellen dabei die Auflösung des Controllers dar.



**Abbildung 11:** Temperaturmessung bei einer gesteuerten Rampe. Die Messung zeigt deutlich, daß die Regelung den Sollwert auf einen Digitalisierungsschritt ( $1 \text{ bit} \equiv 0,2 \text{ K}$ ) genau halten kann.

## 2.4 Experimentsteuerung

Die hohe Anzahl freier Parameter macht eine manuelle Steuerung des Mikroskops sehr aufwendig. Daher wurde eine Rechnersteuerung konzipiert, die sowohl die Steuerung als auch Bildaufnahme und Verarbeitung in einem zentralen Computer integriert. Einen schematischen Überblick über die Komponenten des Systems zeigt Abbildung 12.



**Abbildung 12:** Blockdiagramm der Steuerung. Der zentrale Steuerrechner stellt die Bedienoberfläche und übergibt die Sollwerte an die jeweiligen Controller.

Ein zentraler Steuerrechner auf PC (Windows) - Basis stellt eine komfortable Bedienoberfläche zur Verfügung. Um die Belastung des Rechners gering zu halten wurden viele Regleinheiten auf Mikro-Controller ausgelagert. Der Zentralrechner übergibt die Sollwerte an diese Controller, die dann ihrerseits die Regelung übernehmen. Für die Datenübertragung wurde der IEC (IEEE488) Bus gewählt, der sich als Standard in Meß- und Regeltechnik durchgesetzt hat. Mit bis zu acht Geräten pro Bus, einer sehr hohen Betriebssicherheit und schneller, bidirektionaler Datenübertragung eignet sich dieses Bussystem sehr gut für die hier gestellte Aufgabe. Die Mikro-Controller steuern jeweils einen 12 bit DAC (Digital Analog Converter) pro Mikroskop-Parameter an, der mit einem Wertebereich von 4096 Schritten eine ausreichende Genauigkeit zur Verfügung stellt. Bei der Ansteuerung der Stromquellen liegen die DACs auf dem Potential der Quellen und werden via Lichtleiter vom entsprechenden Controller angesteuert, was kurze analoge Signalwege und hohe Störsicherheit gewährleistet.

Das Steuerungsprogramm stellt die Werte übersichtlich in einem Fenster dar (Abb. 13). Die kompletten Parametersätze können gespeichert und wieder eingeladen werden, wobei die Werte mit einer individuell einstellbaren Geschwindigkeit angefahren werden. Dies ist nötig, da eine zu schnelle Spannungsänderung an den elektrostatischen Linsen zu Überschlagen führen kann. Eine schnelle Erkennung des aktuellen Einstellzustandes ist durch eine farbliche

Unterlegung des jeweiligen Wertes gegeben. Bei rotem Hintergrund ist der Sollwert noch nicht erreicht, ein grüner Hintergrund zeigt dagegen den stabilen Zustand an. Das Anfahren der Werte kann daher auch jederzeit durch Tastendruck gestoppt werden (Freeze settings). Parameter für Hardwaresteuerung, Anfahrsgeschwindigkeit und Einstellungsgrenzen können für jeden Wert individuell eingestellt werden. Dies erfolgt über eigene Dialogboxen, die im Anhang näher beschrieben werden. Die magnetischen Elemente der Elektronenoptik können einzeln oder auch alle gemeinsam über eine Sinuskurve mit exponentiell abfallender Amplitude entmagnetisiert werden.

Im selben Fenster werden zusätzlich zu den Werten der Elektronenoptik noch die aktuellen Werte des Kammerdrucks und der Proben temperatur angezeigt. Die Steuerung des Temperatur-Controllers erfolgt über ein zusätzliches Programm, das in Kapitel 2.3 beschrieben wurde.

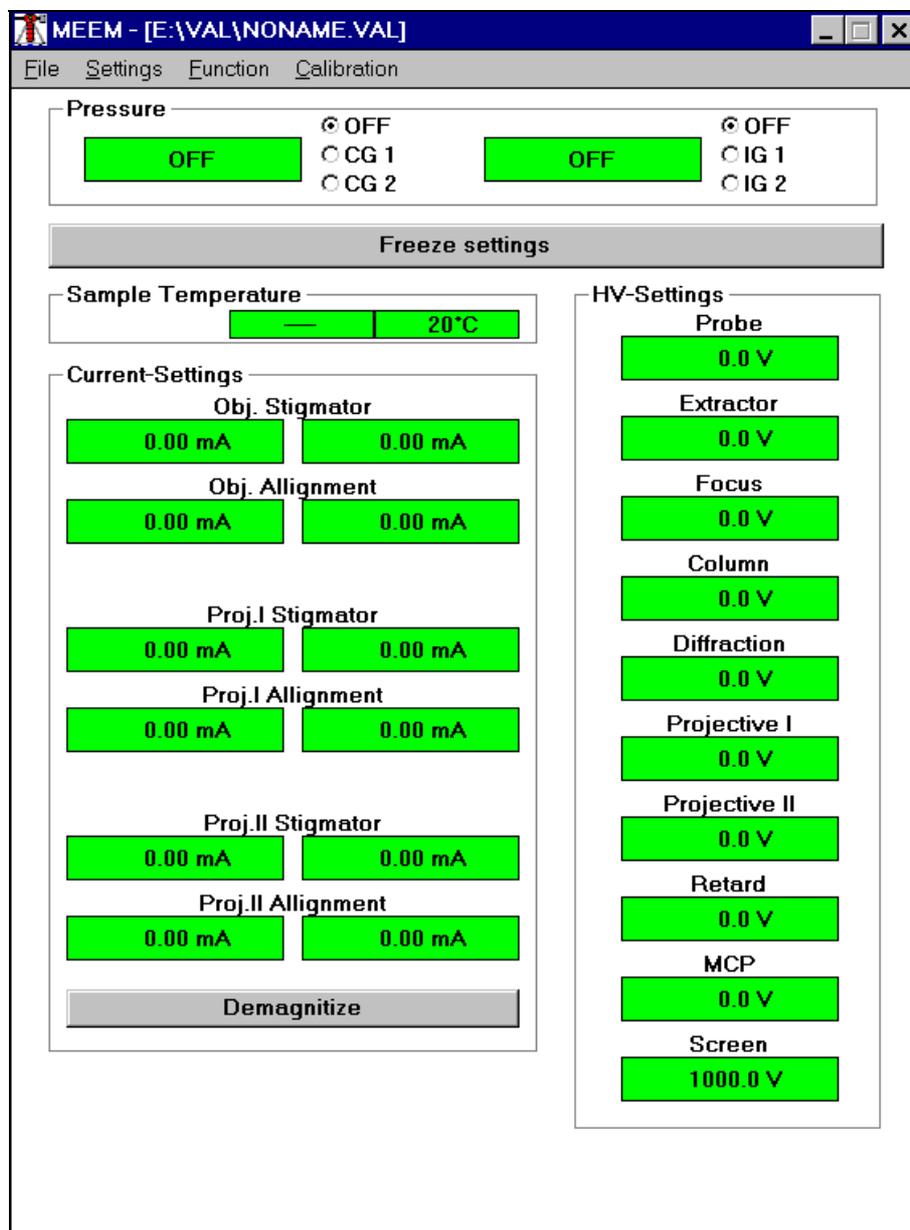
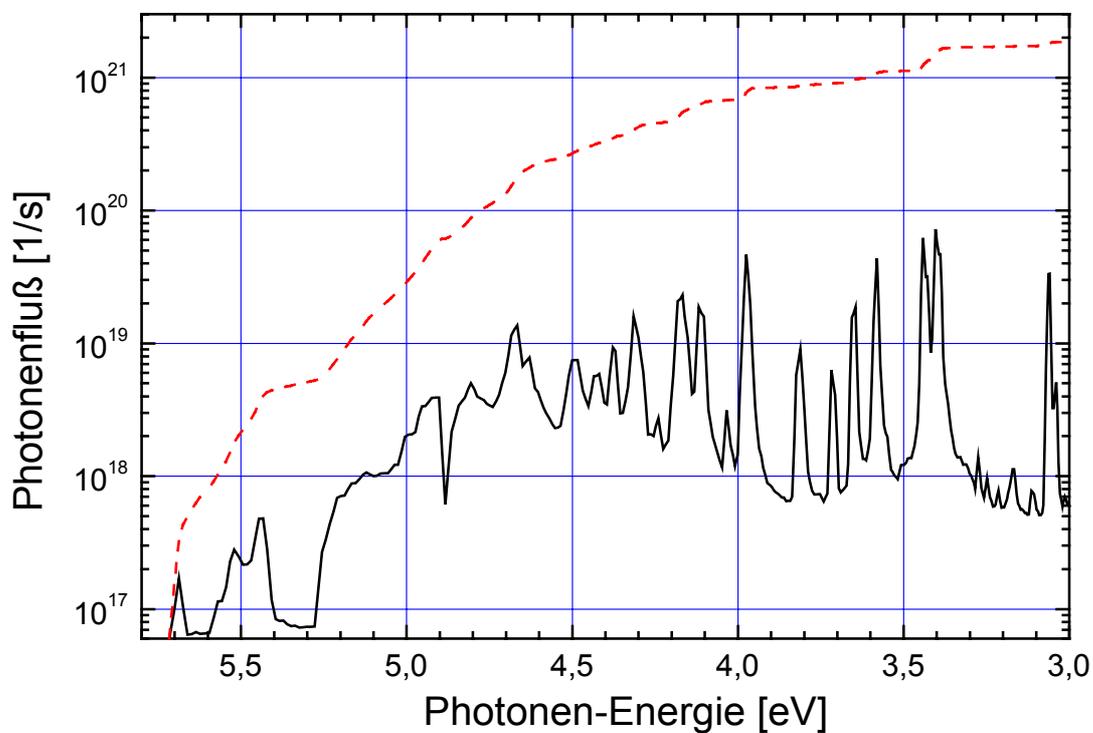


Abbildung 13: Bedienungsfield für die Mikroskop-Parameter.

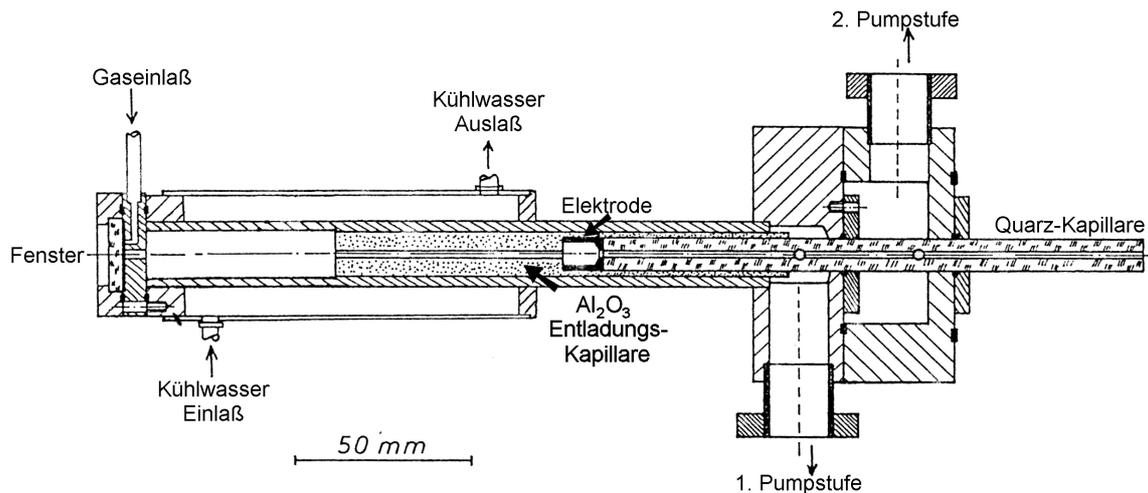
## 2.5 Anregungsquellen

Das UV-Beleuchtungssystem besteht aus einer 350 W Deep-UV-Lampe (Osram HBO 350) und einer offenen VUV-Gasentladungslampe (Focus HIS 13). Bei der HBO 350 handelt es sich um eine Quecksilber-Höchstdrucklampe mit Xe-Beimischung, die ein quasikontinuierliches Spektrum bis zu einer maximalen Photonenenergie von 5,9 eV [OSR91] aufweist und damit Schwellenphotoemission bei den meisten Materialien erlaubt. Eine zweistufige Kollimatoroptik aus UV-grade-Suprasil-Quarz ermöglicht einen Photonenfluß von ca.  $3 \times 10^{19}$  Photonen·s<sup>-1</sup> bei einer Photonenenergie von  $h\nu \geq 5$  eV [GRA92]. Abbildung 14 zeigt das Spektrum dieser Lampe, das bereits auf die optischen Gegebenheiten im Mikroskop ungerechnet wurde und somit den spektralen und integralen Photonenfluß auf der Probenoberfläche darstellt.



**Abbildung 14:** Spektraler Photonenfluß bei Verwendung der Deep-UV-HBO350-Lampe. Die gestrichelte Linie stellt das integrierte Spektrum dar.

Die offene Gasentladungslampe basiert auf der Konstruktion von [SCH83] und kann mit verschiedenen Gasen mit VUV-Emission und maximal 300 W DC-Anregung betrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sie in einer von W. Grahneis [GRA92] beschriebenen Konfiguration (siehe Abb. 15) mit Wasserstoff (H<sub>2</sub>) betrieben. Bei höheren Gasdrücken im Entladungsraum führt dies zu einer Emission mit schwachem Linienspektrum und einem überlagerten quasikontinuierlichen Emissionsspektrum. Bei reduziertem Druck in der Entladungskapillare erfolgt dagegen die Hauptemission auf der Wasserstoff Ly- $\alpha$ -Linie mit  $h\nu = 10,2$  eV. Dieser Emissionsmodus wurde in den Experimenten dieser Arbeit genutzt.



**Abbildung 15:** Schnitt durch die offene Gasentladungslampe mit zwei Pumpstufen (nach [GRA92]).

Um die Gasbeimischung im Probenraum gering zu halten, wurde die Lampe mit einer zusätzlichen dritten, großvolumigen Pumpstufe versehen, so daß der Kammerdruck beim Betrieb der Lampe im Bereich von  $10^{-9}$  mbar  $H_2$  gehalten werden konnte.

Die Divergenz an der Kapillaröffnung beträgt laut [GRA92] etwa 18 mrad, daher wurde eine Quarz-Kapillare gefertigt die sehr nahe an die Objektivlinse des Mikroskops herangeführt werden kann. Dadurch konnte ein hoher Photonenfluß auf der Probe erreicht werden.

## 2.6 Bilderfassung und Verarbeitung

Der universelle Charakter des Mikroskops, das zum einen eine hohe zeitliche Auflösung ermöglicht, zum anderen aber auch in einem Modus mit hoher lateraler Auflösung und geringen Kontrasten betrieben werden kann, stellt hohe Anforderungen an das Bildaufnahmesystem. Die wichtigsten Forderungen sind:

- **Hohe Auflösung:**

Das Auflösungsvermögen des Mikroskops wird bei maximaler Vergrößerung im wesentlichen von der Objektivlinse bestimmt. Bei geringeren Vergrößerungen stellt jedoch die Rasterung der Channelplates (MCPs) das begrenzende Element der Auflösung dar. Das Datenblatt der Firma Proxitronic [PRO92] weist für die verwendeten Image-MCPs einen Kanaldurchmesser von  $10\ \mu\text{m}$  und einen Kanalabstand von  $12,5\ \mu\text{m}$  bei einem Öffnungsverhältnis von 55 % aus. Die Punktverbreiterung, die durch die Expansion der Elektronenkeule zwischen MCP-Ausgang und Leuchtschirm entsteht, wird je nach Anordnung und Potentialverhältnis mit einem Faktor 3 bis 4 angegeben. Auf dem Leuchtschirm mit  $40\ \text{mm}$  Durchmesser ergibt sich damit eine Punktauflösung von rund  $10^6$  Punkten und eine Linienauflösung von ca. 500 Linien. Nach dem Abtasttheorem sollte daher die Kameraauflösung bei mindestens  $1000 \times 1000$  Pixel liegen.

- **Hohe Empfindlichkeit:**

Bei maximaler Auflösung sind nur sehr geringe Intensitäten und Kontraste möglich. Mit den Daten der Vermessung des Beleuchtungssystems [GRA92] und dem Leistungsspektrum [OSR91] ergab sich für die HBO350-Lampe ein rechnerischer Photonenfluß von mehreren  $10^{19}$  Photonen/s (beschränkt auf Photonen mit  $h\nu \geq 5\ \text{eV}$  Energie, siehe Abb. 14) auf einer beleuchteten Fläche mit  $1,5\ \text{mm}$  Durchmesser. Bei maximaler Vergrößerung des Mikroskops beträgt der Gesichtsfelddurchmesser  $5\ \mu\text{m}$ , was einem Photonenfluß von ca.  $10^{14}$  Photonen/s entspricht. Die Quanteneffizienz (s. Kapitel 3.1) liegt für die meisten Festkörper im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  Elektronen/Photon [CAR78]. Zusätzlich kann der übertragbare Startwinkel der Photoelektronen von der Kontrastblende auf etwa  $3^\circ$  bis  $5^\circ$  eingeschränkt werden (für Hochauflösung, s. Abb. 2). Dadurch ergibt sich bei maximaler Auflösung am gesamten Eingang der MCPs ein typischer Elektronenfluß von etwa  $10^6$  Elektronen/s, was nur ein einziges Elektron pro Kanal und Sekunde als mittleren Intensitätswert ergibt.

Da die Kontraste bei dieser Anregung auf Austrittsarbeitsdifferenzen im Bereich von typisch  $0,5\ \text{eV}$  und Variationen der Quanteneffizienz im Bereich von typisch  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  beschränkt sind, sind auch die Kontraste nur in einer Größenordnung von  $\text{integral} \pm 10^5$  Elektronen/s zu erwarten, was einen MCP-Eingangsstrom von  $0,5$  Elektronen pro Kanal und Sekunde bedeutet.

Aufgrund der hohen MCP-Verstärkung von bis zu  $10^6$  und der Punktverbreiterung am MCP-Ausgang können auch bei maximaler Auflösung Bildinformationen in weniger als einer Sekunde gewonnen werden. Eine Auswertung der Kontraste nach Graustufen erfordert jedoch lange Belichtungszeiten von mehreren Sekunden bis Minuten.

Demgegenüber steht bei niedrigerer Mikroskopauflösung die Forderung nach

- **hoher Bildwiederholrate:**

um dynamische Vorgänge zeitaufgelöst darstellen zu können.

Die geforderte Auflösung ist nur mit modernen CCD-Kameras zu erreichen, die in verschiedenen Ausführungen zu erhalten sind. CCD-Chips (charge coupled devices) sind Halbleiterbausteine, die aus einer Matrix von Kapazitäten bestehen, welche durch Potentialbarrieren voneinander getrennt sind. Die Elemente der Matrix werden als Pixel bezeichnet. Aufgrund des „inneren Photoeffekts“ werden bei Beleuchtung Ladungsträgerpaare erzeugt, deren Anzahl direkt proportional zur Beleuchtungsstärke ist. Zusätzlich werden jedoch auch thermisch Ladungsträgerpaare erzeugt und abgebaut, die als *Dunkelstrom* bezeichnet werden. Durch Kühlung des Chips kann dieses *Dunkelstromrauschen* vermindert werden. Beim Auslesen der Chipinformation werden an die Potentialbarrieren Spannungspulse angelegt und die Ladungen dadurch von Pixel zu Pixel bis zu einer Ausleseelektrode am Rand des Chips transferiert. Hierbei treten Ladungs- und Transferverluste auf, die zum Teil die Ladungszahl des nachfolgenden Pixels erhöhen können. Dieser Effekt wird als *Ausleserauschen* bezeichnet und ist stark von der Auslesegeschwindigkeit abhängig. Während des Auslesens muß sichergestellt sein, daß keine zusätzlichen Ladungen durch weitere Beleuchtung erzeugt werden. Dies wird entweder durch einen mechanischen Shutter erreicht (Full-Frame-CCD) oder auf dem Chip wird jede zweite Zeile durch eine Aluminiumschicht abgedeckt (inter-line-transfer-CCD) und die Ladungen werden zuerst zeilenweise in diese Zeile transferiert und dann seriell ausgelesen. Inter-line-transfer-Chips haben nur eine aktive Fläche von 50% und die Pixel weisen ein Seitenverhältnis von 1:2 auf um die Bildgeometrie zu erhalten. Full-frame-CCDs besitzen dagegen quadratische Pixel und verfügen aufgrund ihrer vollen aktiven Fläche über eine höhere Empfindlichkeit und bessere Linearität.

Für das PEEM fiel die Wahl auf eine Hamamatsu C4880 Kamera, die über folgende Eigenschaften verfügt:

- Texas Instruments Chip mit 1018x1024 Pixel, von denen jeweils ein Streifen von 1018 x 24 und 18 x 1024 Pixel als Dunkelstromreferenz abgedeckt ist.
- Full-frame-CCD mit mechanischem Shutter, Belichtungszeit in Schritten von 20 ms frei wählbar
- Kühlung des CCD-Chips mittels Peltier-Element und Wasserkühlung. Temperaturregelung bis  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Pixelkapazität (full-well-capacity): 60.000 Elektronen
- Dunkelstromrauschen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und niedriger Ausleserate:  $\pm 10$  Elektronen/s
- Zwei Auslesegeschwindigkeiten von 330 kHz mit 14 bit (16384 Schritte) Digitalisierung und 8 MHz mit 10 bit (1024 Schritte) Digitalisierung.

Dieser CCD-Chip weist im Vergleich zu anderen Chips dieser Auflösung eine recht geringe Pixelgröße von  $18\text{ }\mu\text{m} \times 18\text{ }\mu\text{m}$  und damit auch eine geringe Kapazität auf, kann aber aufgrund dieser Daten vergleichsweise schnell ausgelesen werden. Bei voller Auflösung sind Bildraten von 7 Bildern pro Sekunde (fast scan) und 0,4 Bildern pro Sekunde im High-Resolution-Modus (slow scan) möglich. Durch die Möglichkeiten, nur einen Teilbereich des Chips auszulesen und/oder Pixel schon während des Auslesens zu kombinieren (Superpixel/Pixelbinning), kann die Ausleserate im high-speed-Modus bis auf  $> 10$  Bilder pro Sekunde erhöht werden. Für die Beobachtung schnellerer dynamischer Vorgänge steht noch eine Video-CCD-Kamera zur Verfügung, die mit einem 3/8''-Sony-Video-Chip bestückt ist. Es handelt sich dabei um einen Inter-Line-Transfer-Chip mit Lens-on-Chip-Technologie. Dabei werden mittels Dünnschichttechnik Linsen auf den Chip aufgebracht, die das Licht, das eigentlich auf die verdeckte Zeile fallen würde, auf den aktiven Pixel bündeln und damit die aktive Fläche des Chips erhöhen. Diese Kamera arbeitet mit der Videofrequenz von 15 MHz und einer Auflösung von  $768 \times 586$  Bildpunkten im Interlaced-Verfahren, bei dem abwechselnd die geraden und ungeraden Zeilen des Chips übertragen werden. Nach der Video-

Norm werden dadurch 50 Halbbilder pro Sekunde dargestellt. Die analogen Video-Signale können direkt auf einem Videorecorder aufgezeichnet oder mit 8 bit digitalisiert im Rechner gespeichert werden.

Die Bildverarbeitung und Speicherung erfolgt direkt im Steuerrechner, wobei grundsätzlich die Originaldaten unverändert bleiben und Bearbeitungsfunktionen an einer Kopie ausgeführt werden. Der Rechner ist dazu mit einem Framegrabbersystem (Itex AFG und VIPA) ausgestattet, das über insgesamt 18 Mbyte VRAM verfügt, einem Speicher der gleichzeitig beschrieben und ausgelesen werden kann (dualported) und sich daher für schnelle Videoanwendungen besonders eignet. Zur Durchführung einfacher Bildoperationen im Realraum (Integer-Berechnungen) steht auf diesem System ein Arithmetik-Prozessor (Texas Instruments TI32010) zur Verfügung, für komplexe Filter, Fourier-Transformationen und Filterung im Frequenzraum ein Signalprozessor vom Typ TI34C020.

Die **Programmfunktionen** der im Rahmen dieser Arbeit für dieses Mikroskop entwickelten Software gliedern sich in die Bereiche: Hardwaresteuerung, Bildaufnahme, Speicherung/Archivierung, Bildbearbeitung (online/offline), Bildanalyse und Bilddarstellung.

Die Hardwaresteuerung der digitalen Kamera erfolgt über eine RS232-Schnittstelle und umfaßt sämtliche Kamerafunktionen, also Belichtungszeit, Wiederholfrequenz, Auslesegeschwindigkeit, Chiptemperatur, Pixelbinning/SuperPixel, Sub-Array-Scan, sowie Verstärkung und Offset der analogen Verstärker vor der Digitalisierung. Bei analogen Videokameras können ebenfalls Verstärkung, Offset und Bildausschnitt für jede der vier möglichen Analogquellen individuell eingestellt werden.

Die Bildaufnahme kann als Einzelbild, „Live“-Bild mit maximaler Wiederholfrequenz und in Sequenzen mit frei definierter Bilderanzahl und Periodizität erfolgen. Bei Sequenzen und Einzelbildern können die Daten automatisch gespeichert werden. Dabei wird ein spezielles Bildformat verwendet, das neben den Bilddaten in voller Digitalisierung auch die Mikroskop-Parameter, sowie Benutzer- und Probanddaten archiviert.

Zur Bildbearbeitung stehen Faltungs- und Filteroperationen zur Verfügung. Bildadditionen und -subtraktionen können auch online ausgeführt werden, alle anderen Operationen aufgrund der hohen Bearbeitungszeit nur nachträglich. Alle Operationen können sowohl auf das gesamte Bild als auch auf einen beliebigen, rechteckigen Ausschnitt angewandt werden. Im Ortsraum stehen neben allen Arten der Faltung auch lineare und nichtlineare Filter unterschiedlicher Größe zur Verfügung. Bei den linearen Filtern sind die häufig genutzten Mittelwert-, Schärfe-, Gauß- und Blur-Operatoren bereits definiert, dazu können beliebige Operatoren definiert, gespeichert und wieder eingeladen werden. An nichtlinearen morphologischen und Rangordnungsfiltren stehen Median-, Dilatations- und Erosions-Operatoren, sowie ebenfalls frei definierbare Matrizen zur Auswahl. Für Filteroperationen im Frequenzraum stehen Hochpaß-, Tiefpaß- und Bandpaß-Filter zur Auswahl. Die Fast-Fourier-Transformation (FFT) wird mittels des Signalprozessors (TI34C020) mit einer doppeltgenauen Zahlendarstellung (64 bit) ausgeführt, ist aber aufgrund des verwendeten Algorithmus auf quadratische Ausschnitte beschränkt, die eine Kantenlänge von exakt einer Zweierpotenz ( $2^x$  Pixel) haben müssen.

Bei der Programmierung wurde besonders auf die reiche Auswahl an Bildanalyse-Funktionen geachtet. Die Grauwertverteilung (Histogramm) kann für beliebige Bildausschnitte ermittelt und in Tabellenform oder als Grafik gespeichert werden. Line-scans lassen sich frei in das Bild legen, wobei für jeden gemessenen Bildpunkt neben der relativen auch die absolute Position gespeichert wird. In das Bild können mehrere Meßfelder gesetzt werden. Die Größe dieser Felder, von denen jeweils der Mittelwert ermittelt wird, ist frei einstellbar. Diese Meß-

werte können auch bei kontinuierlicher Bildaufzeichnung (live-mode) oder bei sequentieller Bildaufnahme in definierten Intervallen automatisch ermittelt und in Tabellenform gespeichert werden. Diese Funktion ist sehr wichtig zur Analyse dynamischer Vorgänge, wie sie z.B. bei der Adsorption ablaufen. Zusätzliche Analysemöglichkeiten stehen im Fourier-Raum zur Verfügung, in dem das Powerspektrum und das Phasenspektrum des Bildes ermittelt werden können.

Die Bilddarstellung erfolgt über einen großflächigen (21“) Monitor. Über Hardware-look-up-Tabellen kann die Darstellung ohne Änderung der Originaldaten im Speicher beeinflusst werden. Dabei können Helligkeit und Kontrast sowohl manuell als auch automatisch dem jeweiligen Bild angepaßt werden. Die automatische Ermittlung erfolgt dabei über eine Histogramm-Funktion in einem definierbaren Fenster, wobei zusätzlich ein Grenzwert angegeben werden kann. Vordefinierte Look-up-Tabellen erlauben dazu Gamma-Korrektur, Invertierung, logarithmische oder exponentielle Darstellung. Zusätzlich stehen mehrere Falschfarben-Paletten zur Auswahl. Selbstverständlich lassen sich auch hier zusätzliche Paletten definieren, speichern und wieder einladen. Zur Betrachtung von Bilddetails steht ein mehrstufiger Zoom zur Verfügung, dessen Ausschnitt mittels der Maus auf einfache Weise verschoben werden kann. Möchte man dagegen den Überblick über eine Bildsequenz bekommen, so können bis zu 16 Bilder in verkleinerter Darstellung auf einmal betrachtet werden. Die Einblendung zusätzlicher Daten kann entweder direkt im Bild erfolgen, oder in einem Overlay-Speicher. Neben einem Meßbalken können dabei die aktuellen Mikroskop-Parameter, beliebige Texte, sowie Histogramm- und Line-scan-Grafiken dargestellt werden. Das angezeigte Bild kann auch als farbiges Bitmap exportiert und gespeichert werden. Dabei wird das verbreitete Windows-BMP-Grafikformat benutzt.

### 3. Kontrastmechanismen im PEEM

In der Emissions-Elektronenmikroskopie sind verschiedene Kontrastmechanismen bekannt. Sie unterscheiden sich vor allem in der Art der Anregung und der Startenergie der Elektronen. Bei den verschiedenen Anregungsarten sind sowohl die direkte Bestrahlung der Oberfläche mit Photonen oder auch mit Teilchen wie Elektronen oder Ionen möglich als auch thermische Emission und Feldemission. Die Bestrahlungsmethoden unterscheiden sich in der Energie der Primärteilchen, sowie in ihrer Eindringtiefe und dem Absorptionsverhalten durch die Probe. Dies wiederum hat direkte Auswirkungen auf Intensität und Energieverteilung der ausgelösten Elektronen und beeinflusst damit Kontrast und Auflösung des Mikroskops.

Die in dieser Arbeit verwendeten Kontrastmechanismen werden im folgenden vorgestellt.

#### 3.1 Austrittsarbeit

Einer der wichtigsten Kontrastmechanismen im PEEM tritt bei Bestrahlung mit Photonen in der Nähe der Austrittsarbeitsschwelle der Probe auf. Die Photoemission wurde bereits 1887 durch H. Hertz [HER87] entdeckt und von Einstein [EIN05] als quantenmechanisches Phänomen identifiziert. Bei der Beschreibung des Photoelektrischen Effekts definierte Einstein die Austrittsarbeit  $\Phi$  als eine materialabhängige Konstante im Einsteinschen Gesetz:

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi \quad /3/$$

wobei  $E_{kin}$  die (maximale) kinetische Energie der Photoelektronen ist und  $\hbar\omega$  die Photonenenergie. Gordy und Thomas [GOR55] zeigten 1955, daß bei Metallen ein annähernd linearer Zusammenhang der Austrittsarbeit mit Paulings Elektronegativität  $X$  in der Form

$$\Phi = (2,27X + 0,34) \text{ eV} \quad /4/$$

besteht. Ein erstes theoretisches Modell für die Austrittsarbeit in Metallen wurde von Bardeen [BAR36] entwickelt und Anfang der siebziger Jahre durch Lang und Kohn [LAN71] stark verfeinert. Bei diesem sogenannten „Jellium-Modell“ wird der Festkörper durch eine homogene Verteilung der Ladungen der positiven Atomrümpfe beschrieben, während die Elektronen frei beweglich sind. An der Festkörperoberfläche entsteht in der Ladungsverteilung der Atomrümpfe demnach eine harte Stufe, über die die Elektronenverteilung verschmiert. Die Elektronendichte fällt ins Vakuum exponentiell ab und oszilliert im Festkörper (sogenannte Friedel-Oszillationen). Aus der Differenz der Elektronen- und Ionendichte entsteht ein Dipolmoment an der Oberfläche. Für Elektronen, die aus dem Vakuum in den Festkörper gelangen wollen, entsteht dadurch ein anziehendes elektrostatisches Potential, beim Eintritt in den Festkörper wirkt dann zusätzlich noch das Potential der Austausch-Korrelations-Wechselwirkung. Zusammen mit der Fermi-Energie errechnet sich aus diesen Potentialen additiv die Austrittsarbeit. Lang und Kohn [LAN71] verfeinerten dieses Modell weiter, indem sie den positiven Hintergrund nicht mehr homogen, sondern als Gitter von Ionenrümpfen (Ion Lattice Model) beschrieben. In diesem Modell war es erstmals möglich die unterschiedliche Austrittsarbeit verschiedener Kristalloberflächen eines Materials zu berechnen.

Bei der Adsorption von Teilchen auf Festkörperoberflächen tritt eine Änderung der Austrittsarbeit auf, die zum einen auf den unterschiedlichen Materialien, zum anderen auf der Wechselwirkung an der Oberfläche beruht. Bei niedrigen Bedeckungen läßt sich die Austrittsarbeit-Änderung durch die Topping-Formel [TOP27,ERT85, HÖL79] beschreiben:

$$\Delta\Phi = -\frac{4\pi e\mu_0 N_a}{1+9\alpha N_a^{3/2}}, \xrightarrow{\Theta \rightarrow 0} , -\mu_0 \Delta\Theta \quad /5/$$

Dabei ist  $e$  die Elektronenladung,  $\mu_0$  das effektive Anfangs-Dipolmoment,  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $N_a$  die Teilchenzahldichte. Bei sehr kleinen Teilchenzahldichten und einer Bedeckung  $\Theta$  nahe Null ( $\Theta \rightarrow 0$ ) wird die Änderung der Austrittsarbeit proportional zur Bedeckungsänderung, wobei das Anfangs-Dipolmomente die Proportionalitätskonstante darstellt.

Nach dem Einsteinschen Gesetz /3/ bestimmt die Austrittsarbeit bei gegebener Photonenenergie die kinetische Energie der Photoelektronen, nicht jedoch ihre Anzahl. Für die Kontraste im PEEM ist aber die Zahl der austretenden Elektronen, der sogenannte Photostrom  $j$ , entscheidend. Diesen kann man nach [CAR78] in einer einfachen Näherung, die für Metalloberflächen nahe der Austrittsarbeitsschwelle gilt, bestimmen.

Dabei können nur solche Elektronen der Masse  $m$  den Festkörper verlassen, deren Impuls  $k_{\perp}$  (im Material) senkrecht zur Oberfläche groß genug ist, also:

$$\frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} > \Phi + E_F - \hbar\omega \quad /6/$$

Dabei wird üblicherweise der Boden des Leitungsbandes als Nullpunkt gewählt. Unter der Annahme, daß für  $\hbar\omega > \Phi$  der Photostrom proportional zu der Anzahl besetzter Zustände ist, ergibt sich durch einfache Integration für eine feste Photonenenergie mit  $\hbar\omega > \Phi$

$$j(\omega) \propto (\hbar\omega - \Phi)^2 \quad /7/$$

eine quadratische Abhängigkeit des Photostroms von der Austrittsarbeitsschwelle. In diese Proportionalität geht zusätzlich noch die materialabhängige Quanteneffizienz  $q$  als Faktor ein, die für Metalle typische Werte von  $\sim 10^{-4}$  aufweist [HEN91].

Für Temperaturen  $T > 0$  setzte Fowler [FOW31] eine Fermiverteilung ein, die an der Fermikante  $E_F$  eine „Aufweichungszone“ von  $\sim 4$  kT aufweist und erhielt durch Integration eine Funktion der Form:

$$\log\left(\frac{j}{T^2}\right) = B + \log f\left(\frac{\hbar\omega - \Phi}{kT}\right) \quad /8/$$

wobei  $k$  die Boltzmannkonstante und  $B$  die materialabhängige Fowler-Konstante ist, in die wiederum die Quanteneffizienz eingeht. Die Funktion  $f(x)$  ist dagegen materialunabhängig und läßt sich wie folgt entwickeln:

$$f(x) = \begin{cases} e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \dots & \text{für } x \leq 0 \\ \frac{\pi^2}{6} + \frac{x^2}{2} - \left( e^{-x} - \frac{e^{-2x}}{2^2} + \frac{e^{-3x}}{3^2} - \dots \right) & \text{für } x \geq 0 \end{cases} \quad /9/$$

Die Darstellung einer Kurve mit  $\log\left(\frac{j}{T^2}\right)$  gegen  $\frac{\hbar\omega}{kT}$  bezeichnet man als Fowler-Plot, mit dem man aus einem gemessenen Photostrom als Funktion der Photonenenergie die Austrittsarbeit bestimmen kann. Diese Fowler-Eigenschaft wird von den meisten Metallen

recht gut erfüllt, Halbleiter und Isolatoren zeigen jedoch aufgrund ihrer Bandlücke ein anderes Verhalten.

Kane [KAN62] diskutierte für Halbleiter eine Form  $j(\omega) \propto (\hbar\omega - E_T)^d$ , wobei die Energie  $E_T$  den energetischen Abstand der höchsten besetzten Zustände zur Vakuumenergie an der Oberfläche darstellt. Für verschiedene Arten der Anregung ermittelte er Exponenten zwischen 1 und 5/2. Die folgende Tabelle zeigt diese Abhängigkeiten:

Prozeß	Anregung		Photostrom
Volumen-Prozesse	direkte optische Anregung (Interbandübergang)	direkt	$j \sim (\hbar\omega - E_T)$
		elastisch gestreut	$j \sim (\hbar\omega - E_T)^2$
	indirekte optische Anregung	direkt	$j \sim (\hbar\omega - E_T)^{5/2}$
		elastisch gestreut	
Oberflächen-Prozesse	Oberfläche als Momentabsorber	raue Oberfl.	$j \sim (\hbar\omega - E_T)^{5/2}$
		glatte Oberfl.	$j \sim (\hbar\omega - E_T)^{3/2}$
	Oberflächen-Bänder	direkte optische Anregung	$j \sim (\hbar\omega - E_T)$ $E_T > E_F$ $j \sim (\hbar\omega - E_T)^{3/2}$ $E_T = E_F$
		indirekte optische Anregung	$j \sim (\hbar\omega - E_T)^2$ $E_T > E_F$ $j \sim (\hbar\omega - E_T)^{5/2}$ $E_T = E_F$
	Oberflächen-Fehlstellen	an der Fermikante	$j \sim (\hbar\omega - E_T)^2$
		unterhalb $E_F$	$j \sim (\hbar\omega - E_T)$

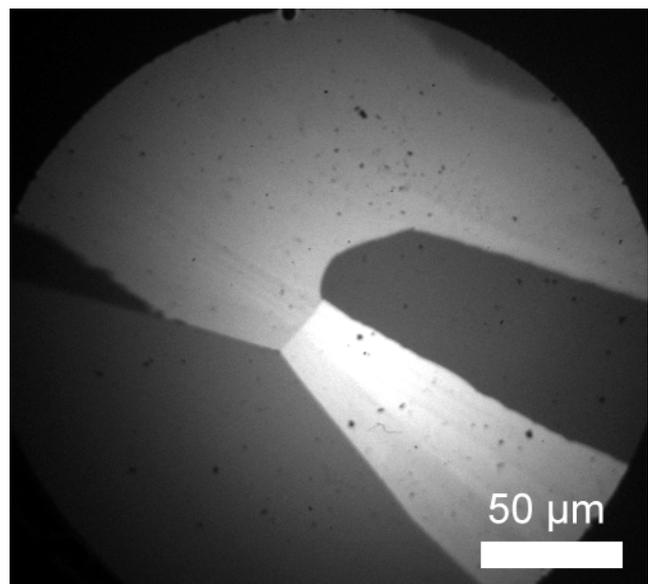
**Tabelle 1:** Photostromabhängigkeiten bei Halbleitern (nach Kane [KAN62]).

Die sogenannten Austrittsarbeitskontraste in der Photoemissions-Elektronenmikroskopie basieren daher nicht direkt auf der Variation der Austrittsarbeit, sondern stellen die Variation des Photostroms dar, der aber mit den Austrittsarbeitsdifferenzen skaliert. Dabei geht quantitativ auch die spektrale Verteilung der Lichtquelle ein. Anhand von einigen Beispielen sollen hier die Kontrastmechanismen aufgezeigt werden.

Abb. 16 zeigt die Kontraste an einer polykristallinen Kupfer-Probe. Die einzelnen Kristallite unterscheiden sich aufgrund ihrer Kristallrichtungen stark in der Helligkeit. Für diese Aufnahme wurde eine 350 W Quecksilberdampf-Lampe benutzt, deren Spektrum bereits in Abb. 14 dargestellt war. Dieses Spektrum zeigt jedoch den effektiven Photonenfluß auf der Probe. Zur Bestimmung des zu erwartenden Photostromes wurde der vereinfachte metallische Ansatz nach [CAR78]:

$$j(\omega) = q \cdot (\hbar\omega - \Phi)^n$$

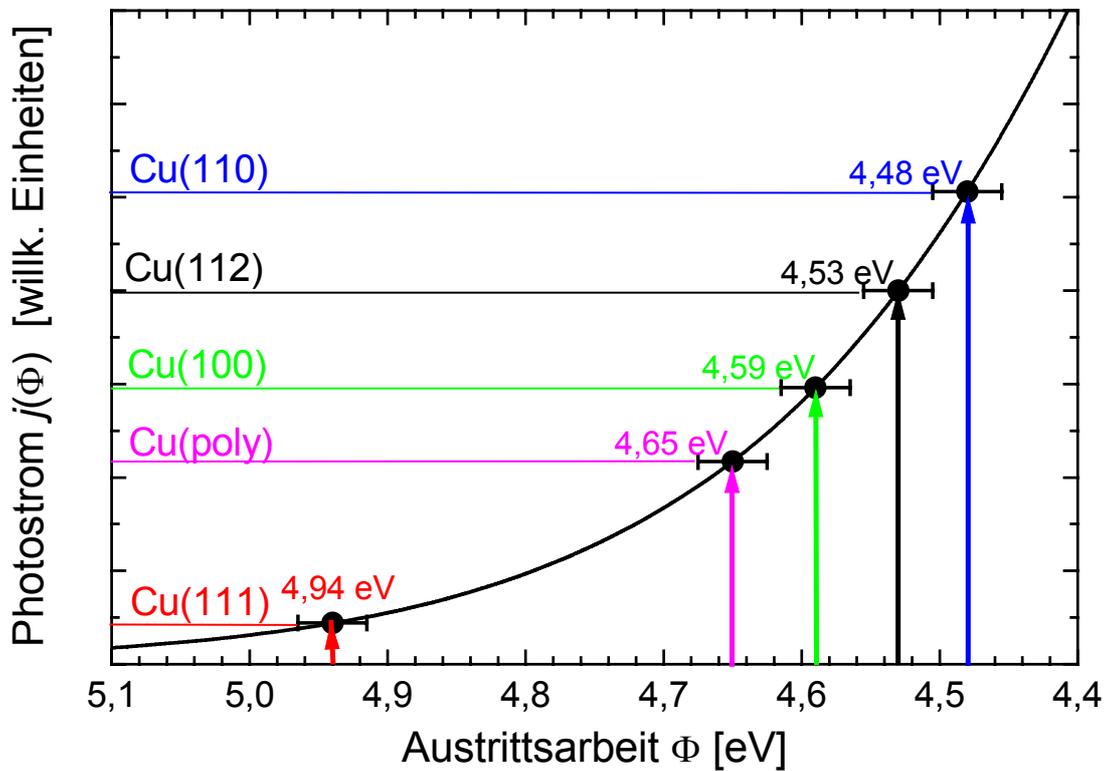
mit  $n=2$  gewählt, der den Grenzfall der Fowler-Gleichung für  $T \rightarrow 0$  darstellt. Der resultierende Photostrom für eine gegebene Austrittsarbeit einer Probe wurde dann über das Lampenspektrum aufintegriert:



**Abbildung 16:** Austrittsarbeitskontraste auf einer polykristallinen Kupferprobe.

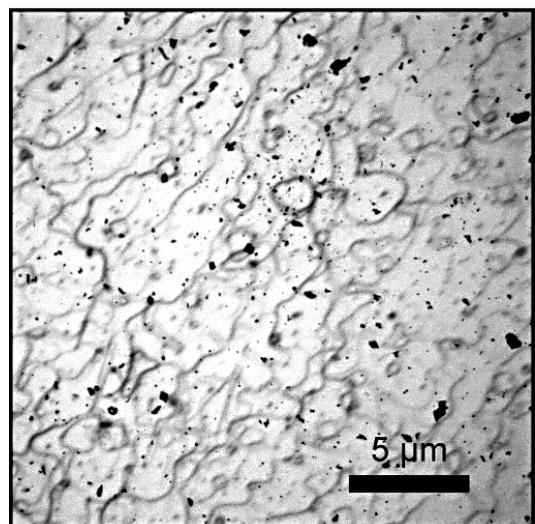
$$j(\Phi, T) \propto \int_{\hbar\omega > \Phi} (n(\omega) \cdot f(\omega, \Phi, T)) d\omega \quad /11/$$

wobei  $n(\omega)$  die aus dem Spektrum (Abb. 14) bestimmte Anzahl der Photonen der Frequenz  $\omega$  darstellt und  $f(\omega, \Phi, T) = (\hbar\omega - \Phi)^2$  gesetzt wurde.



**Abbildung 17:** Berechneter Photostrom in Abhängigkeit der Austrittsarbeit bei Verwendung der HBO350-deep-UV Lampe.

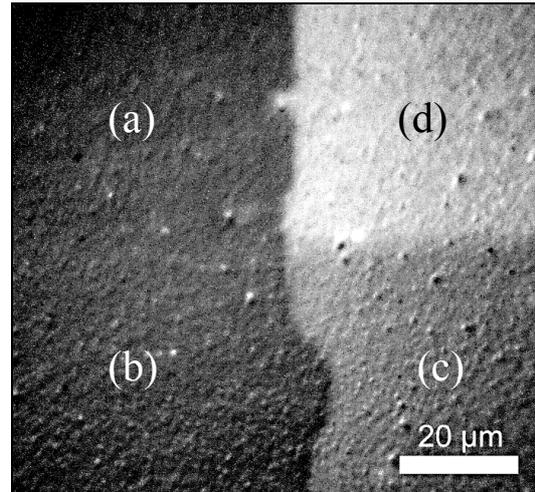
Abbildung 17 zeigt den so errechneten Photostrom in Abhängigkeit der Austrittsarbeit. Zusätzlich sind die Austrittsarbeiten für verschiedene kristalline Richtungen der Kupferoberfläche eingezeichnet (aus [GAR72]). Man sieht daran deutlich, daß aufgrund des integralen Charakters selbst kleine Austrittsunterschiede, wie zwischen Cu(110) und Cu(100), zu hohen Photostrom-Differenzen und damit auch hohen PEEM-Kontrasten führen. Da die Quanteneffizienz, die die absolute Größe des Photostroms entscheidend beeinflusst, vor allem materialabhängig ist, können solche Kontraste auf einem polykristallinen Material direkt verglichen werden.



**Abbildung 18:** Dekoration atomarer Stufen auf Wolfram(110).

auf W(110) mit einer  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ -Legierung dargestellt. Für eine exakte Analyse der Emission müssen aber die unterschiedlichen Quanteneffizienzen und Fowler-Konstanten  $B$  der verschiedenen Materialien beachtet werden, die häufig nicht bekannt sind. Bei der Verwendung einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum wird dadurch eine direkte Analyse der Kontraste, bzw. des Photostromes erschwert. Wenn man die Photonenenergie jedoch durchstimmen kann (z.B. bei einem Synchrotron), läßt sich aus einem Fowler-Plot immer die Austrittsarbeit absolut bestimmen.

Auf Halbleiter- und Isolatoroberflächen kann die Austrittsarbeit und die Quanteneffizienz, die jeweils zu einer Photostrom-Änderung führen, durch Dotierung verändert werden. Qualitativ führen bereits geringe Dotierungsunterschiede zu starken Kontraständerungen, wie die Abbildung 19 einer mehrfach durch Argon-Ionenimplantation dotierten Diamantschicht zeigt. Der Dotierungsgrad steigt dabei von (a) nach (d) kontinuierlich an.



**Abbildung 19:** Verschiedene Dotierungen einer Diamantschicht, die durch Ionenimplantation hergestellt wurden.

Noch komplexer stellt sich die Analyse der in dieser Arbeit untersuchten Adsorbatsysteme dar. Das metallische Substrat zeigt das beschriebene Fowler-Verhalten, das Adsorbat dagegen häufig einen Halbleiterähnlichen Charakter (d.h. keine Zustände bei  $E_F$ ). Bei Chemisorbaten beeinflussen zudem die Eigenschaften der Substrat-Adsorbat-Bindung das Emissionsverhalten und können damit auch das Dipolmoment mit der Bedeckung verändern, so daß nach Topping (siehe /5/) eine nichtlineare Austrittsleistungsänderung zu erwarten ist. Für eine exakte Beschreibung müßten die entsprechenden Parameter des Substrats, der gebundenen Zwischenlage, sowie der oberen Adsorbatschichten bekannt sein. Der Einfluß dieser einzelnen Emissionsquellen auf die Gesamtemission hängt dazu von den Dämpfungs- und Reflektionseigenschaften dieser Lagen für das einfallende Licht, sowie für die aus den unteren Lagen stammenden Photoelektronen ab. Das Aufwuchsverhalten des Adsorbats als Insel- oder Lagenwachstum spielt dagegen nur bei integralen Messungen eine Rolle und kann vom Mikroskop örtlich getrennt werden.

### 3.2 Smoluchowski-Effekt

Eine weitere Möglichkeit Elektronen aus der Probenoberfläche zu emittieren ist die thermische Emission. Beim Aufheizen einer Probe erhalten die Elektronen im Metall eine zusätzliche thermische Energie. Ist diese so groß, daß die „Aufweichungszone“ der Fermi-Verteilung bis zum Vakuumniveau reicht, so können Elektronen den Festkörper verlassen. Der Emissionsstrom der thermischen Emission bei der Temperatur  $T$  wird mit der Richardson-Dushman Gleichung [CAR78] beschrieben:

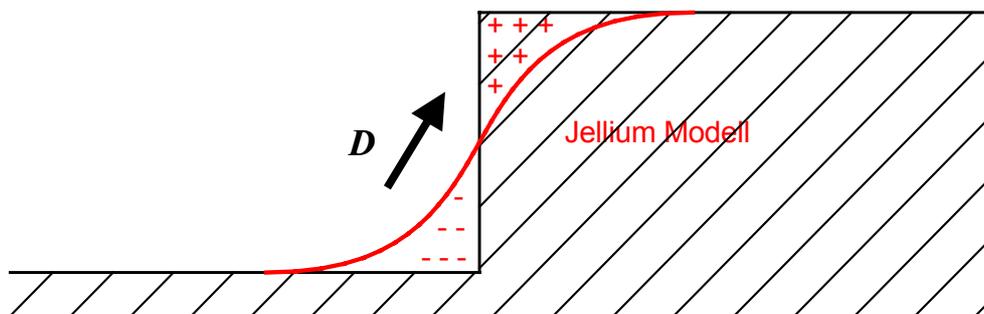
$$j = A(1-r)T^2 e^{\frac{-e\Phi}{kT}} \quad /12/$$

wobei  $A$  eine Konstante darstellt, die sich aus physikalischen Grundkonstanten ableitet und einen Wert von  $120 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$  besitzt. Der Reflexionskoeffizient  $r$  für Elektronen, die von innen auf die Oberfläche fallen, ist i.a. klein.

Smoluchowski [SMO41] diskutierte anhand des Jellium-Modells das Verhalten der thermischen Emission an Stufenkanten auf der Oberfläche. Abbildung 20 zeigt ein vereinfachtes Schema einer solchen Kante. Die Elektronenverteilung verschmiert an solchen Stufenkanten und bildet dadurch einen Dipol aus, der die Austrittsarbeit lokal herabsetzt. Man erkennt dies daran, daß Elektronen von unterhalb der Stufe beim Durchlaufen der Dipolregion eine Beschleunigung erfahren. Dadurch modifiziert sich die Richardson-Dushman Gleichung um den Dipolterm  $W_{Dipol}$  zu:

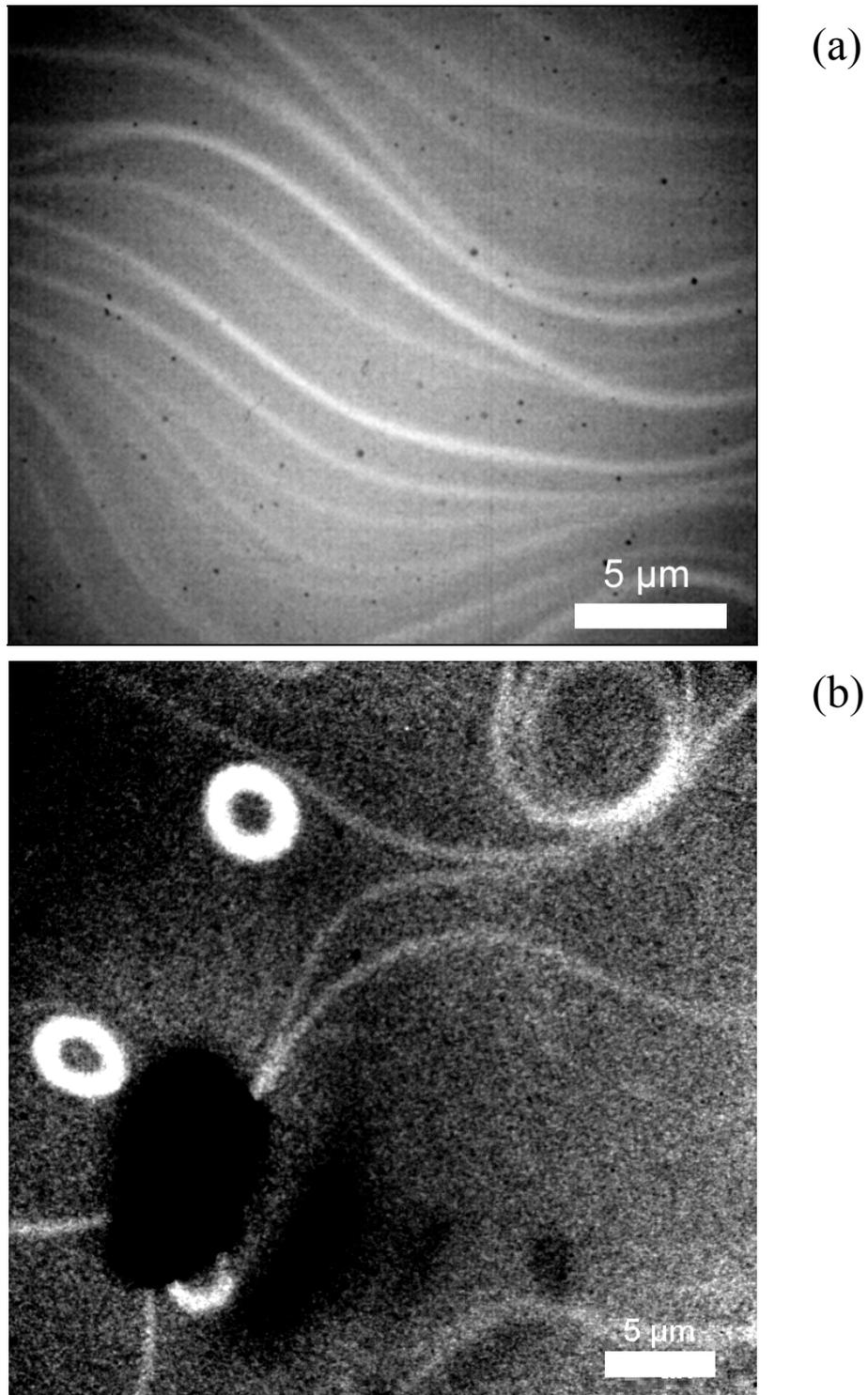
$$j \propto AT^2 e^{\frac{-(e\Phi - W_{Dipol})}{kT}} \quad /13/$$

und beschreibt einen lokal erhöhten Emissionsstrom  $j$  an solchen Stufenkanten.



**Abbildung 20:** Schema des Smoluchowski-Effekts an einer Stufe („Jellium“-Modell). Das Dipolmoment  $\mathbf{D}$  der Elektronenverteilung führt zu lokal erhöhter Emission an der Stufe.

Abbildung 21 zeigt die Wirkung des Smoluchowski-Effekts anhand eines PEEM-Bildes, das die thermische Emission einer Wolfram- und einer Molybdän-Oberfläche zeigt. Atomare Stufen, Stufengruppen und Versetzungen der Kristalloberfläche erscheinen aufgrund des beschriebenen Effekts deutlich heller und machen diese Stufen und Versetzungen sichtbar.

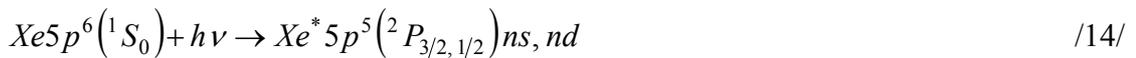


**Abbildung 21:** Thermische Emission einer Wolfram- (a) und einer Molybdän-Oberfläche (b) bei etwa  $T = 2000$  K. Aufgrund des Smoluchowski-Effekts erhöht sich die Emission an Stufen und Versetzungen und sie erscheinen hell. Der dunkle Fleck im unteren Bild beruht auf einem Defekt der Kanalplatten.

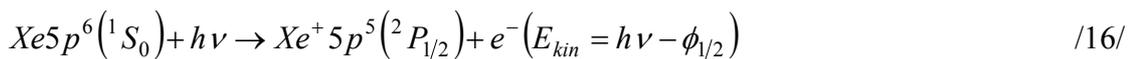
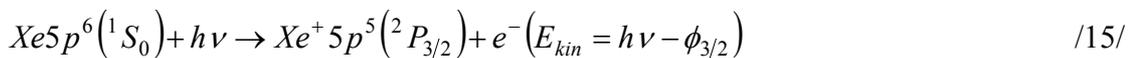
### 3.3 Resonante Anregung

Diese Anregungsart, die speziell bei Adsorbatsystemen hohe Kontraste ermöglicht, wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals in der Mikroskopie eingesetzt. Grundlegend zum Verständnis sind dabei die UPS-Spektren, die von Schönhense et al. [SCH85, SCH86] gemessen wurden. Insbesondere kam die resonante Anregung auch bei dem System Xenon auf Graphit zum Einsatz, an dessen Beispiel die Wirkungsweise im folgenden erklärt werden soll.

Beim freien Xenon-Edelgasatom liegt der höchste besetzte Zustand  $5p^6(^1S_0)$  bei  $-12,2$  eV unterhalb der Vakuum-Energie. Unterhalb dieser Schwelle erfolgt daher eine optische Anregung in diskreten Rydberg-Serien, die sich wie folgt beschreiben lassen:



Eine Photoschwelle entsteht, wenn die Energie der anregenden Photonen ausreicht um ein Elektron ins Vakuumkontinuum anzuheben. Das UPS-Spektrum zeigt dort einen kontinuierlichen Verlauf, der sich zustandsabhängig durch



beschreiben läßt. Dabei sind  $\phi_{3/2}$  und  $\phi_{1/2}$  die zugehörigen Bindungsenergien.

Im spektralen Bereich zwischen diesen beiden Schwellen treten Autoionisations-Resonanzen auf, die von Fano [FAN35, FAN61] und Beutler [BEU35] als Kopplung von diskreten angeregten Zuständen ans freie Vakuumkontinuum beschrieben wurden. Der Endzustand dieses Dipolübergangs ist eine kohärente Überlagerung zweier Vielelektronen-Konfigurationen, die zu einem Interferenzmuster in der Intensität führen. Die Fano-Beutler-Resonanz der Xenon-Emission läßt sich wie folgt beschreiben:

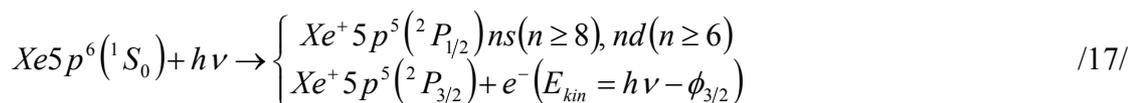
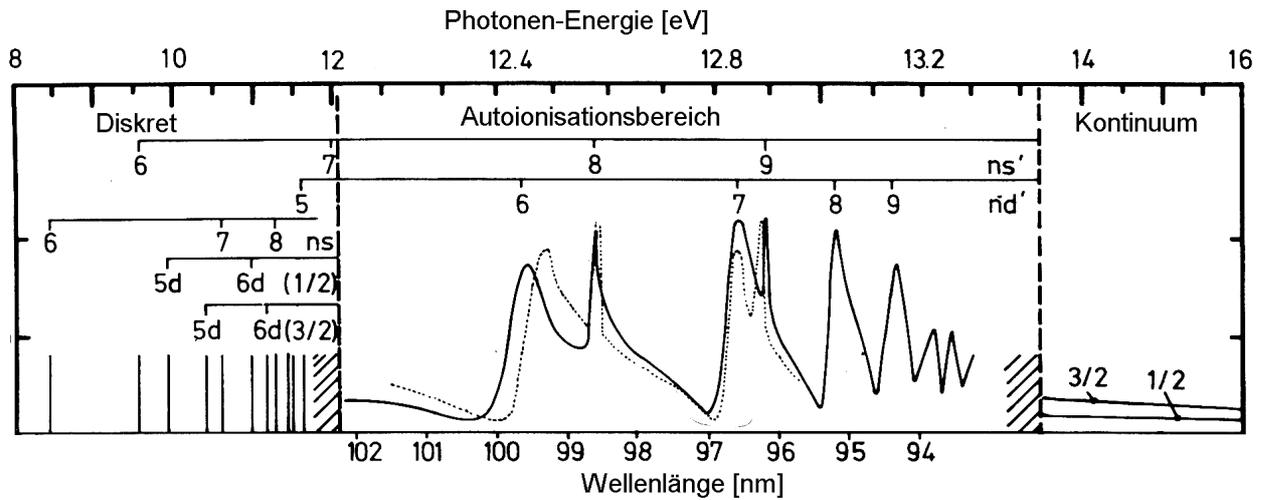


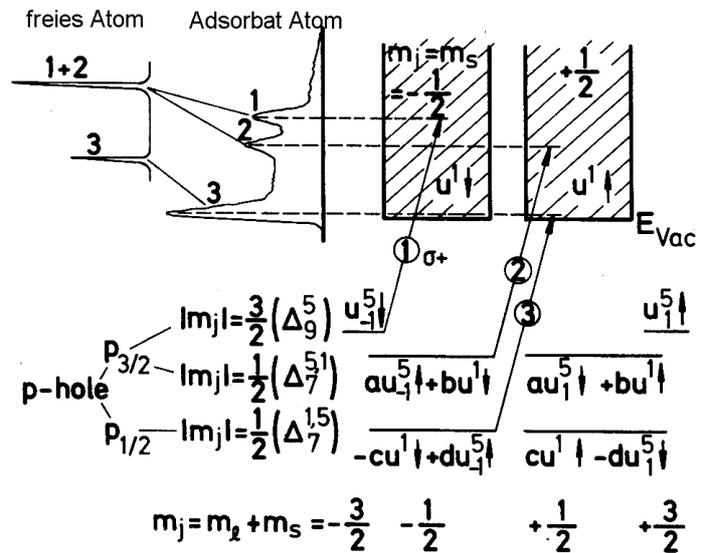
Abbildung 22 stellt den Photoionisations-Querschnitt dieser Bereiche graphisch in Abhängigkeit von der Anregungsenergie dar. Die drei Bereiche sind durch vertikale, gestrichelte Linien voneinander getrennt. Im diskreten Bereich der Rydberg-Serien sind die Intensitäten nicht skaliert, so daß nur die energetische Position gekennzeichnet ist. Im Autoionisationsbereich, bei dem die X-Skala stark gestreckt wurde, und im Kontinuum sind die Querschnitte für  $^2P_{1/2}$  und  $^2P_{3/2}$  Übergänge getrennt dargestellt. Die Photoemissions-Intensität (Wirkungsquerschnitt) im Resonanzbereich ist dabei sehr viel höher als im Kontinuum. Die  $nd$ -Resonanzen sind relativ breit im Vergleich zu den schmalen  $ns$ -Resonanz-Peaks, die nach den Angaben von Schönhense [SCH86] in dieser Grafik auch nur unvollständig aufgelöst sind. Die Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen können durch die „multichannel quantum-defect theory“ [FAN70, FAN75, SEA70] beschrieben werden, die das komplizierte Verhalten in den Übergangsbereichen durch wenige Parameter annähert.

Bei der Adsorption eines Edelgasatoms auf einer Oberfläche wird die Symmetrie eingeschränkt, was sich auch in einer Änderung der Wellenfunktionen abhängig von der Adsorptionssymmetrie abbildet. Auch die geringe Van-der-Waals Wechselwirkung bei Physisorbaten kann dabei zu einer weiteren Aufspaltung der Energielevel führen. Das Verhalten wird quali-



**Abbildung 22:** Anregungsbereiche für optische Dipolübergänge im freien Xenon-Atom (aus [SCH86]).

tativ durch die Gruppentheorie [KOS63] beschrieben. Bei einem Xenon-Atom kann nur der vierfach entartete  $p_{3/2}$ -Zustand in zwei Zustände mit  $|m_j| = 3/2$  und  $|m_j| = 1/2$  aufspalten, so daß sich 3 Übergänge ergeben, die im Level-Schema in Abb. 23 dargestellt sind. Die Wechselwirkung mit dem Substrat sowie die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung führt zudem dazu, daß die Energie-Level im adsorbierten Xenon-Atom angehoben werden und sich bedeckungsabhängig unterschiedliche Resonanz-Abstände ergeben. Dadurch und durch die Bildladungsabschirmung des ionischen Endzustandes verändert sich ebenfalls der Energieabstand zum Vaku-



**Abbildung 23:** Level-Schema für die Valenzband-Übergänge in einer hexagonalen Edelgas Monolage. a-d sind Hybridisierungskoeffizienten nach Koster et al. [KOS63].

Adsorbat	Ionisationsenergie [eV]			5p→6s-Resonanz [eV]		
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 1	Peak 2	Peak 3
freies Xenon Atom	12,31	12,31	13,62	8,44	8,44	9,57
Monolage auf Graphit	9,74	10,23	12,00	8,08	8,44	9,84
zweite Lage	10,02	10,62	-	8,18	8,38	-

**Tabelle 2:** Ionisations- und Resonanz-Energien ( $5p \rightarrow 6s$ ) von Xenonatomen und -adsorbaten für verschiedene Bedeckungen.

umniveau und die nötigen Ionisationsenergien verringern sich und variieren bedeckungsabhängig.

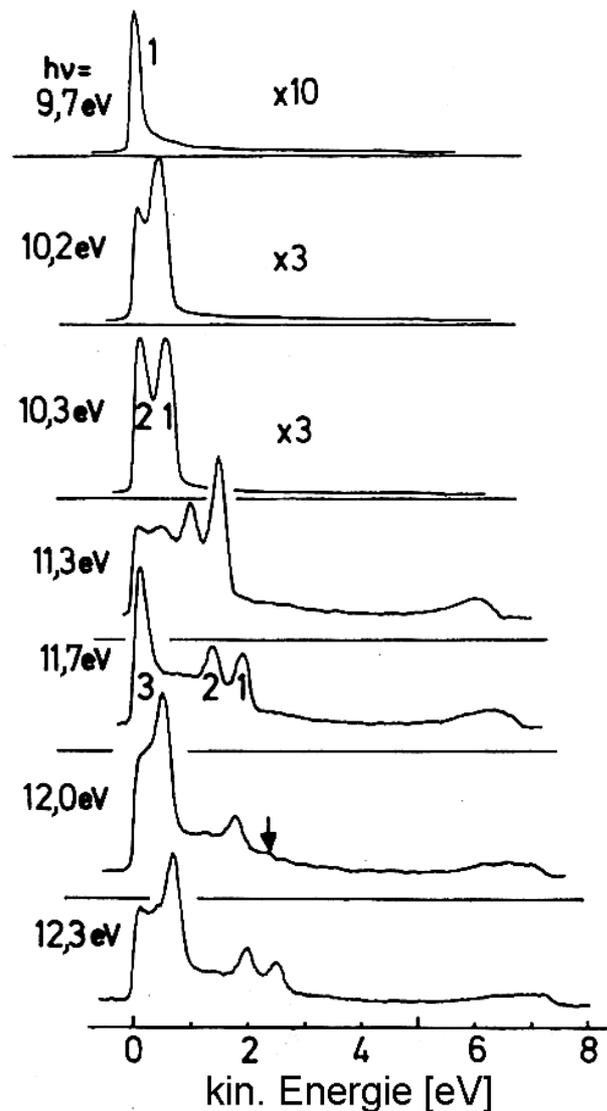
Die Tabelle 2 führt die von Schönhense et al. gemessenen Ionisationsenergien und Resonanzabstände auf.

Für eine geschlossenen Xenon-Lage auf Graphit zeigt Abbildung 24 die Lage der Photoemissionssignale im UPS-Spektrum bei verschiedenen Photonen-Energien. Bei 9,7 eV Anregungsenergie liegt Peak '1' direkt an der Emissionsschwelle. Bei 10,2 eV taucht bereits Peak '2' auf, der bei 10,3 eV vollständig im Spektrum vorhanden ist. Zu höheren Energien hin verbreitert sich das Energiespektrum zunehmend. Bei 11,7 eV taucht Peak '3' im Spektrum auf, der bei 12,0 eV vollständig sichtbar ist. Die drei Peaks entsprechen den in Abbildung 23 dargestellten Zuständen.

Für die Mikroskopie sind geringe Energiebreiten wichtig um die chromatischen Fehler gering zu halten und eine hohe Ortsauflösung zu erzielen (vgl. Kap. 2). Bei einer Anregungsenergie von 10,2 eV, die im Labor durch eine offene Wasserstoff Ly- $\alpha$ -Lampe erzeugt werden kann, ist bereits die hohe Intensitäten im Peak '1' vorhanden, die Energiebreite ist jedoch mit  $\Delta E < 1$  eV schmal genug um hohe laterale Auflösungen zu erreichen.

Diese Anregungsenergie liegt zudem unterhalb der Ionisationsschwelle des freien Xenon-Atoms, so daß freie (d.h. desorbierende) Gasatome keine Photoemission aufweisen und nicht zur Bildentstehung beitragen können. Die Bildkontraste werden daher nur durch das Adsorbat selber hervorgerufen, wobei die beiden Partner des Dubletts gemeinsam zur Intensität beitragen und nicht getrennt werden können (siehe 2. Spektrum in Abb. 24). Der Beitrag des Graphit-Substrats ist dank der resonanten Überhöhung des Xe-Signals praktisch vernachlässigbar.

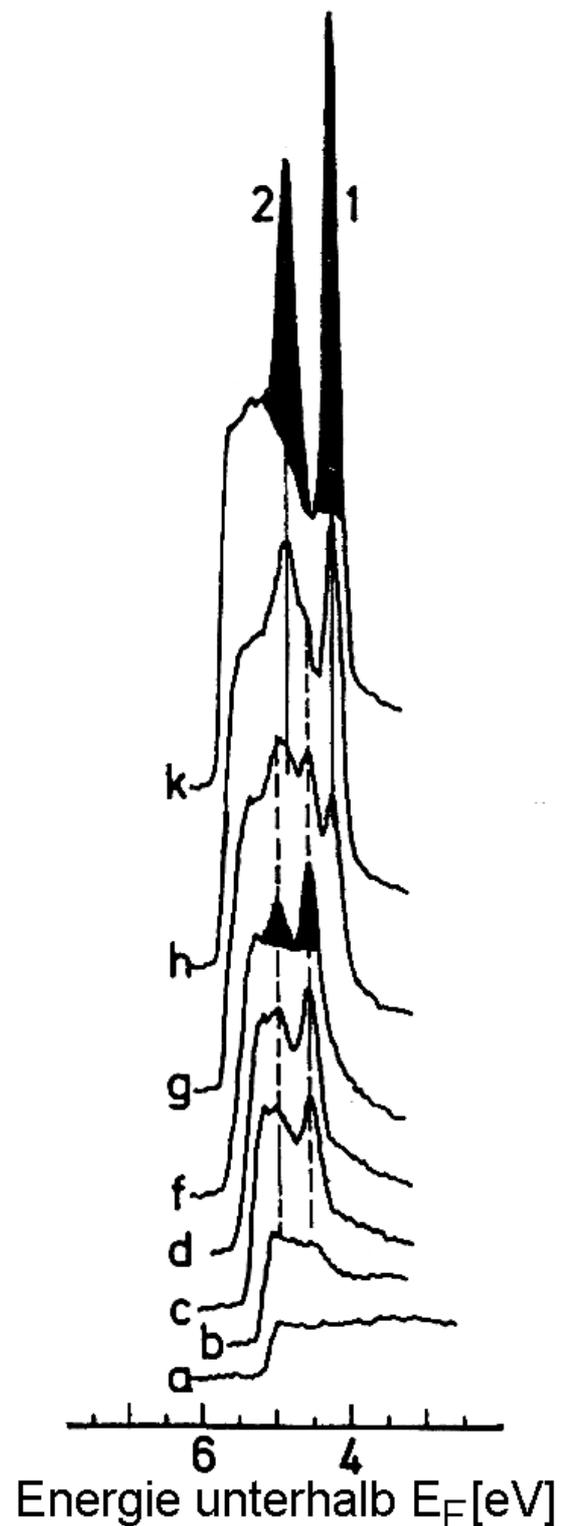
Die Bedeckungsabhängigkeit der resonanten Anregung wurde von Schönhense auf einem Platin-Substrat demonstriert. Abbildung 25 zeigt die UPS-Spektren vom unbedeckten Pt-Substrat (a) bis zu einer geschlossenen Monolage Xenon (k). Bei diesem Experiment wurde eine



**Abbildung 24:** UPS-Spektren einer Xenon-Lage auf Graphit bei verschiedenen Photonen-Energien. (aus [SCH86])

Anregungsenergie von 10,9 eV benutzt, bei der auf dem Pt-Substrat Peak '3' gerade noch nicht auftaucht. Man erkennt deutlich das intensive Anwachsen der beiden Emissionssignale mit zunehmender Bedeckung.

Da bei der Photoemissions-Elektronenmikroskopie die Bildintensität und der Kontrast durch die integrale Intensität beider Peaks gegeben ist, wird das Aufwachsen der Xenon-Schicht durch eine kontinuierliche Zunahme der Helligkeit repräsentiert. Die Mikroskopie kann dabei jedoch lokale Unterschiede auflösen, da beispielsweise kompakte Inseln die Emission einer hohen lokalen Bedeckung zeigen. Wie in Kap. 6 ausführlich beschrieben wird, sind bei der Adsorption von Xenon auf Graphit mehrere Phasen bekannt, bei denen der Xe-Xe-Abstand variiert. Da diese Nächste-Nachbar Wechselwirkung starken Einfluß auf die resonante Emission hat, sollten solche Phasenübergänge im Mikroskop direkt beobachtbar sein. Infolge des komplizierten Zusammenhangs zwischen Resonanzspektrum und Adsorbatstruktur ist die Bildhelligkeit jedoch i.a. kein lineares Maß für die Xenon-Bedeckung.

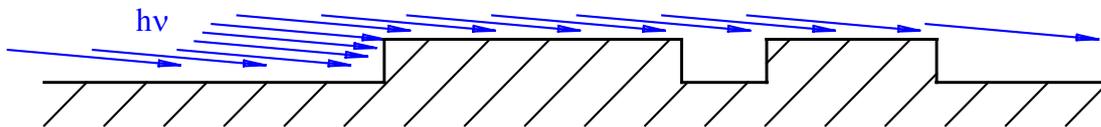


**Abbildung 25:** Bedeckungsabhängigkeit der UPS-Spektren nach [SCH86]. Die Spektren zeigen das Wachstum einer Xe-Monolage auf Platin (111) bei einer Beleuchtung mit 10,9 eV-Photonen. Die unbedeckte Platin-Oberfläche zeigt das Spektrum (a), die vollständige inkommensurable Monolage wird in Spektrum (k) erreicht. Spektrum (f) korrespondiert zur kommensurablen  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase. Die Bindungsenergieskala bezieht sich auf die Fermikante  $E_F$  des Platin-Substrats.

### 3.4 Topographiekontrast und andere Kontrastmechanismen

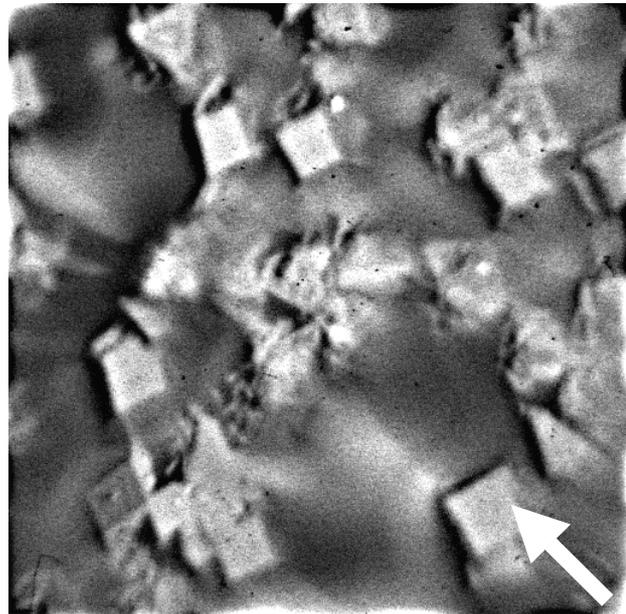
Die Geometrie des Mikroskops erfordert es, daß die Beleuchtung der Probenoberfläche unter einem flachen Winkel von  $60^\circ$  oder  $75^\circ$  zur Oberflächennormale erfolgen muß. Auf strukturierten Oberflächen erhöht sich dadurch die effektive Photonendichte der Beleuchtung an Stufenkanten, die dem Licht zugewandt sind, während die dem Licht abgewandte Seite der Erhebung einen Schattenwurf zeigt. Abb. 26 verdeutlicht diesen Effekt in einer Skizze. Durch diesen Effekt können topographische Strukturen auf der Oberfläche klar identifiziert werden.

#### Topographiekontrast durch den Schrägbeleuchtungseffekt



**Abbildung 26:** Prinzip des Schrägbeleuchtungseffekts. Die Strahlungsdichte ist an Stufenkanten, die der Beleuchtung zugewandt sind, höher.

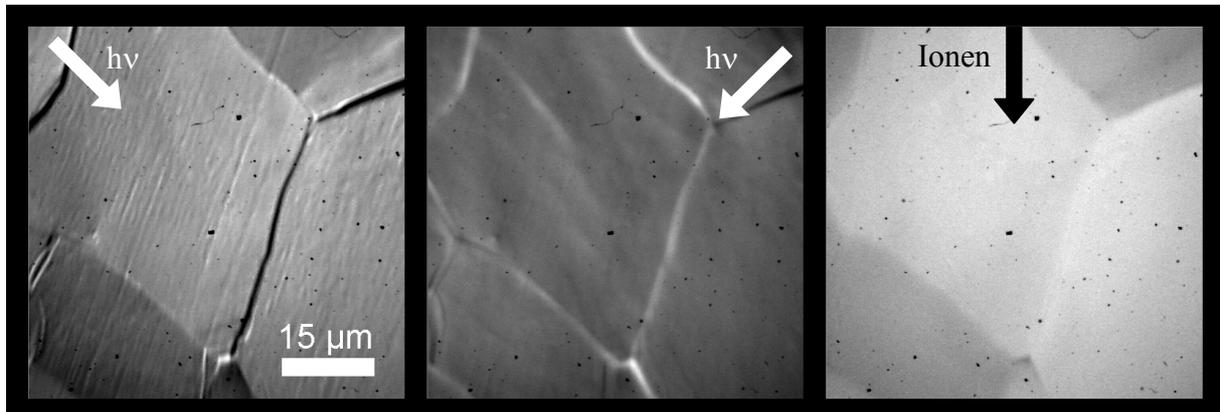
In Abbildung 27 ist das PEEM-Bild einer Diamantschicht auf Silizium (110) im frühen Wachstumszustand (Nukleationsphase) zu sehen. In diesem Bild erfolgt der Lichteinfall von der rechten unteren Ecke aus (siehe Pfeil). Man erkennt deutlich, daß die Kanten, die dem Licht zugewandt sind, heller erscheinen und links oben einen Schattenwurf zeigen. Aufgrund dieses Effekts kann daher klar unterschieden werden, ob eine Oberflächenstruktur erhaben oder vertieft ist.



**Abbildung 27:** Plastische Wirkung des Schrägbeleuchtungseffekts an einer Diamantschicht in der Nukleationsphase.

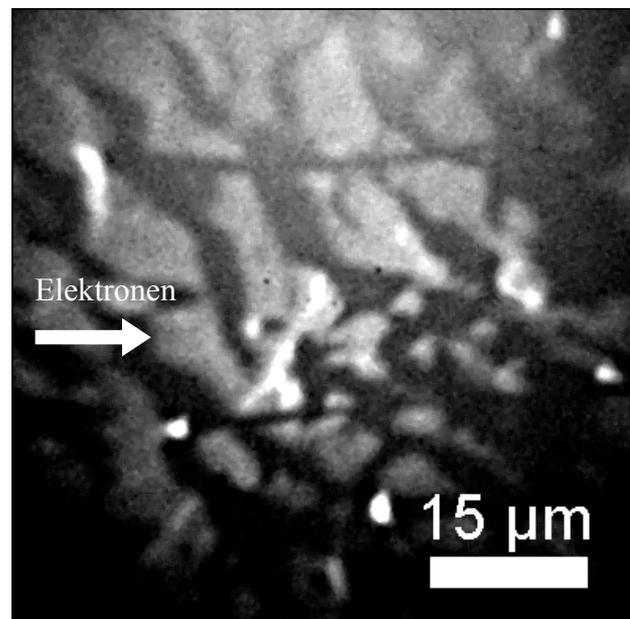
Wie bereits in Kap. 2 beschrieben, ist die laterale Auflösung des Mikroskops stark von der Energieverteilung der emittierten Elektronen abhängig. Abbildung 28 zeigt eine polykristalline Titanoberfläche, die bei verschiedenen Primärenergien bestrahlt wurde. Neben der Auflösungsverlechterung bei zunehmender Primärenergie sind auch Kontrastunterschiede deutlich zu erkennen. Bei der Schwellenphotoemission (Abb. 28 links) sind schwache Austrittsarbeitskontraste und ein Schrägbeleuchtungseffekt (Beleuchtung von links oben) an den Stufenkanten erkennbar. Bei höherer Primärenergie (Abb. 28 mitte) von  $10,2\text{ eV}$  (H-Ly- $\alpha$ -Linie) spielen die Austrittsarbeitsdifferenzen eine untergeordnete Rolle, da in diesem Fall die Elektronenemission aus der Volumen-Bandstruktur des Titans herrührt und daher keine so deutliche Abhängigkeit von der Austrittsarbeit

der spezifischen Oberfläche zeigt. Die einzelnen Kristallite erscheinen daher gleich hell. Ein Schrägbeleuchtungseffekt ist aber auch hier deutlich erkennbar, die Beleuchtung erfolgte von rechts oben. Beim Beschuß der Oberfläche mit hochenergetischen  $\text{Ar}^+$  Ionen von 500 eV (Abb. 28 rechts) zeigen sich wieder deutliche Kontraste der einzelnen Kristallite. Die Eindringtiefe der Ionen ist sehr gering, so daß in diesem Fall nur Oberflächenzustände des Titans angeregt werden und zu einer Elektronenemission führen.



**Abbildung 28:** Aufnahmen einer polykristallinen Titan-Oberfläche bei verschiedenen Anregungsarten. Links: Schwellenphotoemission mit einer Quecksilberdampf-Lampe; Mitte: Anregung durch eine Wasserstoff-Ly- $\alpha$ -Lampe; Rechts: Beschuß mit 500 eV-Ar-Ionen.

Eine weitere Möglichkeit der Anregung ist die Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen, die in Abb. 29 gezeigt ist. Der Einfall der 50 keV-Primärelektronen erfolgt hier von links unter einem sehr flachen Winkel von  $1^\circ$ - $2^\circ$  zur Oberfläche (RHEED-Anordnung). Der flache Einfallswinkel führt zu einem ausgeprägten Schrägbeleuchtungseffekt, der die topographischen Strukturen hervorhebt. Zusätzlich regen die hochenergetischen Primärelektronen die Core-Level des Materials an und erzeugen eine lateral ausgedehnte Anregungskaskade, die nur eine geringe Auflösung ermöglicht. Aus der Oberfläche herausstehende Strukturen werden dabei von den Primärelektronen durchstrahlt und erzeugen eine sehr hohe Emission (weiße Punkte im Bild). Rechts von diesen hellen Strukturen sind sehr lange Schatten zu beobachten (dunkle horizontale Linien).



**Abbildung 29:** Sekundärelektronenausbeute bei Bestrahlung mit 50 keV-Elektronen unter flachem Winkel. Als Probe diente eine Kupferdekorierte und stark karbonisierte Molybdänoberfläche. Die starke Schattenbildung beruht auf dem Schrägbeleuchtungseffekt.

## 4. Theoretische Grundlagen der Adsorption

Festkörperoberflächen stellen einen Bruch der kristallinen Symmetrie dar und besitzen daher Eigenschaften, die sich von den Volumeneigenschaften stark unterscheiden können. Außerdem gibt es in der Realität selten absolut reine Oberflächen, denn meist tritt eine Wechselwirkung mit dem umgebenden Gas auf. Die Gasatome und -moleküle können dabei sehr unterschiedlich mit der Oberfläche wechselwirken, bis hin zu chemischen Reaktionen mit dem Festkörper selbst oder unter Einfluß der Oberfläche mit anderen Gasen (Katalyse). Als Adsorption bezeichnet man das Haften von Gasteilchen an einer Festkörperoberfläche. Das Verhalten von Adsorbaten auf Oberflächen ist sehr vielfältig, kann aber in verschiedene Klassen eingeteilt werden:

### 4.1 Physisorption

Bei der Physisorption, die vor allem bei Atomen mit geschlossenen Schalen (Edelgase) und inerten Molekülen beobachtet wird, sind die Bindungsenergien des Adsorbats sehr klein ( $\sim 10$ - $100$  meV), so daß Physisorbate nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden können. Bei Raumtemperatur reicht die thermische Energie ( $kT \sim 25$  meV) bereits zur Desorption. Die elektronische Struktur des Adsorbats und des Substrats werden dabei kaum verändert und es findet kein Elektronentransfer statt, wie er für chemische Bindungen charakteristisch ist. Durch die schwache Kopplung zur Unterlage gibt es für die Adsorbatatome häufig keine bevorzugten Plätze, so daß sich inkommensurable Strukturen ausbilden können. Aber auch kommensurable Strukturen werden bei der Physisorption beobachtet. Bei tiefen Temperaturen kann neben der eigentlichen Physisorption auch eine Kondensation der Gasphase auftreten, die flüssige oder feste Phasen auf dem Substrat ausbildet. Daher müssen zur Untersuchung der Physisorption Partialdruck und Temperatur sehr sorgfältig eingestellt werden [HEN91].

Die Wechselwirkungskräfte nicht reagierender Teilchen untereinander lassen sich durch van-der-Waals-Kräfte beschreiben. Dabei werden die anziehenden Kräfte, die auf resonant fluktuierenden Ladungsverteilungen beruhen (Dispersionswechselwirkung), durch einen Term  $\sim r^{-6}$  beschrieben. Bei starker Annäherung der Teilchen überwiegt dagegen ein Abstoßungspotential, das auf einer großen Zahl physikalischer Eigenschaften (insbesondere dem Pauli-Prinzip) beruht und deshalb häufig nur durch die mathematisch leichter handhabbare Form  $\sim r^{-12}$  genähert wird. Damit ergibt sich für die Wechselwirkung das sog. Lennard-Jones Potential  $\phi(r)$  :

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad /18/$$

wobei  $r$  den Abstand der Moleküle,  $\varepsilon$  die Tiefe der Potentialmulde und  $\sigma$  den effektiven Teilchendurchmesser beschreibt. Diese Beziehung gilt vor allem für die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung und kann nur in einigen Fällen auch die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung beschreiben. Allgemein gilt sich für diese Wechselwirkung eine Beziehung, die sich aus der Summation aller Wechselwirkungen der Substratoberfläche zu einem Adsorbatatom im Abstand  $z$  zur Oberfläche ergibt. Näherungsweise erhält man für Abstände  $z$ , die größer als einige Substrat-Gitterkonstanten sind:

$$\phi(z) = -\frac{C}{z^3} \quad /19/$$

wobei  $C$  von der Polarisierbarkeit des Adsorbatatoms und der dynamischen dielektrischen Funktion des Substrats abhängt. Für kleinere Abstände  $z$  muß die Periodizität des Substrats parallel zur Oberfläche beachtet werden und führt zu zweidimensionalen Fourier-Reihen-Entwicklungen des Wechselwirkungspotentials [WIE04].

Da bei der Physisorption die Kräfte der Gasteilchen untereinander in der gleichen Größenordnung liegen wie die Substrat-Adsorbat-WW, dürfen sie nicht vernachlässigt werden. Das Gesamtpotential wird deshalb als die Summe aller Nachbar-WW berechnet. Das Verhalten des Edelgases Xenon, das in dieser Arbeit für die Physisorptionsexperimente verwendet wurde, läßt sich nach [BER58] gut durch ein Lennard-Jones-Potential beschreiben. Dabei beträgt die Potentialtiefe  $\varepsilon = 0,020$  eV und der effektive Teilchendurchmesser wird mit  $\sigma = 3,98$  Å angegeben. Für den nächsten Nachbar im Festkörper ergibt sich damit  $r_0 = 1,09 \sigma$ , was einem theoretischen Wert von  $r_0 = 4,34$  Å entspricht, der in Experimenten mit  $r_0 = 4,33$  Å gut bestätigt wird.

## 4.2 Chemisorption

Stärkere Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat treten bei der Chemisorption auf. Diese Bindungen sind durch einen Elektronenaustausch bzw. -transfer charakterisiert, der zu kovalenten oder ionischen Bindungen führt, wobei das Adsorbat bevorzugte Plätze einnimmt und daher vorzugsweise kommensurable Strukturen bildet. Eine Berechnung des Wechselwirkungspotentials ist nur mit Hilfe quantenmechanischer Methoden und unter Kenntnis der Wellenfunktionen der Molekül- bzw. Atomorbitale möglich. Eine exakte Berechnung ist aber nur für einzelne Bindungen möglich, beim Übergang zum Vielteilchenproblem müssen vereinfachende Modelle eingesetzt werden. Beim *Clustermodell*, das in [HEN91] und der darin angegebenen weiterführenden Literatur ausführlich beschrieben ist, nähert man den Festkörper durch Festkörpercluster an. Für große Clusterdurchmesser nähern sich die Eigenschaften kontinuierlich denen des Festkörpers an und die Molekülorbitale gehen in Bänder über. Auf Metalloberflächen bleibt jedoch dabei der Einfluß freier Leitungselektronen unberücksichtigt, da diese bei kleinen Clustern noch nicht als „freie“ Elektronen auftreten. Beim *Resonanzmodell* wird dagegen der Festkörper als 'Jellium' modelliert und die Verschmierung der atomaren Energieniveaus des Adsorbats bei Annäherung an die Oberfläche betrachtet. Auf Metalloberflächen liefert das Resonanzmodell ein qualitativ richtiges Verhalten für verschiedene Bindungstypen. Dieses Modell versagt jedoch bei d-Metallen, da stark lokalisierte d-Elektronen mit den Molekülorbitalen überlappen können.

Das Verhalten von Chemisorptionssystemen kann aufgrund der großen Spannweite der Bindungsstärke sehr unterschiedlich ausfallen. Eine genauere Betrachtung der Eigenschaften erfordert daher eine feinere Unterteilung.

Bei sehr hohen Wechselwirkungs-Energien tritt eine Verbindungsbildung auf, die meistens auch zu strukturellen Änderungen des Substrats führt. Diese Verbindungsbildung, die z.B. beim Zunderwachstum bei der Metalloxydation auftritt, ist häufig nicht nur auf die Oberfläche beschränkt. Die in Kap. 5.5 untersuchte Verbindungsbildung von MoC mit O<sub>2</sub> ist dagegen eine reine Oberflächenreaktion, bei der das Reaktionsprodukt die Oberfläche verläßt.

Bei der reversiblen Chemisorption, die meist geringere WW-Energien aufweist, galt lange Zeit eine strukturelle Änderung der Substratoberfläche als Ausnahme. Neuere Strukturuntersuchungen zeigen allerdings, daß eine Umorientierung der obersten Atomlage des Substrats, speziell auf offenen metallischen Oberflächen wie der (110)-Fläche, eher die Regel ist [BES93]. Solche Chemisorbate können durch thermische Energie oder direkte Anregung wieder von der Oberfläche desorbiert werden, wobei die Substratoberfläche wieder die ursprüngliche Struktur einnimmt. Das Adsorbat sitzt dabei auf definierten Plätzen, die je nach System zu einer molekularen oder einer atomaren Chemisorption führen, wobei der atomaren Chemisorption eine spontane Dissoziation des Adsorbat-Moleküls vorangeht. Bei vielen Systemen findet auch zuerst eine Physisorption statt, die erst durch thermische Anregung, oder wenn das Adsorbat durch Diffusion den idealen Platz gefunden hat, zu einer chemischen Bindung führt. Dieser physisorbierte, metastabile Zustand wird als „precursor“ Zustand bezeichnet [HEN91].

Die makroskopische Beschreibung von Adsorptionsvorgängen findet auf Basis thermodynamischer Zustandsgleichungen und Zustandsgrößen statt. Für den einfachen Fall der Physisorption eines idealen Gases läßt sich das leicht angeben. Das Gibbs'sche Potential  $g_s$  einer Oberfläche ist dabei:

$$g_s(T, p, N_s, F) = H_s - TS_s \quad /20/$$

wobei  $H_s$  die Oberflächenenthalpie und  $S_s$  die Oberflächenentropie ist.  $T$  ist die Temperatur,  $p$  der Druck und  $N_s$  die Teilchenzahl auf der Oberfläche  $F$ . Im Gleichgewichtsfall der Adsorption erhält man dann die Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{N_s, A} = \frac{S_G - S_s}{V_G - V_s} \quad /21/$$

mit der Entropie  $S_G$  und dem Volumen  $V_G$  des Gases bzw. des Adsorbats  $S_s$  respektive  $V_s$ . Für ein ideales Gas gilt damit:

$$R \left. \frac{\partial(\ln p)}{\partial(1/T)} \right|_{N_s/A} = H_s - H_G = -Q_{st} \quad /22/$$

Der Quotient aus Teilchenzahl und Fläche  $N_s/A$  wird auch als Bedeckung  $\Theta$  bezeichnet, die Differenz der Oberflächen- und Gasenthalpien  $H_s - H_G$  stellt die molare isostere Adsorptionswärme  $Q_{st}$  dar. Ein ideales Physisorbatsystem zeigt daher in einem Arrhenius-Diagramm, in dem  $\ln p$  gegen die reziproke Temperatur aufgetragen wird, Geraden gleicher Bedeckung. Für das System Xe/Graphit ist das gegeben, wie Abb. 67 zeigt (siehe Kap. 6.2). Bei Chemisorbaten muß jedoch neben der freien Oberflächenenthalpie  $g_s$  auch die freie Reaktionsenthalpie  $g_{Reakt}$ , sowie die Dissoziation des Adsorbatmoleküls betrachtet werden.

Bei der Adsorption von Gasteilchen tritt nicht nur die reine Oberflächenadsorption auf, sondern ein geringer Teil kann u.U. in den Festkörper eindringen und in Lösung gehen. Dabei belegen die eindringenden Teilchen meist Zwischengitterplätze. Dieser Vorgang wird als Segregation bezeichnet. Bei der Modellierung der Adsorption muß deshalb auch der Segregationsanteil  $N^{vol}$  mit betrachtet werden. Für die gesamte Teilchenzahl  $N^{tot}$  als Erhaltungsgröße ergibt sich dabei z.B:

$$N^{ads} = N^{tot} - N^{vol} - N^{gas} = N^{exc} \quad /23/$$

Den reinen Oberflächenanteil  $N^{ads}$  bezeichnet man dabei als Exzeß-Größe  $N^{exc}$ . Dieses Konzept der Exzeß-Größen wird nun auf beliebige physikalische Größen erweitert. So gilt für den Druck  $p$  in einem 3D-Gas

$$p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,n} \quad /24/$$

mit  $A$  als freie Helmholtz-Energie und der Molzahl  $n$ . Beim Übergang zum zweidimensionalen Gas wird nun mit der Oberflächen-Exzeß-Größe  $A^{exc}$  und der Fläche  $F_{surface}$  der zweidimensionale Druck  $\varphi$  definiert:

$$\varphi = - \left( \frac{\partial A^{exc}}{\partial F_{surface}} \right)_{T,n_{(s)}^{ad}} \quad /25/$$

bei dem  $n_{(s)}^{ad}$  die Molzahl adsorbierter Teilchen pro Flächeneinheit angibt. Dieser 2D-Druck  $\varphi$  wird auch als Spreizdruck oder Spreitungsdruck (spreading pressure) bezeichnet. Die Oberflächen-Exzeß-Größe  $A^{exc}$  ist gegeben durch die entsprechenden Exzeßgrößen der Entropie und des Volumens, sowie das chemische Potential  $\mu^{ad}$  des Adsorbats:

$$dA^{exc} = -S^{exc} dT - p dV^{exc} - \varphi dF_{surface} + \mu^{ad} dn^{ad} \quad /26/$$

Aus der Kenntnis der thermodynamischen Exzeß-Größen von Oberfläche und Reaktion lassen sich jedoch nur die Gleichgewichtszustände der Adsorption bei einer bestimmten Bedeckung beschreiben, da sich die Eigenschaften der Oberfläche mit der Bedeckung ändern. Betrachtet man, ebenfalls im Gleichgewichtszustand, die Abhängigkeit der Bedeckung vom Druck bei konstanter Temperatur, so erhält man Adsorptionsisothermen mit

$$\Theta = f(p)_{T=const.} \quad /27/$$

Der einfachste Fall eines linearen Zusammenhangs wird als Henry-Isotherme bezeichnet und gilt nur für geringe Bedeckungen mit einem frei beweglichen, idealen 2D-Gas. Die Adsorption bis zu einer vollständigen Monolage wird durch die Langmuir-Isotherme beschrieben, die jedoch keine Wechselwirkung der Adsorbateilchen untereinander berücksichtigt. Diese WW wird bei der Fowler-Isotherme berücksichtigt. Die folgende Tabelle 3 zeigt die bekannten Isothermen und ihre Gültigkeit. Die Indizes der Adsorptions-Konstanten  $k$  und Desorptions-Konstanten  $k'$  dienen dabei nur zur Unterscheidung und zur Klassifizierung der verschiedenen Isothermen. Das Verhältnis dieser Konstanten wird durch die Gleichgewichts-Konstante  $K$  ausgedrückt. Nähere Beschreibungen des Isothermen-Verhaltens finden sich in [ROS75], [HAY64] und [CER83].

Die Kinetik der Adsorption ist i.a. deutlich komplexer zu beschreiben. Die freien Bewegungen der ungestörten Teilchen in der Gasphase werden bei der Adsorption modifiziert. Die Volumen- und Oberflächenzustände von Phononen, Magnonen, Elektronen etc. des Festkörpers ebenfalls, so daß neue Schwingungsmoden auftreten. Daneben muß die Diffusion an der Oberfläche und in die Oberfläche betrachtet werden. Eine Beschreibung der Dynamik an Festkörperoberflächen muß daher die zeitabhängige Bewegung in allen Freiheitsgraden des Adsorbat-Komplexes erfassen. Dies ist derzeit weder theoretisch noch experimentell exakt durchführbar. Teilaspekte sind jedoch sowohl mit molekulardynamischen Methoden in Computersimulationen als auch experimentell zugänglich.

Isotherme	Zusammenhang	Gültigkeitsbereich
Henry	$\Theta = k_1 p$	ideales 2D-Gas, frei beweglich
Freundlich	$\Theta = k_2 p^\alpha ; \alpha \neq 1$	2D-Gas, frei beweglich
Langmuir	$\Theta = \frac{k_3 p}{k_3 p + k'_3}$	Lokalisierte Adsorption einer Monolage, keine WW der Teilchen untereinander
Langmuir bei Dissoziation	$\Theta = \frac{k_4 \sqrt{p}}{k_4 \sqrt{p} + k'_4}$	Langmuir mit Dissoziation der Adsorbat-Teilchen
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$\Theta = \frac{k_5 p}{(p_0 - p) \left[ 1 + \frac{p}{p_0} (k'_5 - 1) \right]}$	Mehrschichtadsorption für $p < p_0$ , Kondensation für $p = p_0$ mit $p_0$ : 3D-Dampfdruck
Fowler	$K p = \frac{\Theta}{1 - \Theta} e^{(-k_6 \Theta)}$	Lokalisierte Adsorption einer Monolage (s. Langmuir) <u>mit</u> WW der Teilchen untereinander
Hill-de-Boer	$K p = \frac{\Theta}{1 - \Theta} e^{\left( \frac{\Theta}{1 - \Theta} - k_7 \Theta \right)}$	Mobiles 2D-Gas mit WW

**Tabelle 3:** Übersicht über die bekannten Adsorptionsisothermen [HEN91].

Die Adsorptionsrate  $R_{ads}$  an einer Oberfläche bestimmt sich aus der Zahl der haftenden und der reflektierten Teilchen:

$$R_{ads} = \frac{dN_{ads}}{dt} = SZ_s \quad /28/$$

wobei  $S$  als Haftkoeffizient bezeichnet wird und  $Z_s$  als Stoßzahl, die sich aus 3D-Partialdruck  $p$ , Masse  $m$  und Temperatur  $T$  berechnen läßt:

$$Z_s = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad /29/$$

Der Haftkoeffizient  $S$  ist auch an chemisch reinen Oberflächen stark von der geometrischen Struktur (Ecken, Kanten, etc.) und der Vorbedeckung abhängig. Dem trägt man in dem formalen Ansatz

$$S = \sigma \cdot f(\Theta) \cdot e^{\left( \frac{E_{A,ads}}{RT} \right)} \quad /30/$$

Rechnung, wobei  $\sigma$  als Haftwahrscheinlichkeit bezeichnet wird.  $E_{A,ads}$  drückt die molare Aktivierungsenergie aus und  $f(\Theta)$  stellt die funktionale Abhängigkeit von der Bedeckung dar. Ein theoretisches Modell mit diesem Ansatz ist die Eyring-Theorie, die in [HAY64] ausführlich beschrieben wird.

## 5. Chemisorptionsexperimente

### 5.1 Sauerstoff-Chemisorption und Oxidation

Bei der Chemisorption sind verschiedene Bindungsarten möglich, die zu unterschiedlichem Aufwuchsverhalten führen können. Für die Untersuchungen wurden daher Substrate mit unterschiedlichem Charakter gewählt. Als Adsorbat wurde jeweils Sauerstoff verwendet, der bei Raumtemperatur adsorbiert und technisch von großem Interesse ist, da reale Oberflächen häufig dem Luftsauerstoff ausgesetzt sind. Sauerstoff spielt auch bei der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle. Bei diesen Reaktionen entstehen Dichteoszillationen zwischen den Ausgangsgasen CO bzw. NO und O, sowie dem Reaktionsprodukt CO<sub>2</sub>. Die CO-O-Reaktion wurde mittels PEEM schon sehr ausführlich untersucht [ROT95, HAA96, OER96, BAN96, SCH96, KOL97, ASA97, BER97]. Die NO-O-Reaktion ist u.a. in [RAU96, MER96, MER96a] beschrieben.

Die Metalloxidation ist ebenfalls von großem technischen Interesse und daher schon häufig untersucht worden. Verschiedene Monographien [FEH86, HAU66, KUB62, EVA60, KOF66] und Übersichtsartikel [HAU76, SME75, LOG71] teilen den Ablauf dieser Reaktion in zwei grundsätzliche Bereiche ein. Eine Anlaufperiode mit niedriger Bedeckung und das gut charakterisierte Oxid(Zunder)wachstum bei Schichtdicken von mehreren 100 Atomlagen [RAU91]. Die Anlaufphase wird in folgende Bereiche bzw. Prozeßschritte unterteilt:

- Chemisorption, Dissoziation des Sauerstoffs
- Bildung eines oxidischen Primärfilms
- Keimbildung
- Wachstum der kompakten Oxidschicht

Besenbacher und Norskov [BES93] geben eine weitreichende Zusammenfassung über das Verständnis der Metall-Oxidation in diesen Phasen.

Die hohe Oberflächensensitivität des Mikroskops gestattet es nun den ersten Schritt, die Chemisorption, ortsabhängig auf ausgewählten, realen Oberflächen zu beobachten.

Sauerstoff auf **polykristallem Kupfer** bindet kovalent polar und die hohe Symmetrie des kubisch flächenzentrierten Gitters läßt ein gleichmäßiges Aufwachsen auf den einzelnen Kristalliten erwarten. Kupfer zeigt dabei nur eine einzige Oxidationsstufe, die in der Bildung von Cu<sub>2</sub>O resultiert. Bei der Adsorption dissoziieren die Sauerstoffmoleküle (atomare Chemisorption) und die Atome nehmen Brückenplätze mit einer Cu-O-Cu-Bindung ein.

Auf der offenen Cu(110) Oberfläche bildet sich dabei eine (2 x 1)O Überstruktur aus, die als 'added-row'-Struktur bezeichnet wird [COU90]. Die Cu-O-Cu-O-Ketten liegen dabei in der [001] Richtung. Eine solche Struktur wird auch auf der offenen (110) Oberfläche anderer Metalle mit ähnlichen strukturellen und isoelektrischen Eigenschaften, wie dem Silber, beobachtet. Jedoch bilden sich auf Ag(110) auch Strukturen der Form (n x 1) mit  $n = 2, \dots, 7$  aus, die jedoch mit höherem  $n$  schwächer gebunden sind [SCH93]. Da diese Struktur auf Metallen einen so universellen Charakter besitzt, gehört sie zu den meist untersuchten Strukturen bei der Kupfer-Oxidation. Die elektronischen Eigenschaften wurden mit hochauflösender Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) [PAN95], UV-Photoemission (ARUPS) [PAN95, WOL95], second-harmonic-Spektroskopie [WOL95] und Mehrphotonen-Spektroskopie [OGA96] untersucht. Erste grundlegende Rechnungen zur Sauerstoffad-

sorption, Bindungsenergie und dem Wachstum der Cu-O-Cu-Ketten wurden von Liem et al. [LIE98] für niedrige Bedeckungen bis zu einer Monolage durchgeführt.

Ogawa und Petek [OGA96] untersuchten auch die (001)-Oberfläche des Kupfers mit der Zweiphotonen-Photoemission und zeigten einen sehr ähnlichen Bindungscharakter für die Sauerstofflage auf dieser Oberfläche verglichen mit der auf einer (110)-Oberfläche.

Die Oxidation der (001)-Oberfläche des Kupfers ist ebenfalls schon früh untersucht worden. Die ersten Messungen [LEE65, ERT67] mit LEED sagten bei Temperaturen um 500 K eine  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°-Überstruktur bei niedrigen Bedeckungen voraus, die bei höheren Bedeckungen mit einer  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°-Struktur mischt. Meyer et al. [MEY86] konnten jedoch zeigen, daß die  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°-Struktur inkorrekt ist und der Sauerstoff immer nur in einer  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45° Phase vorliegt, wobei die Kupferunterlage jedoch bei der Adsorption rekonstruiert. Einen Überblick über die bisherigen Untersuchungen der Cu(001)-Oberfläche sowie die Struktur und die komplexe Rekonstruktion dieser Kupferoberfläche geben Meyer et al. in [MEY97].

Höher indizierte Oberflächen des Kupfers wie z.B. die (211) Fläche zeigen bei Raumtemperatur ebenfalls reversible Rekonstruktionen und viele verschiedene Überstrukturen [WIT98]. Rekonstruktion und Überstruktur hängen dabei sehr empfindlich von der Temperatur ab. Bei tiefen Temperaturen von  $< 250$  K wuchs der Sauerstoff ungeordnet und es trat keine Rekonstruktion der Kupfer-Oberfläche auf. Eine ‚double-step‘-Rekonstruktion trat erst bei  $T > 300$  K auf und blieb bis zu einer Temperatur von 800 K stabil.

Während Kupfer eine große Rolle in der Elektronik spielt und daher eines der am besten untersuchten Metalle ist, sind die elektronischen Eigenschaften von **Titan-Oberflächen** bisher selten untersucht worden. Das Material wird allerdings vielfältig eingesetzt: Das geringe Gewicht bei hoher Festigkeit machen Titan-Aluminium-Verbindungen in der Luftfahrt und bei Sport-Equipment interessant. In der Medizin wird es für Implantate verwendet. In der Physik spielen die Gettereigenschaften des Titans eine große Rolle und es wird in Getterpumpen und in Titan-Sublimator-Pumpen eingesetzt. Daher wurden auch die Getter- und Adsorptionseigenschaften von amorphem Titan für Wasserstoff bereits gut untersucht [CIS98]. In der Elektronik ist Titan als Kontaktmaterial für die CMOS-Technologie von großem Interesse. Die Untersuchung der Oxidation von Titan-Oberflächen beschränkte sich bisher meist auf das Wachstum dicker Oxidschichten zur Passivierung von technischen Werkstücken [GRA89].

Dem Oxid  $\text{TiO}_2$  selber wird ein steigendes Interesse entgegengebracht, da sein Einsatz in heterogener Katalyse [IWA86] und Photokatalyse [AUG88] beständig an Bedeutung gewinnt. Dieses Oxid wird meist durch Hochtemperaturoxidation von amorphem oder polykristallinem Titan in Wasserdampf-atmosphäre hergestellt, wobei sich auch Titanhydroxid bildet. Carley et al. [CAR87] oxidierten Ti-Filme, die auf einen Träger aufgedampft wurden, mit molekularem Sauerstoff und wiesen dabei  $\text{Ti}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$  und  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  Oxidationsstufen nach. Diese verschiedenen Oxidationsstufen zeigen das Auftreten der verschiedenen Oxide  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  an. Andere Untersuchungen zur Oxidation wurden mit Quarzwaagen [MART94] und Auger-Spektroskopie [VAQ97] ebenfalls an dünnen, amorphen Titan-Schichten durchgeführt. Bei allen diesen Versuchen wurde eine sehr schnelle Sauerstoffadsorption (Chemisorptionsphase) festgestellt, der eine langsamere Oxidation (Oxidationsphase) folgt.

Aktuelle XPS-Messungen wurden von Lu et al. [Lu00] auf polykristallinen Titanfilmen durchgeführt, wobei die Meßwerte über alle kristallinen Richtungen gemittelt sind. Die Oxidation wurde sowohl mit reinem Sauerstoff als auch mit Wasserdampf bei verschiedenen Bedeckungen und Temperaturen durchgeführt. Die Adsorptionmessungen bei 650 K zeigen

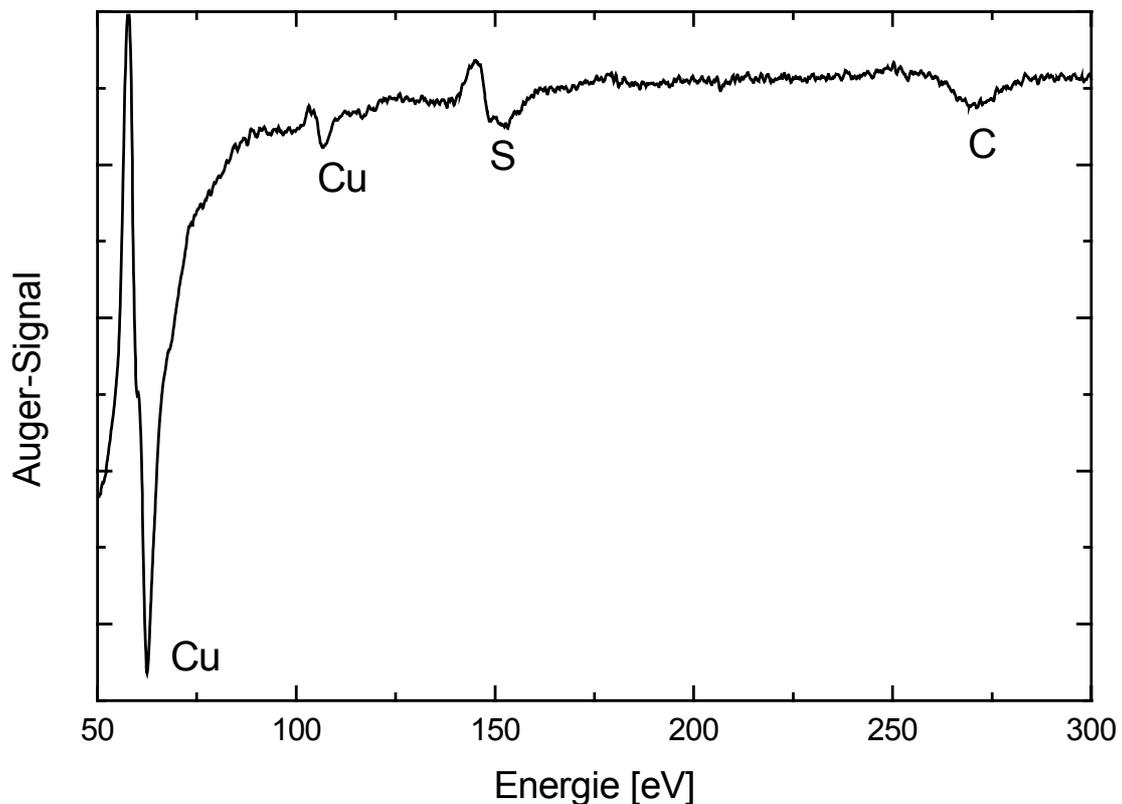
einen kontinuierlichen, schnellen Rückgang des reinen  $Ti^0$ -Peaks. Bei niedrigen Bedeckungen (6 L) wurde nur ein  $Ti^{II}$ -Peak gefunden, der bei höheren Bedeckungen ab 12 L verschwand. Ab dieser Bedeckung nahmen dafür die  $Ti^{III}$ - und  $Ti^{IV}$ -Peaks kontinuierlich an Intensität zu. Die außerdem ermittelte Temperaturabhängigkeit zeigt einen langsameren Oxidationsverlauf bei niedrigeren Temperaturen, wobei das Verhältnis der verschiedenen Oxide nahezu invariant ist.

Als Beispiel für eine Oberflächenreaktion schließlich wurde das thermische Sauerstoffätzen einer **karbonisierten Molybdänoberfläche** untersucht. Das Wachstum solcher geordneter Kohlenstofflagen auf Mo(100) wurde bereits in-situ bei Temperaturen um 1300 K von M.E. Kordesch [KOR93] beobachtet. Diese Lagen dienten jedoch nur als Träger für CVD-Diamant-Schichten und ihr Verhalten wurde nicht weiter untersucht.

Die Oxidationsreaktion dieser Lagen ist als eine Standard-Prozedur zur Herstellung reiner Molybdän-Oberflächen bekannt [MUS82]. Beim Heizen von Molybdän-Proben auf  $T > 800$  K tritt Kohlenstoff-Segregation bevorzugt an den (110) und (112) Oberflächen auf. Beim weiteren Heizen auf 1200 – 1800 K in einer Sauerstoffatmosphäre von  $p \sim 10^{-4}$  Pa können diese segregierten Kohlenstoffatome zu CO oxidiert werden. Dabei entsteht auch zu einem geringen Teil Molybdän-Oxid, das durch nachfolgendes Flashen auf 1900 – 2200 K, oder durch Flashen auf 2400 K in Wasserstoffatmosphäre [THO71] entfernt werden kann. Im Gegensatz zur wesentlich komplexeren Katalyse von CO/O auf Platin, deren starke Dichteschwankungen sehr schwierig zu beschreiben sind (s. [ROT95, HAA96, OER96, BAN96, SCH96, KOL97, ASA97, BER97]), kann hier bei einer einfacheren Festkörper-Gas-Reaktion die Reaktionskinetik orts aufgelöst beobachtet werden.

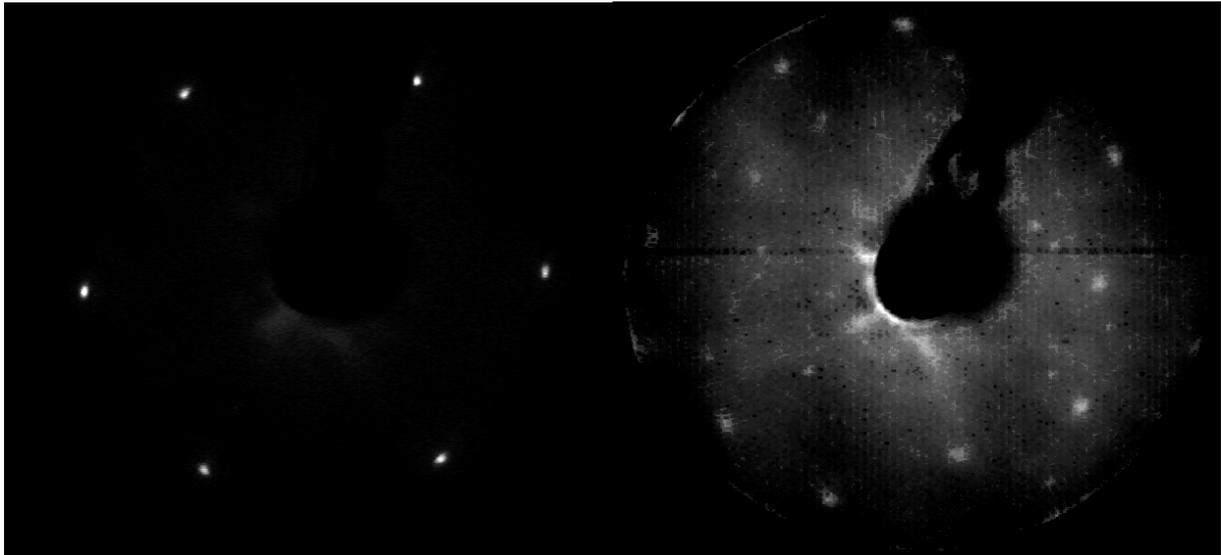
## 5.2 Sauerstoff auf Kupfer

Für diese Untersuchung wurde nanokristallines, sauerstoffreies Kupfer (OFHC – oxygen free high-conductivity) im Vakuum auf 900 K geheizt und über mehrere Stunden rekristallisiert. Bei dieser Kristallisation trat starke Schwefel- und Kohlenstoff-Segregation auf, die deutlich im Auger-Spektrum (Abb. 30) zu erkennen sind. Die Probe wurde daher, wie in [MUS82] beschrieben, periodisch mit 500 eV Ar-Ionen gesputtert und kurzzeitig auf 1200 K geheizt. Diese Zyklen wurden wiederholt, bis im Auger-Spektrum nur noch sehr geringe Schwefel-Segregation zu erkennen war.



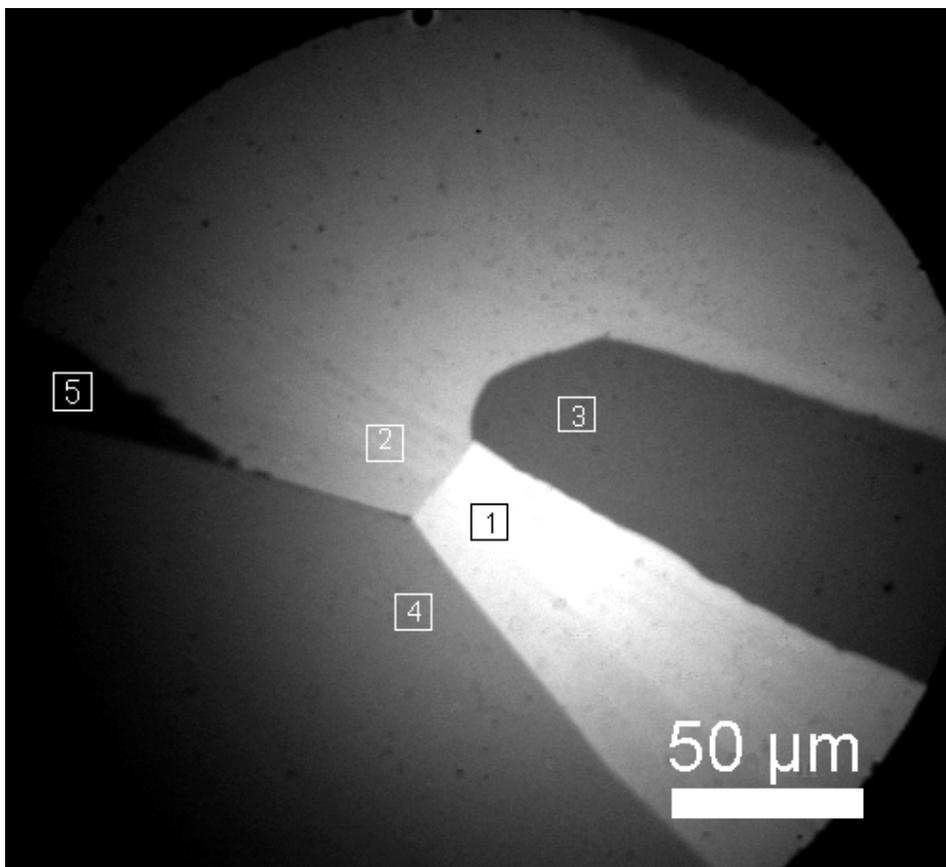
**Abbildung 30:** Auger-Spektrum einer rekristallisierten OFHC-Kupferprobe. Bei der Kristallisation trat Schwefel und Kohlenstoff-Segregation auf, die anschließend durch zyklisches Sputtern und kurzzeitiges Aufheizen (Flashen) verringert wurde.

Die Reinheit und Struktur der Oberfläche wurde zusätzlich mit LEED untersucht. Die Größe und Kohärenzbreite des LEED-Strahls führte dazu, daß nur die Kristallstruktur ausgedehnter Kristallite von mehreren 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser identifiziert werden konnte. Neben einigen hochindizierten Flächen wurden auch niedrig indizierte wie die in Abb. 31 gezeigte (111)-Fläche gefunden. Das LEED-Bild zeigt dabei eine saubere Oberfläche ohne Überstruktur und die hohe Schärfe der Reflexe belegt eine homogene Kristallstruktur mit langreichweitiger Ordnung.



**Abbildung 31:** LEED-Aufnahme eines sauberen Cu(111)-Kristallits (links) bei 52 eV Anregungsenergie und einer „Mischorientierung“ (rechts) bei 74 eV.

Die so präparierten Proben wurden unter UHV-Bedingungen aus der Präparationskammer ins Mikroskop transferiert. Abb. 32 zeigt die PEEM-Aufnahme einer solchen Kupfer-Oberfläche. Die einzelnen Kristallite lassen sich aufgrund von Austrittsarbeits-Kontrasten deutlich voneinander unterscheiden. Eine exakte Zuordnung der Kristallite zu den LEED-Aufnahmen



**Abbildung 32:** Austrittsarbeitskontrast einer rekristallisierten Kupfer-Oberfläche mit fünf Kristalliten im PEEM-Bild.

ist aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus von Präparationskammer und Mikroskop leider nicht möglich. Jedoch zeigen die LEED-Aufnahmen, daß sich aufgrund der Oberflächenspannung bevorzugt niedrig indizierte Flächen ausbilden. Anhand der Verhältnisse der bekannten flächenabhängigen Austrittsarbeit gilt es daher zu prüfen ob für die einzelnen Kristallite folgende kristalline Richtungen angenommen werden können:

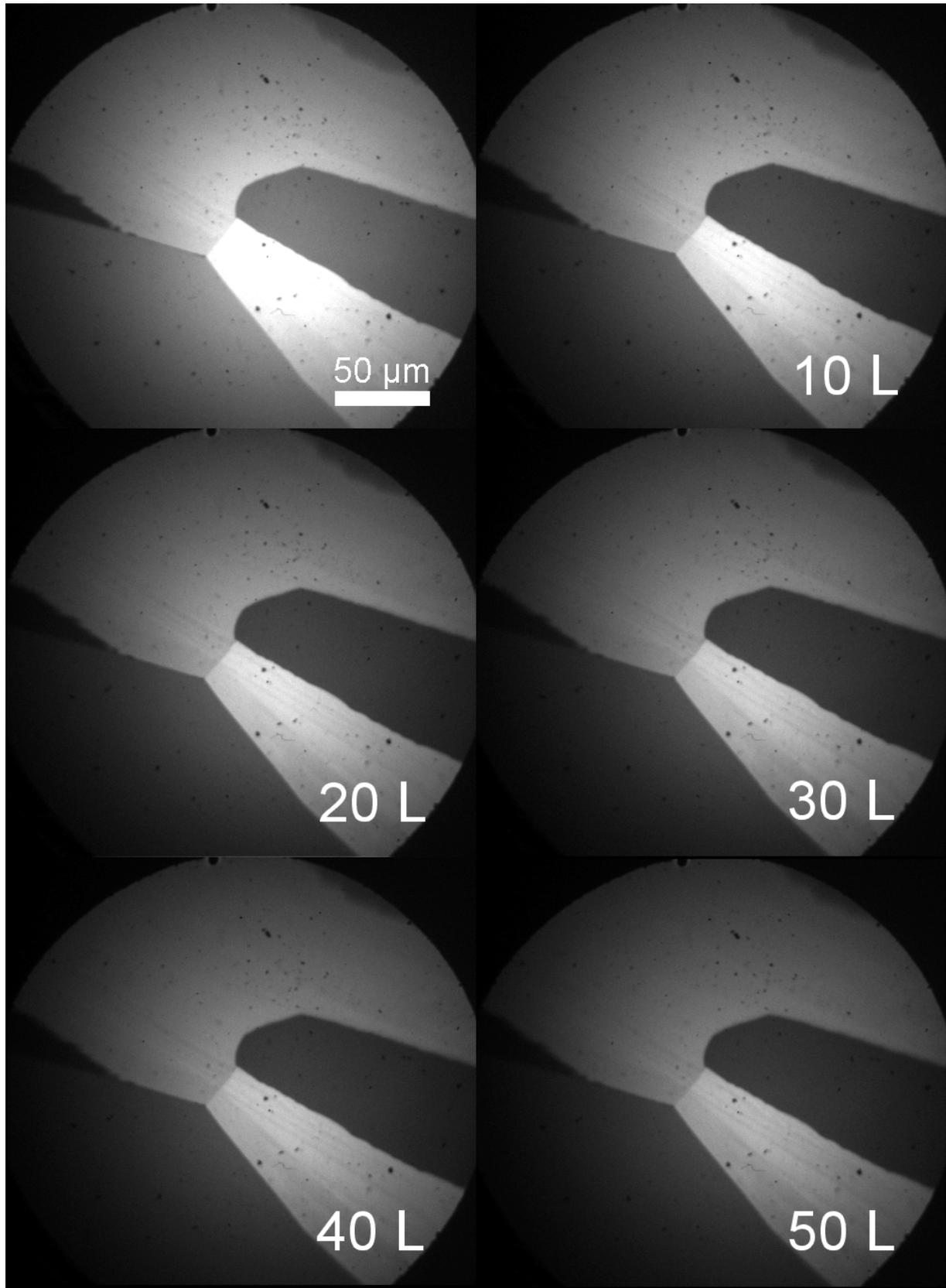
Kristallit Nr.	kristalline Richtung	Austrittsarbeit $\Phi$ [GAR72]
'1'	Cu(110)	4,48 eV
'2'	Cu(100)	4,59 eV
'3'	Cu(poly)	4,65 eV
'4'	Cu(poly)	4,65 eV
'5'	Cu(111)	4,94 eV

**Table 4:** Zuordnung der Kristallite

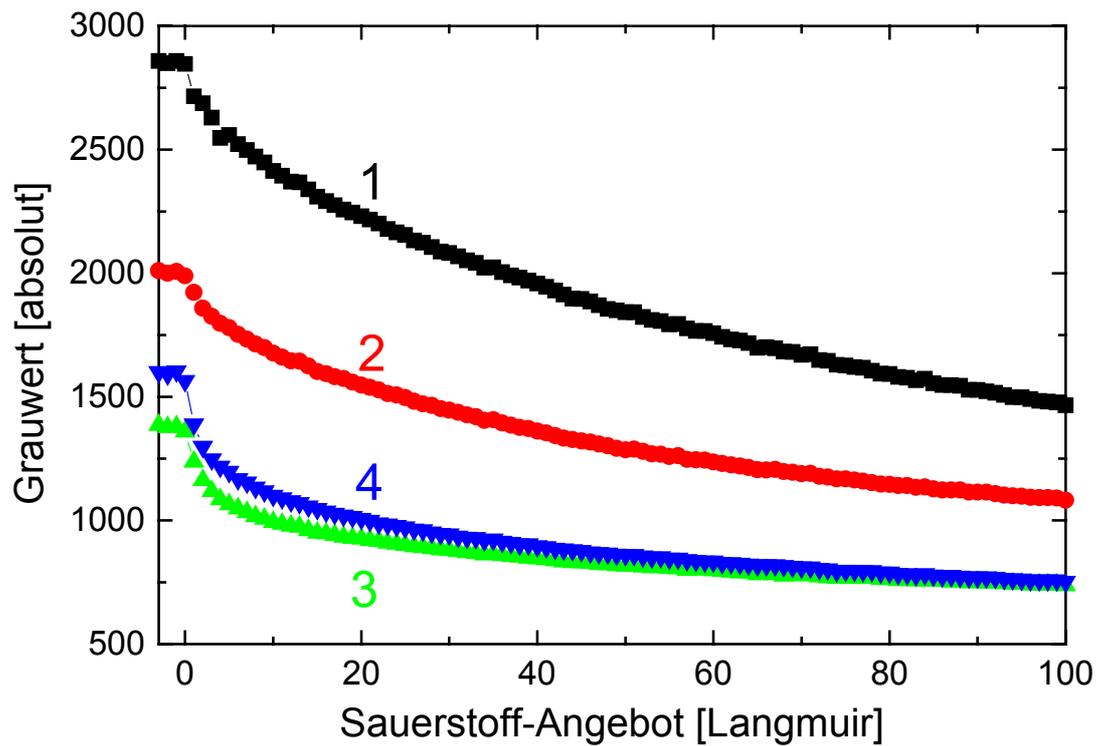
Bei Kristallit Nr.'5' ist eine Zuordnung schwierig, da er recht klein ist und in einem stark vignettierten Bereich des Bildes liegt. Der direkte Vergleich zu den daneben liegenden Bereichen '2' und '4' deutet jedoch auf eine höhere Austrittsarbeit als beim polykristallinen Kupfer hin, so daß auch eine hochindizierte Fläche unbekannter Austrittsarbeit möglich ist.

Die so vorbereitete Probe wurde auf 300 K abgekühlt und bei einem Basisdruck von weniger als  $10^{-9}$  mbar wurde der Sauerstoff-Hintergrunddruck so eingestellt, daß sich an der Probe ein Sauerstoffangebot von 1 Langmuir je 10 s (1 Langmuir =  $10^{-6}$  Torr·s) ergab. Die Bildwiederholrate der Kamera betrug ebenfalls 10 s, so daß eine Meßauflösung von 1 Langmuir erreicht wurde. Die Mikroskop-Bilder dieser Adsorptionsserie sind in Abb. 33 dargestellt. Mit zunehmendem Sauerstoffangebot nimmt die Helligkeit gleichmäßig über alle Kristallite hinweg ab.

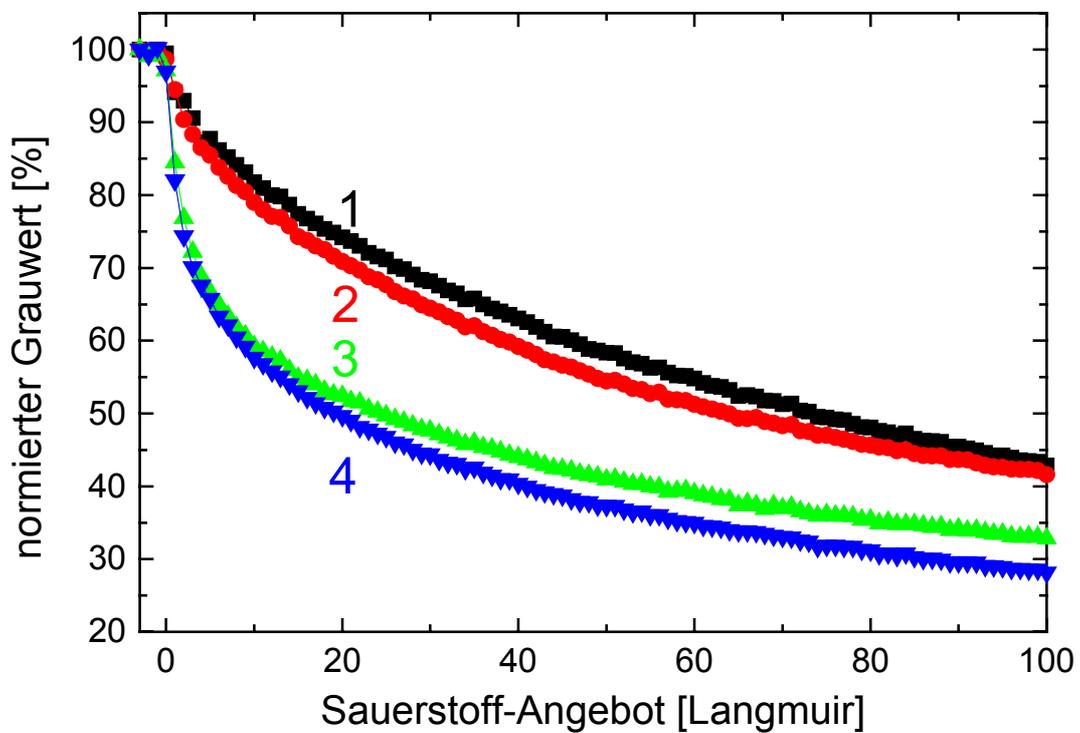
Zur Analyse der Bedeckung wurde auf die einzelnen Kristallite jeweils ein Meßfenster gesetzt und deren mittlerer Grauwert aufgezeichnet. Diese quadratischen Meßfenster sind in Abb. 32 eingezeichnet und mit Ziffern zur Unterscheidung der einzelnen Kristallite gekennzeichnet. Den so ermittelten Grauwertverlauf mit zunehmender Bedeckung zeigt Abbildung 34. Man erkennt einen kontinuierlichen Abfall mit zunehmender Bedeckung. Das Aufwuchsverhalten des Sauerstoffs auf den einzelnen Kristalliten unterscheidet sich nicht wesentlich. Ein direkter Vergleich der Aufwuchsraten ist jedoch schwierig durchzuführen, da bereits große Helligkeitsunterschiede auf den unbedeckten Kristalliten herrschen, die zum einen durch den Austrittsarbetrast, zum anderen durch Vignettierungsfehler der Optik gegeben sind. Daher wurden die Werte auf die jeweilige Grundhelligkeit normiert und in Abb. 35 graphisch dargestellt. Hier ist deutlich zu erkennen, daß jeweils zwei Kristallite ein sehr ähnliches Bedeckungsverhalten zeigen. Allen Aufwuchskurven gemein ist der sehr starke Abfall der Grauwerte zu Anfang der Adsorption. Mit zunehmender Bedeckung verlaufen die Kurven zunehmend flacher.



**Abbildung 33:** Sauerstoff-Adsorption auf einer polykristallinen Cu-Oberfläche. Im ersten Bild ist die unbedeckte Kupfer-Oberfläche zu sehen. In den weiteren Bildern ist jeweils das Sauerstoff-Angebot in Langmuir angegeben.

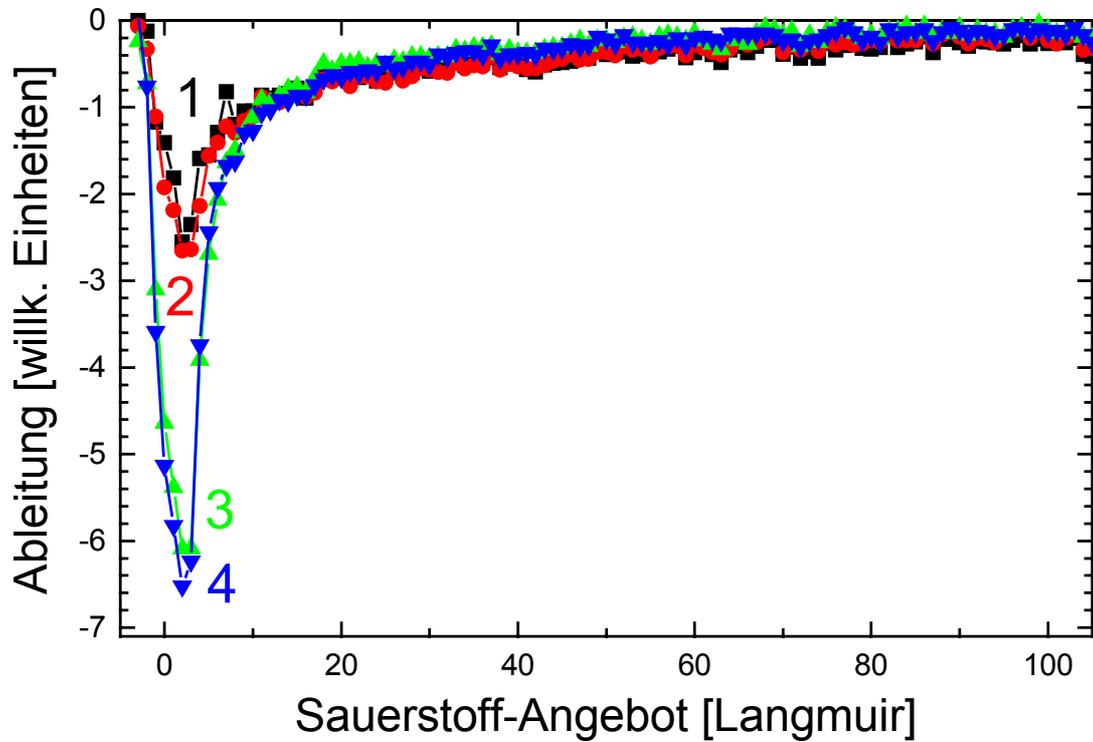


**Abbildung 34:** Grauwertverlauf auf den einzelnen Kupfer-Kristalliten bei zunehmender Bedeckung mit Sauerstoff.



**Abbildung 35:** Normierter Grauwertverlauf bei wachsender Bedeckung.

Um einen direkteren Vergleich der Steigungen zu haben, wurden die Kurven differenziert (Abb. 36). Sie zeigen ein ausgeprägtes Minimum, dessen Lage bei allen Domänen identisch ist und sich nur in der Tiefe unterscheidet. Im weiteren Verlauf nehmen die differenzierten Kurven annähernd denselben Wert an.



**Abbildung 36:** Differenzierte Adsorptionskurven. Die identische Lage des Peaks spiegelt das gleichmäßige Aufwachsen des Adsorbats auf allen Kristalliten wieder.

Da starke Änderungen der Austrittsarbeit immer bei kleinen Bedeckungen auftreten, variiert die Lage des Minimums kaum. Die Stärke der Änderung läßt sich aus der Topping-Formel /5/ aus Kap. 3.1 entweder aus dem Haftkoeffizienten oder dem Anfangsdipolmoment herleiten. Dabei zeigen die hellen Kristallite '1' und '2', sowie die dunkleren '3' und '4' jeweils ein annähernd gleiches Verhalten in den Absolutwerten der Steigungen, d.h. der Haftkoeffizient und das Anfangsdipolmoment bei der Adsorption auf diesen Kristalliten ist jeweils gleich. Die absoluten Helligkeitsunterschiede in den Bildern ergeben sich daher aus den verschiedenen Grund-Austrittsarbeiten der Kristallite und lassen sich nicht eindeutig dem reinen Adsorbatwachstum zuordnen.

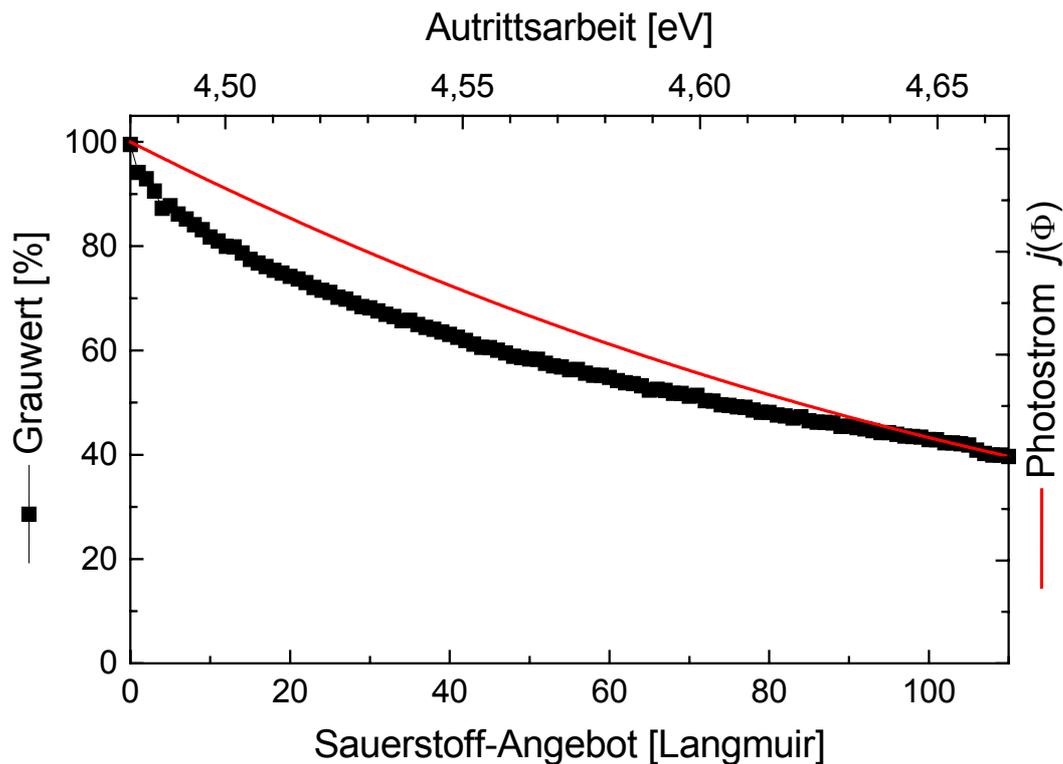
Eine exakte Analyse der Abhängigkeit des Photostroms von der Austrittsarbeit ist aufgrund des komplexen Schichtsystems, bei dem sich die Emissionseigenschaften des metallischen Substrats mit denen der chemisorbierten, halbleitenden Lage und den oberen Sauerstoffschichten überlagern, nicht möglich. Eine Näherung kann jedoch mit dem einfachen metallischen Ansatz nach Gleichung /11/ (Kap. 3.1) erreicht werden, bei dem die Quanteneffizienz gefaltet mit der Photonenanzahl für die Energie  $\hbar\omega$  der verwendeten Lampe aufintegriert wurden.

Die Quanteneffizienz hängt bei den hier verwendeten niedrigen Photonen-Energien von der Zustandsdichte an der Fermi-Kante ab. Die d-Bänder des Kupfers liegen jedoch etwa 3 eV unterhalb der Fermi-Kante und tragen daher nicht zur Emission bei. Die besetzten p-Zustände

liegen energetisch noch tiefer und liefern ebenfalls keinen direkten Photostrom. Daher erfolgt die Emission nur aus denjenigen Bändern, die direkt an der Fermi-Kante liegen und diese schneiden. Für kleine Sauerstoffbedeckungen wird sich die Zustandsdichte dieser Bänder nur geringfügig und nur direkt an der Oberfläche ändern, die Emission aus dem ungestörten Kupfer-Festkörper überwiegt dabei jedoch deutlich. Diese Emission aus dem Festkörper ist durch die Eindringtiefe der Photonen und die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen bestimmt. Die freie Weglänge der Elektronen ist dabei im allgemeinen kleiner als die Photonen-Eindringtiefe und folgt einer universellen Kurve [ZAN88], die nur schwach materialabhängig ist. Daher kann angenommen werden, daß sich die Variation der Emission bei niedrigen Bedeckungen hauptsächlich aus der Austritts-arbeits-Änderung ergibt, wobei eine mögliche Reflektivitäts-Änderung der Oberfläche durch das Adsorbat als klein angenommen wird.

Erst bei sehr hohen Bedeckungen erwartet man die Bildung von Kupferoxid. Dabei hybridisieren die s-Elektronen mit den vorher unbesetzten p-Zuständen und bilden einen Halbleiter. Diese Hybridzustände liegen jedoch so weit unterhalb der Fermi-Kante, so daß keine Photoemission aus diesen Zuständen zu erwarten ist.

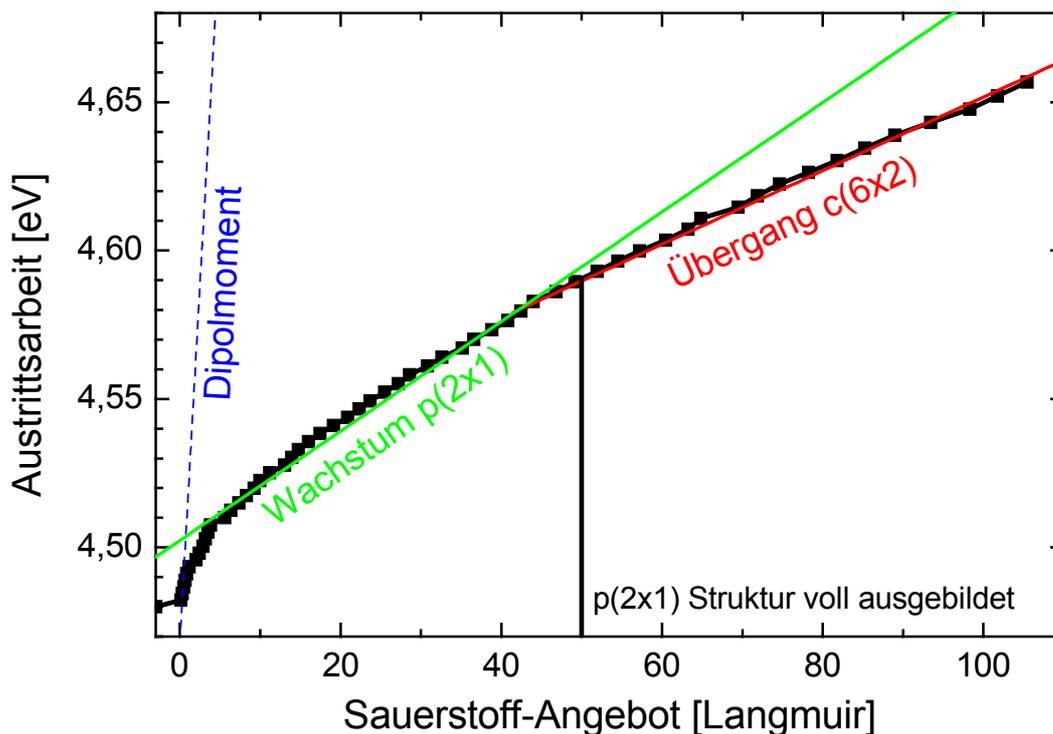
Als Randparameter dieser Auswertung nach Gleichung /11/ (Kap. 3.1) wurde angenommen, daß die hellste Fläche (Kristallit '1') des unbedeckten Kupfers die geringste gemessene Austrittsarbeit einer Kupferoberfläche von 4,48 eV (110-Fläche) [GAR72] aufweist, wie bereits in Tabelle 4 prognostiziert. Abb. 37 zeigt den Vergleich des Grauwertverlaufs mit



**Abbildung 37:** Vergleich des gemessenen Grauwertverlaufs (Quadrate) des Kupfer-Kristalliten '1' bei wachsendem  $O_2$ -Angebot mit der erwarteten Photoemissionsintensität für den vereinfachten Fall eines linearen Anstiegs der Austrittsarbeit (durchgezogene Kurve). Man erkennt leicht, daß der gemessene Grauwert anfangs steiler abfällt, in diesem Bereich also eine nichtlineare Austritts-arbeits-änderung vorliegt.

einer so berechneten Photostromkurve in Abhängigkeit der Austrittsarbeit. Die Grauwerte im Bild fallen deutlich schneller ab als es ein linearer Anstieg der Austrittsarbeit bewirken würde. Aufgrund dieses Vergleichs konnten nun die Grauwerte in eine äquivalente, nichtlinear variierende Austrittsarbeit umgerechnet werden. Dabei wurde der Wert der Quanteneffizienz als konstant angenommen. In der Praxis zeigt zwar die Quanteneffizienz eine starke Bedeckungsabhängigkeit, durch die multiplikative Verknüpfung im o.a. Modell kann jedoch eine Analyse des Bedeckungsverlaufs sowohl durch Variation der Quanteneffizienz als auch durch Variation der Austrittsarbeit beschrieben werden, so daß die grundlegende bedeckungsabhängige Photostromvariation richtig wiedergegeben wird.

Diesen so bestimmten Verlauf der Austrittsarbeit zeigt Abb. 38. Die Kurve weist ein annähernd lineares Verhalten in verschiedenen Bereichen des Sauerstoffangebots auf, die in der Abbildung durch Geraden gekennzeichnet sind. Anfangs erfolgt ein steiler Anstieg der Austrittsarbeit bis etwa 5 L, dann ein flacherer bis etwa 25 L, der wiederum ab etwa 50 L in einen noch flacheren Anstieg übergeht. Ein solches Verhalten der Austrittsarbeitsänderung kann prinzipiell verschiedene Ursachen haben. An gestuften Oberflächen zeigt das Adsorbatwachstum an den Stufenkanten und Defekten eine stärkere Austrittsarbeitsänderung als auf dem nachfolgenden Wachstum auf den Terrassen. Aufgrund der PEEM-Bilder (Abb. 33), die ein gleichmäßiges Wachstum über der gesamten Fläche zeigen, kann diese Ursache allerdings ausgeschlossen werden. Auch ein Lagenwachstum kann beim Übergang zu höheren Lagen zu solchen Übergängen in der Austrittsarbeits-Variation führen, jedoch tritt im Bereich unter 100 L nur eine die erste Lage auf.

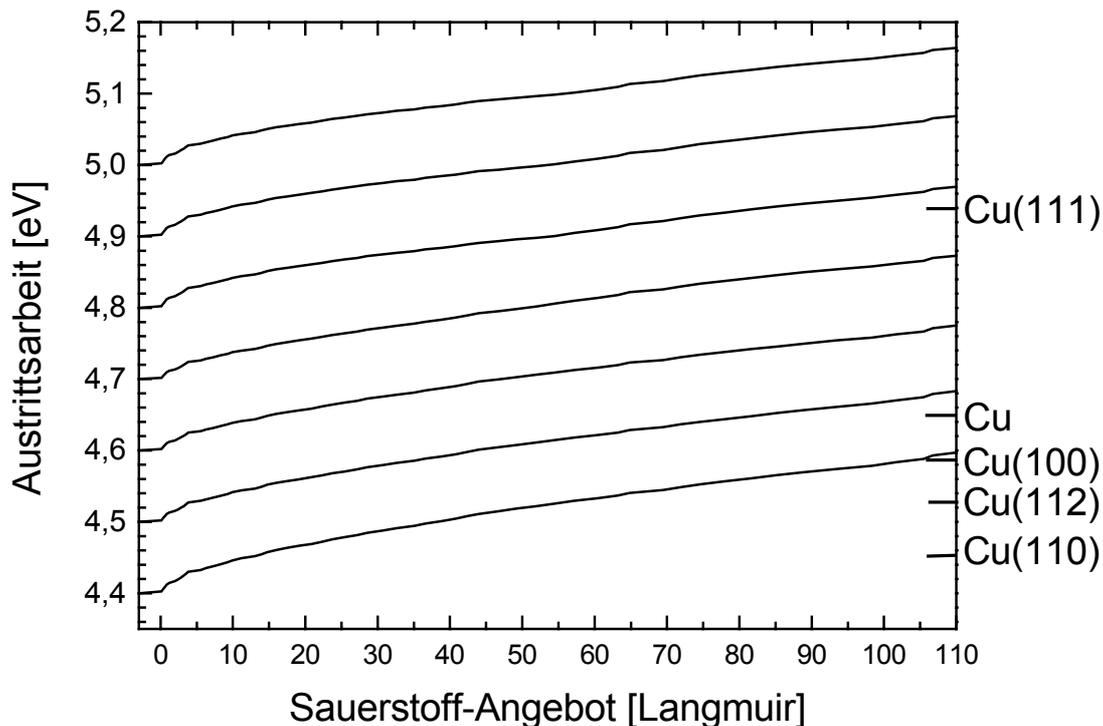


**Abbildung 38:** Austrittsarbeit des Cu-Kristalliten '1' bei zunehmendem  $O_2$ -Angebot.

Für die angenommene (110)-Oberfläche des Kupfers kann daher der erste steile Anstieg durch die Änderung des Anfangsdipolmoments und des Haftkoeffizienten erklärt werden. Im zweiten Bereich bis etwa 50 L bildet sich die p(2x1) Überstruktur aus, die bei 50 L vollständig abgeschlossen ist und eine Bedeckung von  $\Theta = 0,5$  aufweist ( $\Theta$  bezogen auf die Zahl der Cu-

Atome in der ersten Lage). Im weiteren Wachstum bildet sich zusätzlich eine  $c(6 \times 2)$  Überstruktur, die erst bei  $\gg 100$  L bei einer Bedeckung von  $\Theta = 0,9$  abgeschlossen ist und daher im gemessenen Bereich einen linearen Anstieg aufweist.

Um ein Artefakt aufgrund des Lampenspektrums auszuschließen wurde die Berechnung auch für andere Grundaustrittsarbeiten durchgeführt. Abb. 39 zeigt aber, daß das grundsätzliche Verhalten im gesamten Bereich der bei Kupferoberflächen möglichen Austrittsarbeiten erhalten bleibt.



**Abbildung 39:** Vergleich der Kurvenverläufe analog Abb. 38 für verschiedene mögliche Austrittsarbeiten der reinen Kupfer-Oberfläche.

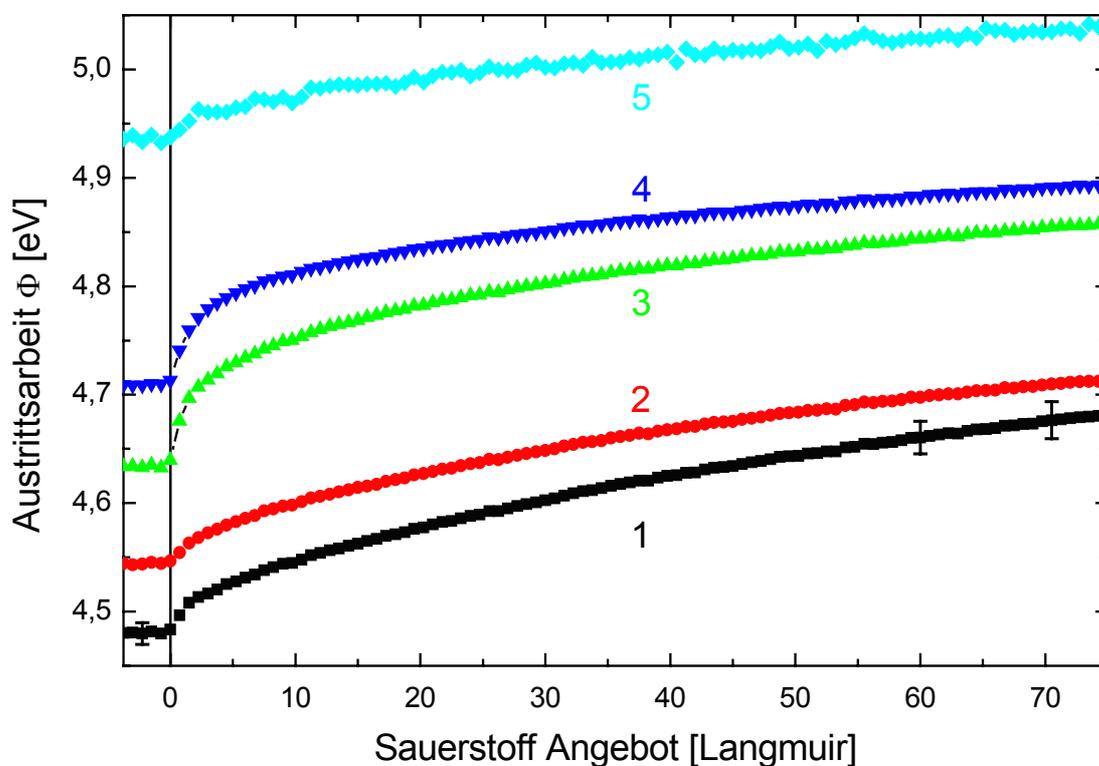
Aus der in Abb. 38 angenommenen Austrittsarbeit der Cu(110)-Fläche mit 4,48 eV für den hellsten Kupferkristallit '1' ergeben sich anhand des Kurvenverlaufs auch direkt die Grundaustrittsarbeiten der anderen Kristallite, die mit bekannten Austrittsarbeiten verschiedener kristalliner Richtungen verglichen werden können. Diesen Vergleich zeigen Tabelle 5 und Abb. 40 bei denen zusätzliche eine Dunkelstrom-Korrektur nach [PRZ04] durchgeführt wurde. Demnach können die vorher gemachten Zuordnungen zu niedrig indizierten Flächen bestätigt werden und es handelt sich beim 2. Kristallit um eine (100) Oberfläche, die eine Austrittsarbeit von 4,59 eV aufweist [GAR72]. Bei den oberen beiden Kurven deutet die Austrittsarbeit auf polykristalline Struktur oder eine hoch indizierte Fläche mit einem Wert nahe dem von amorphem Kupfer (4,65 eV [EAS70]). Die geringen Abweichungen zu den Literaturwerten beruhen auf der Vernachlässigung der Quanteneffizienz- und Reflektions-Effekte. Zudem sind geringe Abweichungen durch die Abbildungseigenschaften des Mikroskops, speziell der Vignettierung im Bildbereich, möglich.

Wie bereits die differenzierten Grauwertkurven in Abb. 36 zeigten, erfolgt das Aufwachsen gleichmäßig auf allen Kristalliten. Die anfängliche starke Änderung der Austrittsarbeit aufgrund des Anfangsdipolmoments nach Topping ist bei den dunkleren Kristalliten '3' und

'4' deutlich stärker ausgeprägt. Der Übergang zu Adsorbatwachstum erfolgt jedoch bei allen Kristalliten bei etwa identischem Sauerstoffangebot von ca. 5 L und zeigt eine geringe Variation des Haftkoeffizienten auf den unterschiedlichen Kristalliten. Bei hohen Bedeckungen nehmen alle Kurven die gleiche Steigung an, wobei die Austrittsarbeiten auf den Kristalliten '3' und '4' den Literaturwert des Cu<sub>2</sub>O von 4,7 eV [SAM73] erheblich überschreiten. Dies deutet darauf hin, daß, wie erwartet, die Annahmen des einfachen metallischen Modells bei hohen Bedeckungen an Gültigkeit verlieren und die komplexeren Emissionsvorgänge der halbleitenden Oxidlage an Gewicht zunehmen.

Oberfläche	Austrittsarbeit $\Phi$	berechnete Helligkeit	Region Nr.	gemessene Helligkeit	berechnete Austrittsarbeit
Cu(110)	4,48 eV	1,00	1 oben 1 unten	1,04 0,96	4,47 eV 4,49 eV
Cu(211)	4,53 eV	0,81	2	0,77	4,54 eV
Cu(100)	4,59 eV	0,63	3	0,52	4,63 eV
Cu(poly)	4,65 eV	0,48	4	0,35	4,71 eV
Cu(111)	4,94 eV	0,11	5	0,10	4,93 eV

**Tabelle 5:** Vergleich der gemessenen Helligkeitswerte der daraus berechneten Austrittsarbeit mit Literaturwerten.

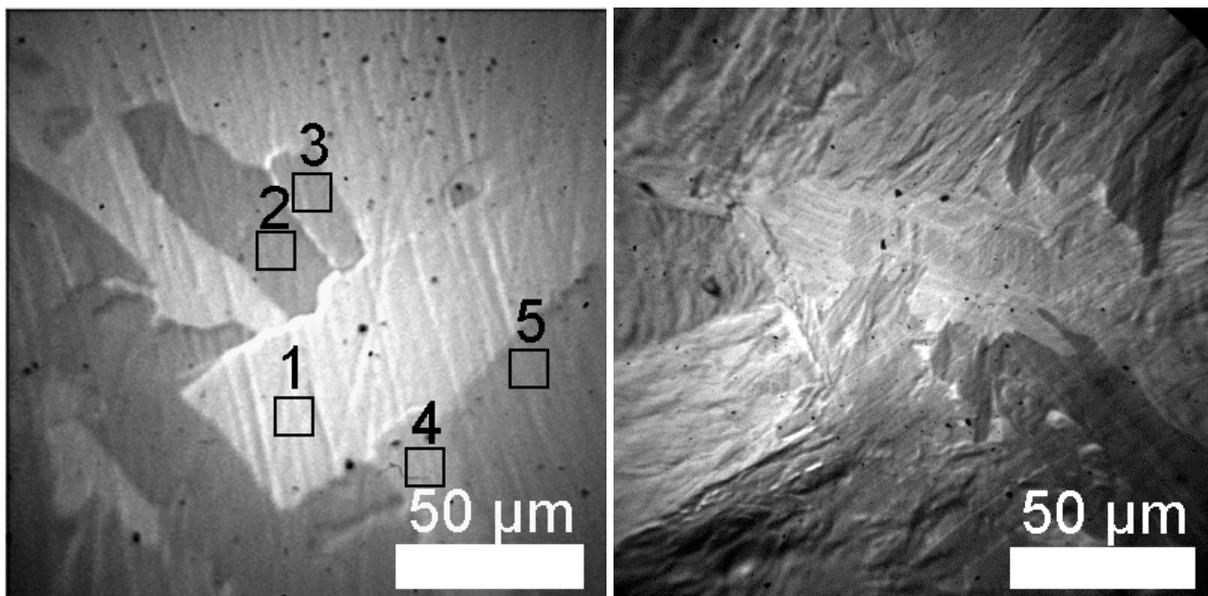


**Abbildung 40:** Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Sauerstoff-Bedeckung für alle untersuchten Cu-Kristallite '1'-'5'. In der Berechnung der Werte wurden auch Effekte durch den Dunkelstrom der Kamera und Streulicht im Mikroskop berücksichtigt [PRZ04].

### 5.3 Sauerstoff auf Titan

Die Präparation der Titanproben wurde analog zur Kupferpräparation ausgeführt. Amorphe Titanproben hoher Reinheit wurden mechanisch poliert und im UHV über mehrere Stunden auf 1100 K geheizt, bis sich Kristallite in der mittleren Größenordnung von ca. 100  $\mu\text{m}$  gebildet hatten. Die Auger-Spektren dieser Proben zeigten geringe Oberflächenverunreinigungen mit Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff, die mit einigen Sputter- und Heiz-Zyklen verringert werden konnten. Chlor-Verunreinigungen, wie sie nach [MUS82] häufig beobachtet werden, konnten bei diesen Proben nicht festgestellt werden. Die Kohlenstoff-Verunreinigungen konnten vollständig entfernt, Schwefel-Segregationen dagegen nur stark verringert werden. Titan weist bei  $T = 1155 \text{ K}$  einen Phasenübergang von hcp  $\Rightarrow$  bcc auf. Bei einigen Proben wurde diese Temperatur in den Heizzyklen überschritten, was in einer starken Aufrauung der Oberfläche resultierte (Abb. 41 rechts) und eine neuerliche mechanische Politur sowie weitere Ausheil- und Reinigungszyklen nötig machte.

Die einzelnen Kristallite unterscheiden sich im PEEM deutlich in der Helligkeit, was die unterschiedlichen Austrittsarbeiten und die entsprechende Quanteneffizienz widerspiegelt. In Abb. 41 (links) sind auch Polierspuren zu erkennen, das Kristallwachstum und die Korngrenzen richten sich jedoch nicht daran aus. Einige Kristallite, die in der Aufnahme mit '1', '3' und '4' gekennzeichnet sind, zeigen einen hellen Rand an der oberen linken Kante, der auf dem Schrägbeleuchtungseffekt beruht. Aufgrund der Beleuchtungsgeometrie (Lichteinfall von links oben) läßt sich schließen, daß diese Kristallite aus der Oberfläche herausstehen. Die Stufenbildung an den Kristallkanten, die bei Kupfer nicht beobachtet werden konnte, wird von der hexagonalen Struktur des Titans verursacht, das bei der Kristallisation und Ostwald-Reifung ein ungleichmäßiges räumliches Wachstum zeigt. Die dunklen Punkte auf der Aufnahme stammen von Verunreinigungen auf dem Leuchtschirm des Mikroskops und nicht von der Probe selbst.



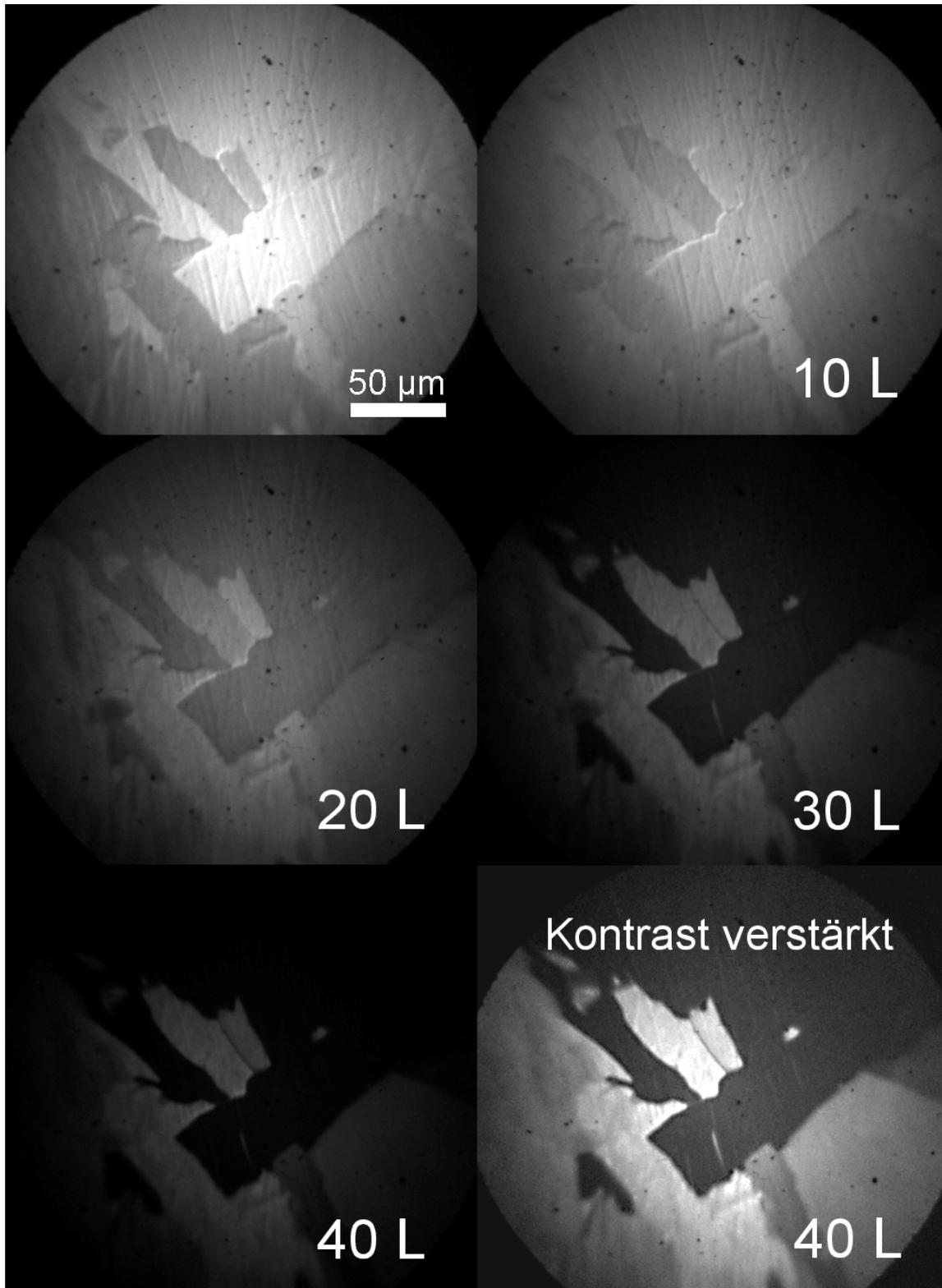
**Abbildung 41:** PEEM-Aufnahmen der unbedeckten, rekristallisierten Titan-Oberfläche. Links: Verschiedene Kristallite mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten. Rechts: Aufrauung der Oberfläche durch Überschreiten der hcp  $\Rightarrow$  bcc Phasenübergangstemperatur von  $T = 1155 \text{ K}$ .

Die Bedeckungs-Serien im Mikroskop wurden ebenfalls analog zu den Kupfer-Untersuchungen ausgeführt. Der Basisdruck betrug  $< 10^{-9}$  mbar und der Sauerstoff-Hintergrunddruck wurde auf  $10^{-7}$  Torr eingestellt. Mit einer Bildwiederholrate von 10 s wurde eine Auflösung von 1 Langmuir in den Bedeckungsreihen erreicht. Einige Bilder dieser Serie sind in Abbildung 42 dargestellt. Die Intensitätsabnahme erfolgt wesentlich schneller als bei Kupfer. Dies ist einerseits durch die geringere Austrittsarbeit der Ti-Oberfläche von 4,33 eV [EAS70] gegenüber Kupfer (4,65 eV) begründet. Zum anderen spiegelt es die höhere Bindungsstärke wider, die eine höhere Adsorptionsrate (d.h. Haftvermögen) bewirkt. Es ist auch ein stark unterschiedliches Verhalten der einzelnen Kristallite zu beobachten. So tritt bei einem Sauerstoffangebot von ca. 15 L eine Kontrastumkehr zwischen dem mittleren und den äußeren Kristalliten ein.

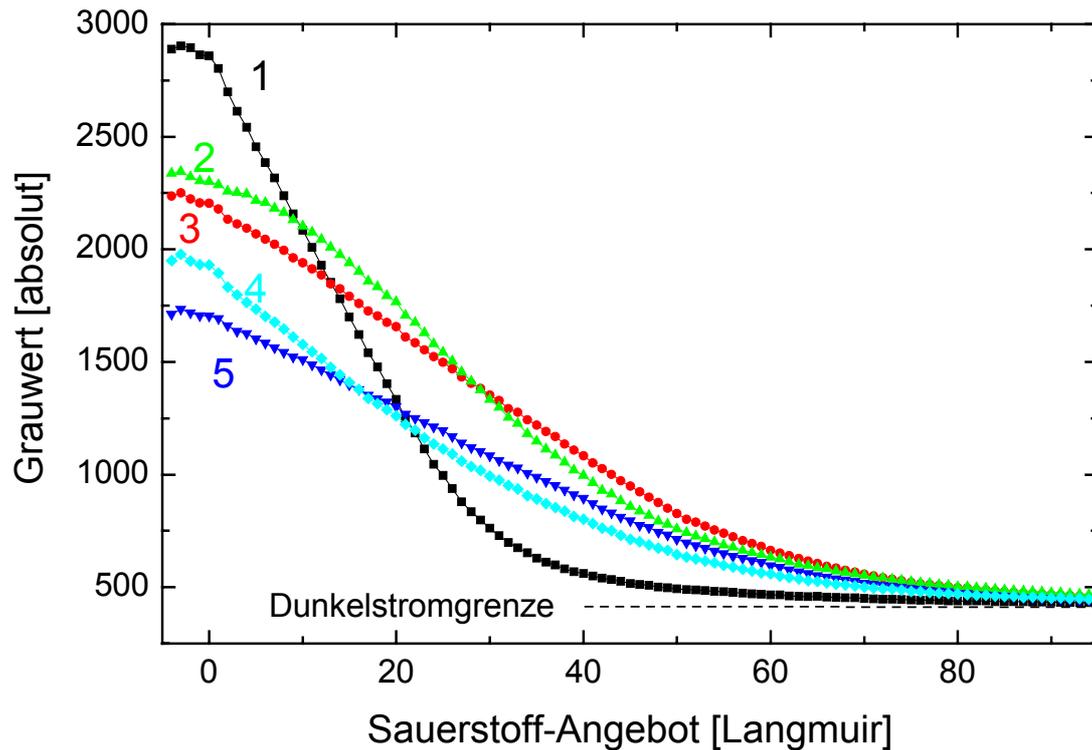
Das unterschiedliche Verhalten der Kristallite wird durch die einzelnen Grauwertkurven in Abb. 43 veranschaulicht, die durch Mittelung der Grauwerte in den in Abb. 41 markierten und nummerierten Meßfenstern ermittelt wurden. Der mittlere Kristallit '1' reagiert deutlich stärker als die anderen auf das Sauerstoff-Angebot. Der anfänglich sanftere Abfall der Grauwerte deutet auf ein sich zeitlich veränderndes Aufwuchsverhalten hin. Im weiteren Verlauf der Adsorption zeigt sich die Kontrastumkehr in Form von Kreuzungspunkten mit den anderen Kurven. Deren Verlauf unterscheidet sich aber auch untereinander und weist ebenfalls Kontrastumkehr bei den Kristalliten '2' und '3', sowie '4' und '5' auf. Bei hohen Bedeckungen nähern sich die Kurven einem gemeinsamen Wert und die Kontraste verschwinden. Dieser Grundhelligkeitswert auf der absoluten Skala in Abb. 43 ist jedoch zu einem großen Teil durch den Dunkelstrom der Kamera (gestrichelte Linie) und die Abbildungseigenschaften des Mikroskops bestimmt und beruht nur zu einem kleinen Teil auf den Emissionseigenschaften des Adsorbats. Ab einem Angebot von 100 L konnte mit den verwendeten Mikroskopparametern keine „echte“ Photoemission mehr beobachtet werden, da die Nachweisgrenze im Dynamikbereich der CCD-Kamera unterschritten war.

Die Normierung der Kurven wurde wiederum auf das jeweilige Maximum im unbedeckten Zustand bezogen und der Dunkelstrom des Mikroskops wurde subtrahiert. Die Kurven sind in Abb. 44 dargestellt und zeigen ein identisches Verhalten der Kristallite '3' und '5'. Das zeigt, daß die absoluten Helligkeitsunterschiede dieser Kristallite nur von den Abbildungseigenschaften (Vignettierung) des Mikroskops und der Kameraoptik herrühren und es sich um die gleiche kristalline Richtung handelt.

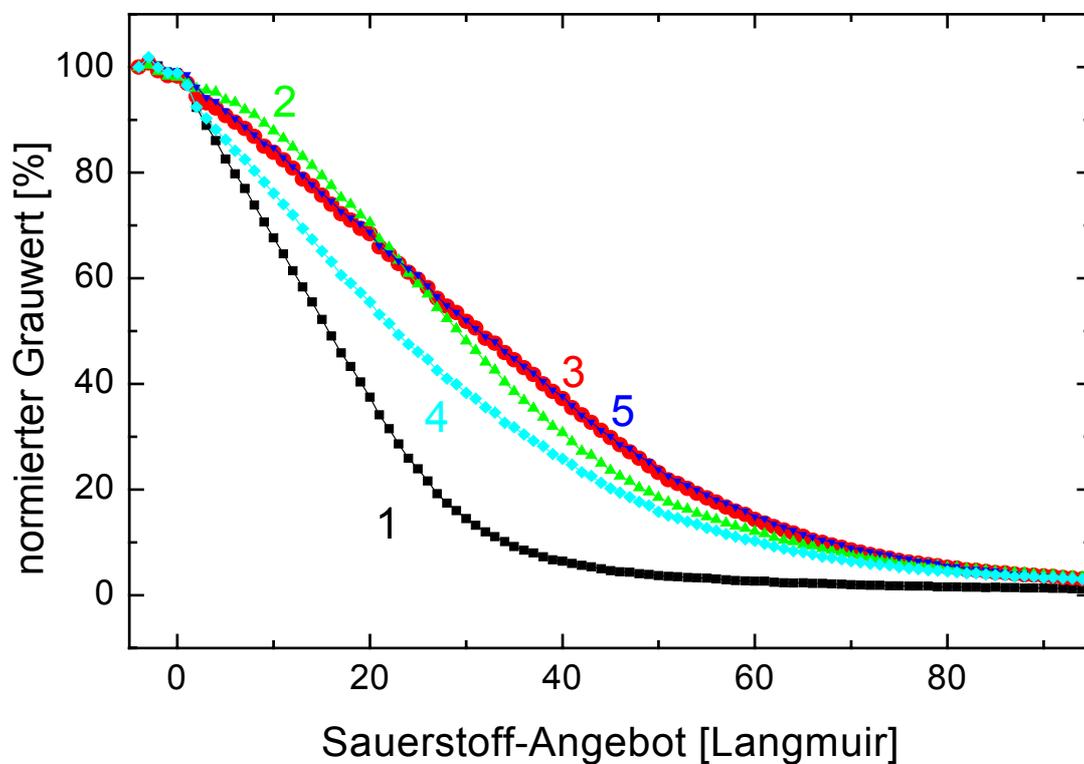
Die differenzierten Kurven in Abb. 45 zeigen ebenfalls das identische Verhalten der Kristallite '3' und '5'. Die unterschiedliche Lage der Peaks zeigt zudem, daß das Aufwuchsverhalten über die verschiedenen Kristallite im Gegensatz zum Kupfer (vgl. Abb. 36) variiert. Demnach können verschiedene Bereiche unterschieden werden. Zu Anfang der Adsorption ( $< 4$  L) ist ein ausgeprägter Gradient besonders auf den Kristalliten '1' und '4' zu erkennen, der bei '3' und '5' weniger stark ausgeprägt ist und auf '2' nur sehr schwach zu erkennen ist. Im Bereich höheren Sauerstoffangebots zeigt dagegen '2' einen starken Gradienten, der auch bei '3' und '5' vorhanden, bei dem Kristallit '4' aber nur schwach und bei '1' gar nicht ausgeprägt ist. Kristallit '1' zeigt zwischen 4 L und ca. 25 L einen nahezu linearen Abfall des Grauwerts, die Kristallite '3' und '5' sogar zwischen 5 L und  $> 40$  L, Kristallit '2' zeigt dagegen kein Plateau. Eine mögliche Interpretation beruht auf den verschiedenen Oxidationsstufen des Titans, die je nach Oberfläche unterschiedlich ausgeprägt sind, sowie auf verschiedenen Haftkoeffizienten auf den einzelnen Kristalliten.



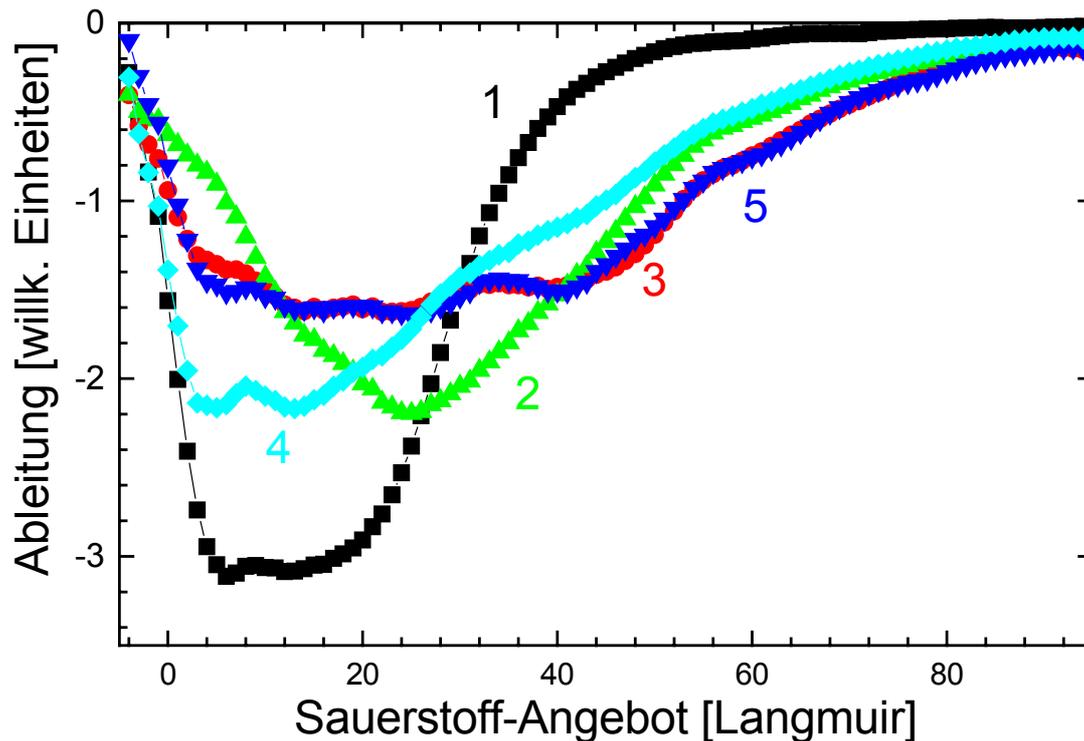
**Abbildung 42:** Adsorptionsserie von Sauerstoff auf polykristallinem Titan bei  $T = 300$  K. Das Sauerstoffangebot in Langmuir ist in den Bildern angegeben. Im zweiten und letzten Bild wurde jeweils der Kontrast verstärkt. Man beachte die Kontrastumkehr bei 15 L.



**Abbildung 43:** Helligkeitsverlauf verschiedener Kristallite bei zunehmender Sauerstoff-Bedeckung. An den Kreuzungspunkten der Kurven tritt jeweils eine Kontrastumkehr ein.



**Abbildung 44:** Helligkeitsverlauf aus Abb. 43, normiert auf das jeweilige Maximum. Der normierte Kurvenverlauf zeigt ein identisches Verhalten der Kristallite '3' und '5'.



**Abbildung 45:** Differenzierte Adsorptionskurven. Hier zeigt sich ebenfalls das schnelle Aufwachsen des Adsorbats auf Kristallit '1' und das identische Verhalten der Kristallite '3' und '5'.

Die Analyse des Austrittsarbeitsverlaufs wurde wieder analog der Auswertung bei den Kupferproben durchgeführt. Abbildung 46 zeigt den unter Anwendung des einfachen Modells aus Kap. 3.1, Gleichung /11/ bestimmten Verlauf der Austrittsarbeit für Kristallit '1'. Für die hellsten Kristallite der unbedeckten Oberfläche wurde eine Austrittsarbeit von 4,33 eV [EAS70] angenommen. Beim Austrittsarbeitsverlauf auf diesem Kristallit zeigen sich wieder drei Bereiche unterschiedlichen Verhaltens, wobei, im Gegensatz zum Kupfer, der anfängliche Anstieg der Austrittsarbeit flacher ist als der zweite Bereich. Ein solches Verhalten ist unüblich für ein Lagenwachstum bei Adsorbatsystemen. Durch einen Vergleich mit den aktuellen XPS-Daten von Lu et al. [LU00] kann dieser Bereich eindeutig als die Bildung einer initialen TiO-Schicht verstanden werden. Die Grenze ist bei etwa  $\sim 18$  L erreicht, was ebenfalls in einer guten Übereinstimmung mit den Daten von Lu et al. steht. Ab diesem Sauerstoffangebot wird die Kurve vom Wachstum der TiO<sub>2</sub> und Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komponenten bestimmt, die nach Lu et al. ein gleichmäßiges Wachstum zeigen. Offenbar ist der Austrittsarbeitsanstieg bei der Ausbildung dieser Phasen stärker, was sich aus der sehr hohen Austrittsarbeit des reinen TiO<sub>2</sub> von 6,2 eV erklärt. Der zweite Knick bei etwa 40 L ist in einem Bereich mit nur noch geringer Emission, in der der Dunkelstrom von Mikroskop und Kamera die Bildhelligkeit maßgeblich mitbestimmt. Die geringere Steigung kann daher durch einen Dunkelstrom-Effekt erklärt werden.

Wie Abb. 47 zeigt, ist auch bei der Titan-Analyse keine grundsätzliche Änderung bei der Variation der angenommenen Grundausttrittsarbeit zu erkennen. Allerdings zeigen die Kurven bei höheren Grundaustrittswerten insgesamt eine flachere Steigung und die Übergänge in den Steigungen verschieben sich zu einem etwas niedrigeren Sauerstoffangebot.

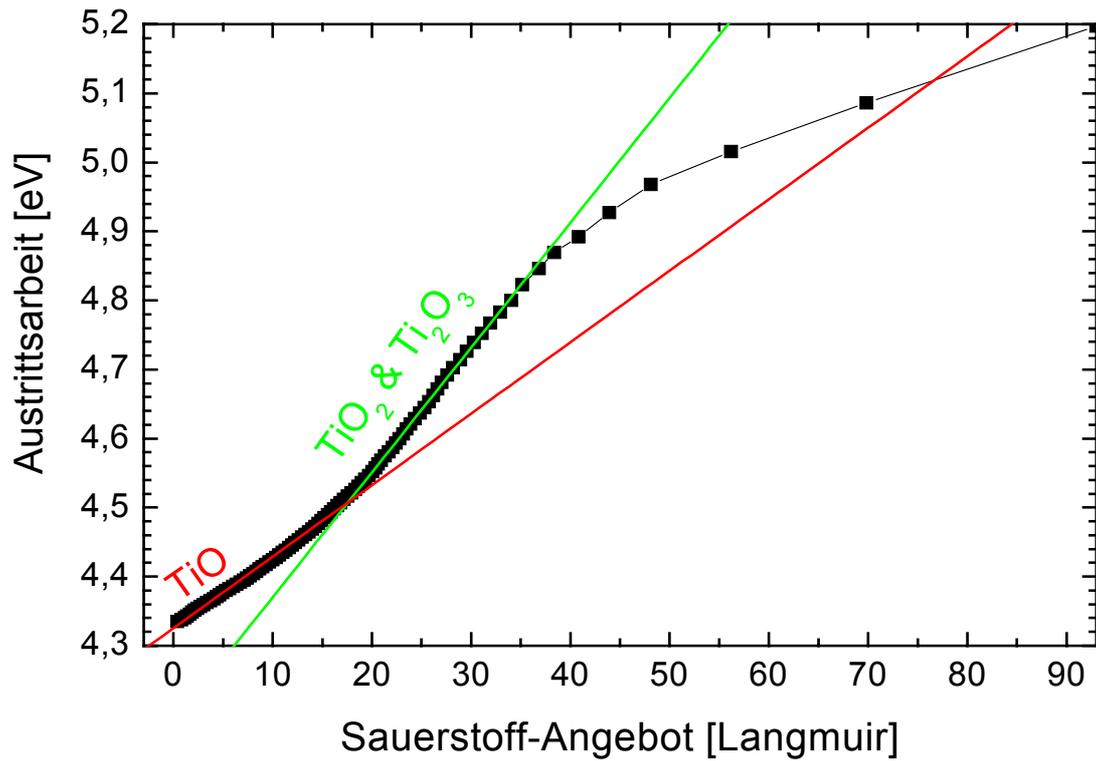


Abbildung 46: Verlauf der Austrittsarbeit auf dem Titan-Kristallit '1'.

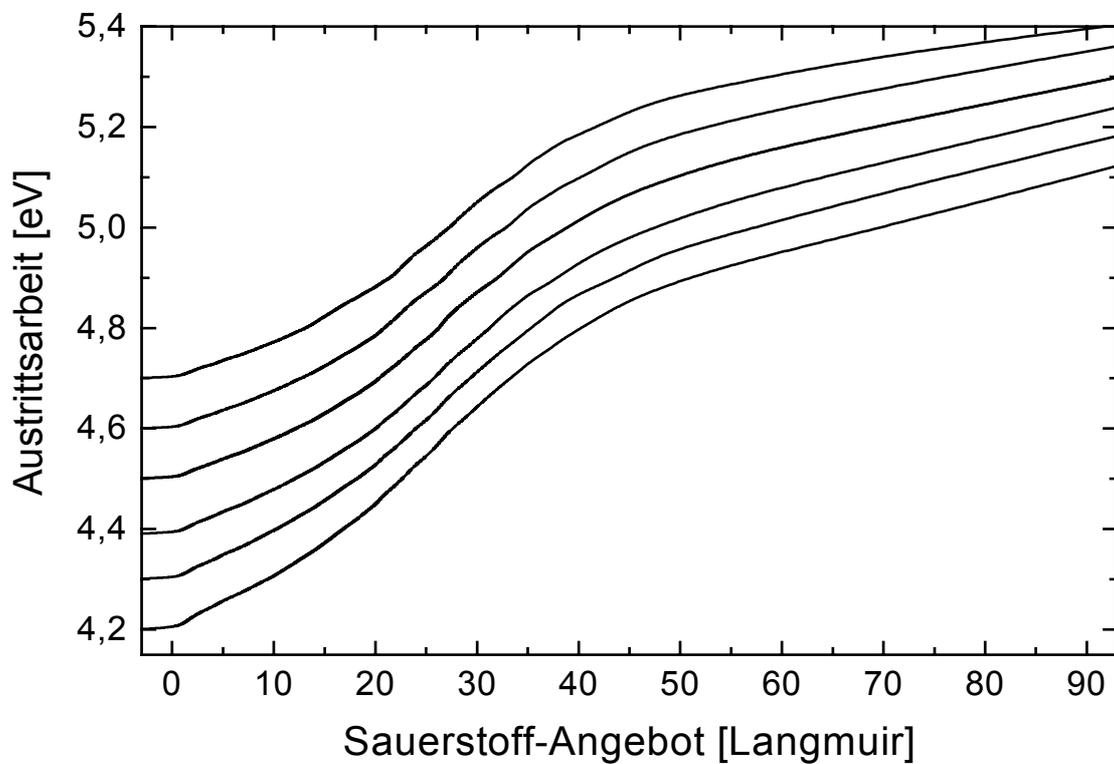
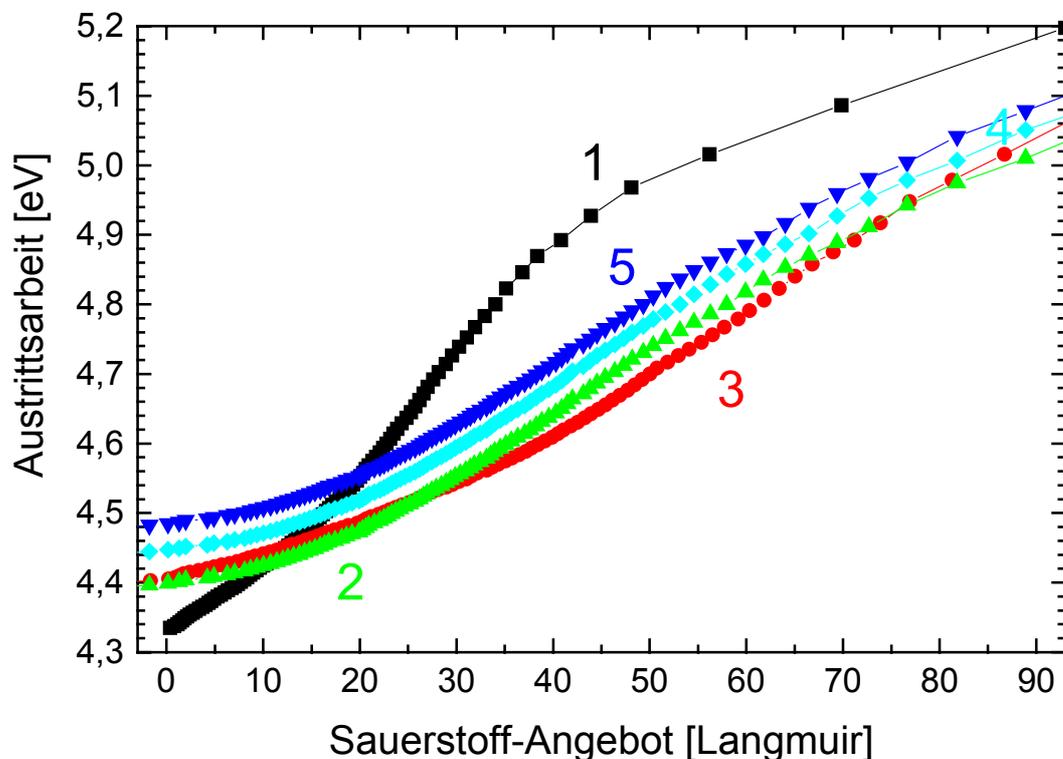


Abbildung 47: Austrittsarbetsverlauf wie Abb. 46, bei Annahme von verschiedenen Grundaustrittsarbeiten.

Die berechneten Verläufe der Austrittsarbeit für alle vermessenen Kristallite sind in Abb. 48 dargestellt. Die Kontrastumkehr im Mikroskopbild wird wiederum von den Kreuzungspunkten der Kurven widerspiegelt. Das Aufwuchsverhalten auf den anderen Kristalliten zeigt ebenfalls den zuerst flachen Anstieg des TiO-Wachstums, wobei die Übergänge in den steileren Bereich des TiO<sub>2</sub>- und Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wachstums bei unterschiedlichem Gasangebot stattfinden. Im diesem mittleren Bereich verlaufen sie aber deutlich flacher als auf dem ersten Kristallit, so daß der Übergang zum letzten Bereich weniger prägnant aber dennoch klar erkennbar ist. Bei den hohen Bedeckungen laufen die Kurven auf einen gemeinsamen Steigungswert zu. In diesem Bereich überwiegt die Photoemission der Chemisorbatschicht und das unterschiedliche Verhalten des Substrats trägt nicht mehr entscheidend zur Emission bei. Der Austrittsarbeit-Wert des reinen TiO<sub>2</sub> von 6,2 eV [SAM73] wird bei diesen Sauerstoff-Angeboten jedoch noch nicht erreicht. Die hohen Austrittsarbeiten von > 5 eV erklären das verschwinden der Bildintensität in der Serie Abb. 42. Das Lampenspektrum weist hier nur noch sehr geringe Intensitäten auf (vgl. Abb. 14, man beachte die logarithmische Skala).



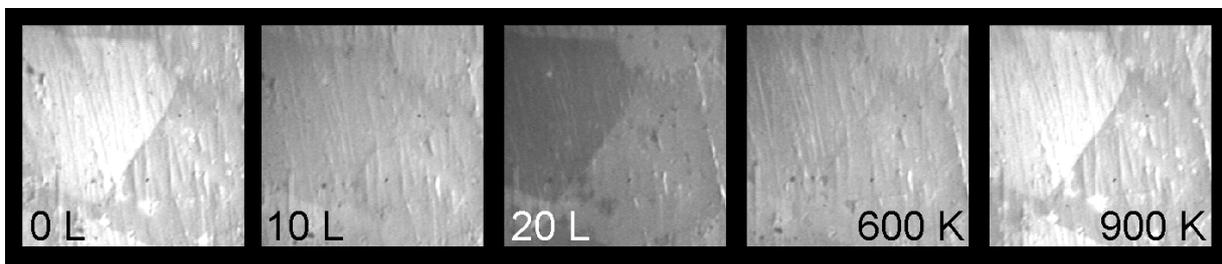
**Abbildung 48:** Austrittsarbeitvariation bei Sauerstoffadsorption auf den verschiedenen Titan-Kristalliten '1'-'5'.

## 5.4 Desorptionsverhalten des Sauerstoffs auf Titan und Kupfer

### *Sauerstoff auf Titan*

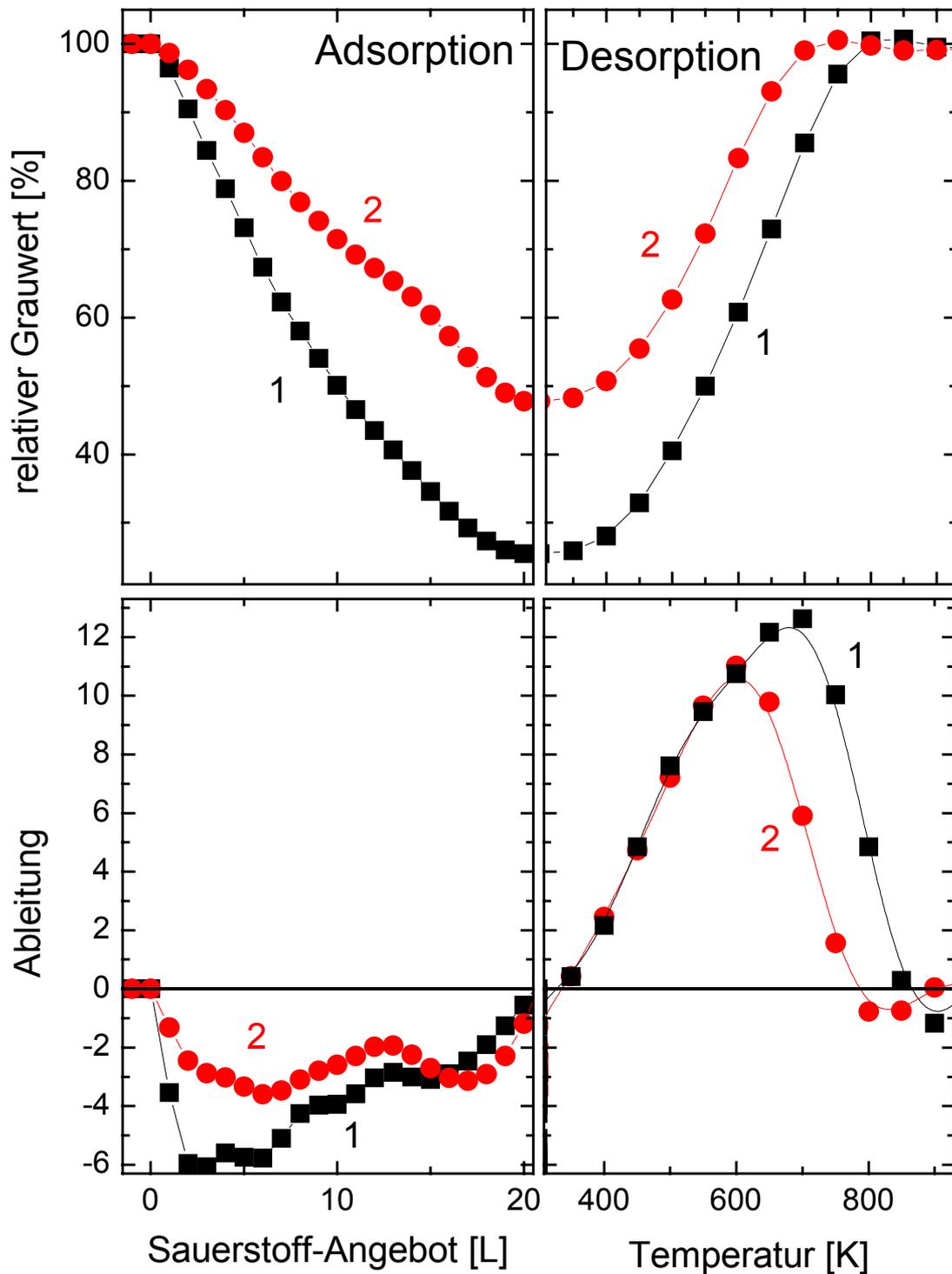
An zwei ausgewählten Kristalliten, die eine Kontrastumkehr bei der Sauerstoffadsorption zeigten, wurde zusätzlich das Desorptionsverhalten untersucht, die Bildserie ist in Abb. 49 dargestellt. Um nicht in den Bereich geringer Photoemission zu kommen, wurde das Gasangebot bei 20 L gestoppt. Da die Temperaturregelung mit dem in Kap. 2 beschriebenen Controller zum Zeitpunkt dieser Messung noch nicht zur Verfügung stand, wurde die Probe kontinuierlich mit konstanter Leistung geheizt. Eine Temperaturmessung wurde zwar durchgeführt, jedoch war bei dieser Anordnung die Meßstelle am Probenhalter angebracht und wies dadurch einen hohen systematischen Fehler auf, wie spätere Vergleichsmessungen mit dem Temperaturcontroller und einer Messung an der selben Probe ergaben. Die angegebenen Temperaturen sind um die nachvollziehbaren systematischen Abweichungen korrigiert, können jedoch nur als grobe Anhaltswerte angesehen werden.

Nach der vollständigen Desorption bei 900 K (rechtes Teilbild), die anhand der ursprünglichen Grauwerte ermittelt wurde, wurde die Heizung abgestellt. Die leicht höheren Grauwerte nach Abschluß der Desorption beruhen auf der erhöhten Temperatur der Probe. Die originalen Grauwerte der unbedeckten Probe werden jedoch beim Abkühlen schnell wieder erreicht, was auf eine unbedeckte Oberfläche und keine irreversible chemische Änderung der Oberflächeneigenschaften bei der Adsorption und Desorption schließen läßt. Die Kontrastumkehr im Mikroskopbild tritt auch bei der Desorption auf (nahe 600 K).



**Abbildung 49:** Adsorptions- und Desorptionssequenz (v. l. n. r.) auf zwei unterschiedlichen Titan-Kristalliten. Die Adsorption erfolgte bei 300 K und einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-7}$  mbar. In der Desorptionsphase wurde die Temperatur mit einer gleichbleibenden Rate gesteigert.

Die Grauwertkurven in Abbildung 50 zeigen deutlich, daß eine vollständige Desorption des Sauerstoffs erfolgt und der Grauwert der unbedeckten Oberfläche wieder erreicht wird. Das Desorptionsverhalten weist Parallelen, aber auch Unterschiede, zur Adsorption auf. Im Differenzspektrum der Desorption (unten rechts) ist klar ersichtlich, daß das Hauptmaximum, also die stärkste Desorption, zu unterschiedlichen Zeitpunkten, respektive unterschiedlichen Temperaturen, erfolgt. Diese Temperaturabhängigkeit wird auch bei der Thermo-Desorptions-Spektroskopie (TDS) verwendet um die Haftkoeffizienten zu bestimmen. Obwohl aufgrund der komplexen Kontrastmechanismen der Photoemission nur qualitative Aussagen über den Haftkoeffizienten aus diesen Spektren gemacht werden können, lassen sich doch mittels PEEM lokale Haftungsunterschiede ähnlich einer TDS-Analyse nachweisen.

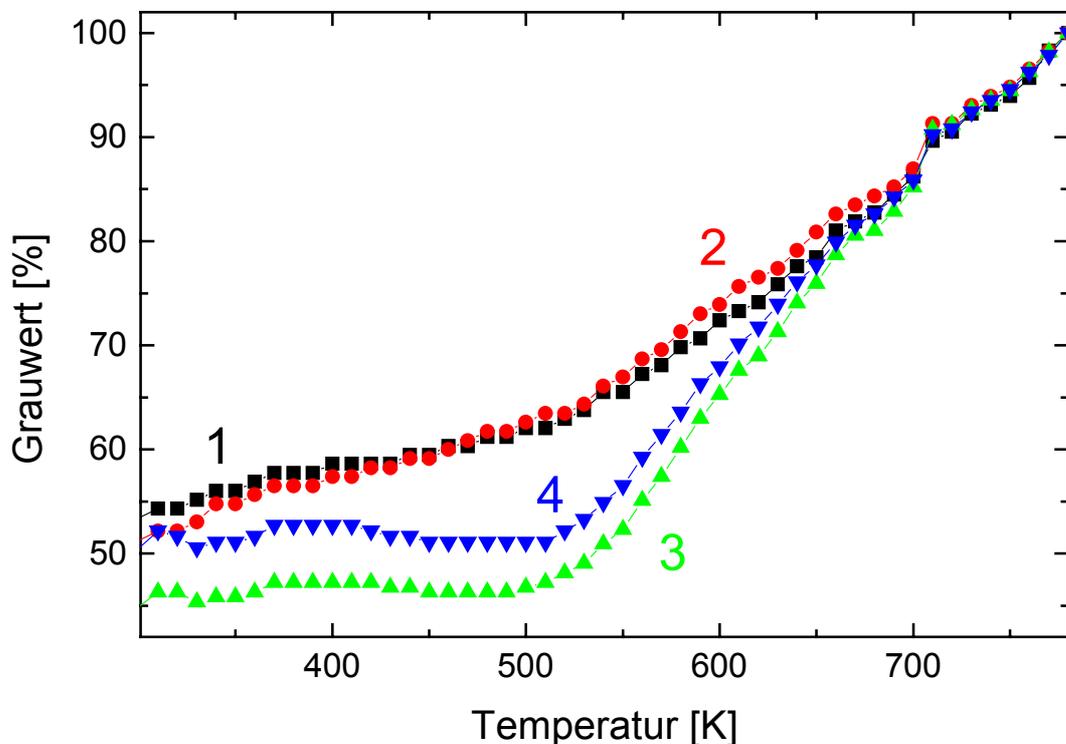


**Abbildung 50:** Adsorption und Thermodesorption des Sauerstoffs, beobachtet anhand des mittleren Grauwerts, von zwei verschiedenen Titan-Kristalliten '1' und '2'. In den differenzierten Kurven zeigt sich das unterschiedliche Haftungsvermögen der Adsorbatschicht ähnlich einer Thermo-Desorptions-Spektroskopie (TDS).

Wie die Adsorptionsanalysen zeigten, lag bei dem hier verwendeten maximalen Sauerstoffangebot von 20 L noch das reine TiO-Wachstum vor. Daher ist auch nur ein einziger Desorptions-Peak zu erwarten. Auf den zwei Kristalliten liegt das Maximum bei unterschiedlichen Temperaturen um 700 K bei Kristallit '1' und 600 K bei Kristallit '2'. Es zeigt und bestätigt daher den unterschiedlichen Haftkoeffizienten des Sauerstoffs auf den beiden Kristalliten, der bereits im Aufwuchsverhalten nachgewiesen werden konnte. Auf Kristallit '1' wächst der Sauerstoff schneller auf als auf '2'.

### *Sauerstoff auf Kupfer*

An den in Kap. 5.1 untersuchten Kupfer-Proben wurden ebenfalls Desorptionsmessungen durchgeführt. Diese Messungen erfolgten bei einer Vorbedeckung, entsprechend dem Angebot von 40 L. Abbildung 51 zeigt den Grauwertverlauf beim Heizen der Probe mit konstanter Heizleistung.

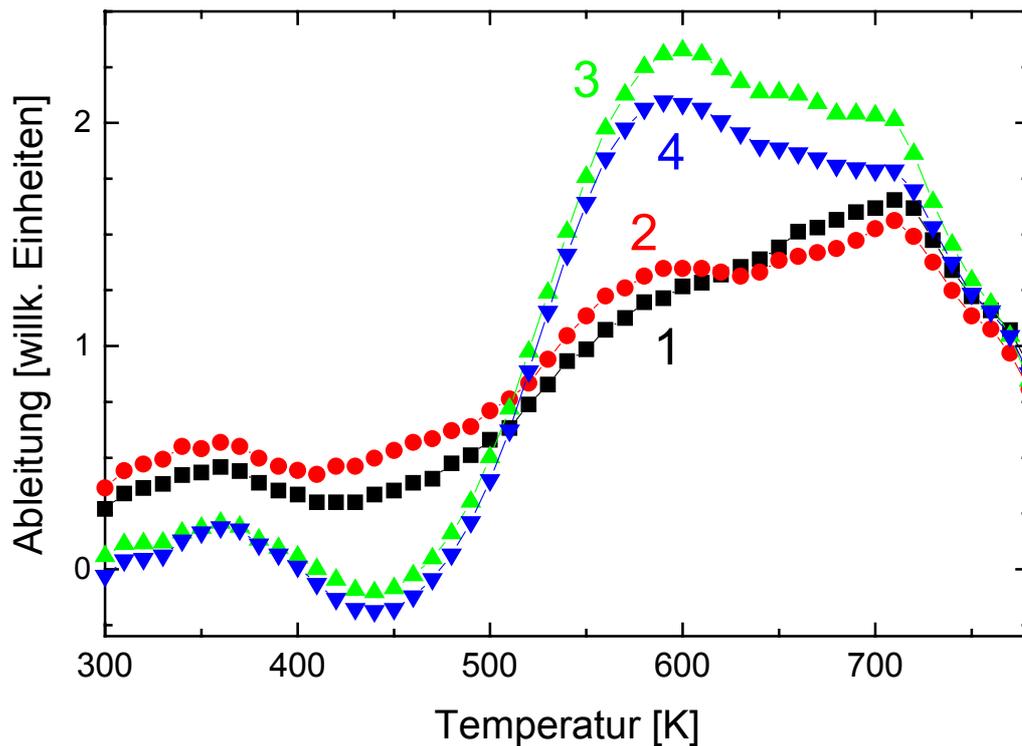


**Abbildung 51:** Grauwertverlauf bei der thermischen Desorption von Sauerstoff auf Kupfer. Die Kristallite '1'-'4' sind in Abb. 32 gekennzeichnet.

Die Desorptions-„Spektren“ der differenzierten Kurven (Abb. 52) zeigen Peaks bei 360 K, 600 K und 700 K, welche die Desorption von verschiedenen Bindungszuständen repräsentieren. Die Ableitung der Grauwert-Temperatur-Kurve entspricht der Desorptionsrate des Sauerstoffs. Bei niedrigeren Temperaturen, respektive zu einem früheren Zeitpunkt, desorbiert die schwächer gebundene Sauerstoff-Spezies. Bei zwei der vier gemessenen Kristallite ('3' und '4') ist dieser Peak stärker ausgeprägt, was auf einen anderen Bindungszustand hinweist. Die Lage des Peaks und damit der Haftkoeffizient für diese Spezies ist jedoch auf allen Kristalliten identisch. Der Peak bei höheren Temperaturen von 700 K ist bei allen Kristalliten in Lage und Höhe ähnlich. Er repräsentiert die Desorption der

halben Monolage, die auf allen Kristalliten bereits vollständig gefüllt war. Wie auch bei der Adsorption zeigt das Kupfer einen identischen Haftkoeffizienten auf den verschiedenen kristallinen Richtungen und bestätigt damit die bei der Adsorption gewonnenen Erkenntnisse.

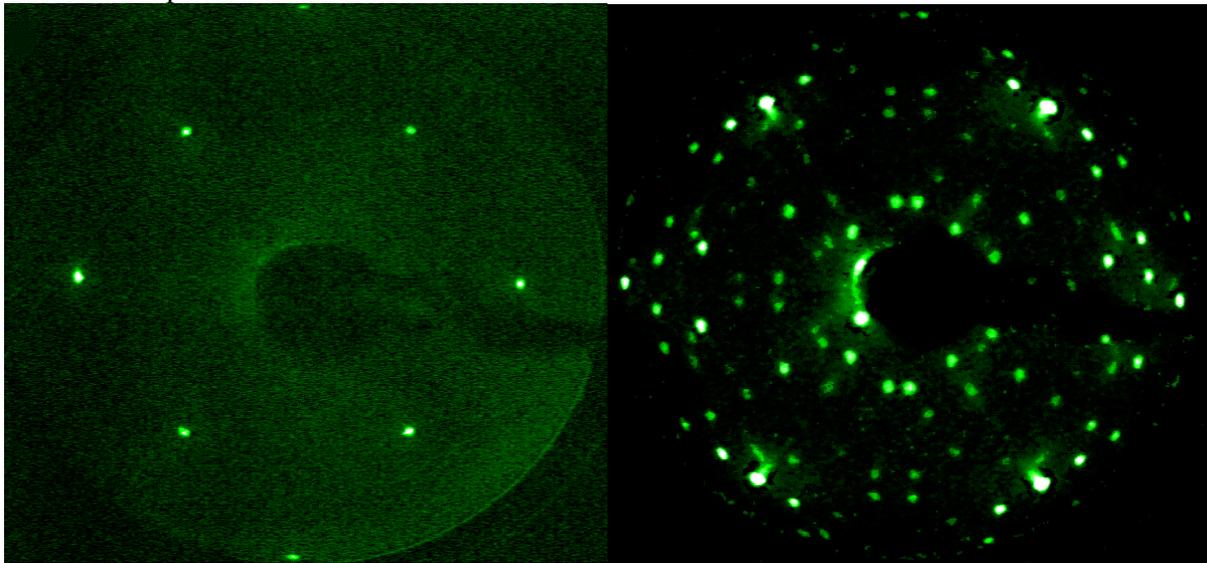
Diese Beobachtung ist mittels konventioneller TDS nicht möglich, da dabei nur der mittlere Druckanstieg aller einzelnen Beiträge gemessen wird. Mit PEEM sind dagegen selektive Unterscheidungen in einzelnen lokalen Bereichen möglich. Außerdem entfallen Beiträge der Probenhalterung und -umgebung, da nur das Gesichtsfeld ausgewertet wird.



**Abbildung 52:** Thermodesorptionsrate des Sauerstoffs von den Kupfer-Kristalliten '1'-'4', beobachtet anhand der Ableitung des Grauwerts (Maß für die Desorptionsrate).

## 5.5 Bildung von Ätzlochkeimen in Kohlenstofflagen auf Molybdän

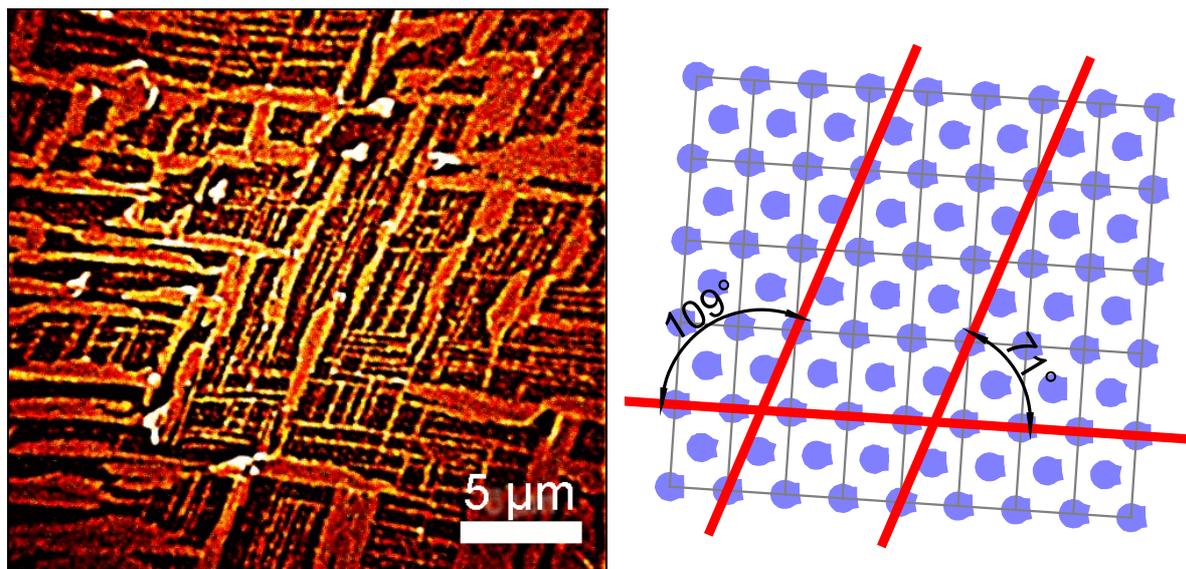
Im Gegensatz zu katalytischen Reaktionen, bei denen verschiedene Adsorbate unter Einfluß der Substratoberfläche miteinander chemisch reagieren, findet bei dieser Oberflächenreaktion eine Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Sauerstoff aus der Gasphase statt. Graphitische und karbidische Ablagerungen an Molybdän-Oberflächen entstehen durch Segregation von Kohlenstoff aus dem Volumen bei Temperaturen oberhalb 1200 K. Durch Zugabe von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur oxidiert der Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid und desorbiert von der Oberfläche. Zum besseren Verständnis dieses Vorgangs wurde der Prozeß im Mikroskop untersucht.



**Abbildung 53:** LEED-Aufnahme einer sauberen (links) und einer karbonisierten Molybdän (110) Oberfläche (rechts), bei einer LEED-Energie von 95 eV bzw. 65 eV.

Eine einkristalline (110) Molybdänprobe wurde dazu über mehrere Stunden im UHV auf Weißglut geheizt, bis im LEED Bild (Abb. 53) die Beugungsreflexe der Kohlenstoff-Überstruktur deutlich zu erkennen waren. Anschließend wurde diese Probe im UHV in das Mikroskop transferiert. Mittels Photoemission konnten auf diesen Oberflächen nur sehr geringe Kontraste beobachtet werden, da die Austrittsarbeiten von Kohlenstoff (ca. 5 eV [ROB74]) und Mo(110) (4,95 eV [BER74]) sehr dicht beieinander liegen und von der verwendeten HBO350-Lampe nur wenig überschritten werden, so daß die Quantenausbeute gering ist. Durch thermische Emission konnten die Strukturen der Kohlenstoffablagerungen jedoch sichtbar gemacht werden. Abb. 54 zeigt eine solche Aufnahme, bei der eine Inselbildung der karbidischen Segregation zu erkennen ist.

Aufgrund des Smoluchowski-Effekts (Kap. 3.2) erscheinen die Kanten der Inseln heller. Dies zeigt deutlich, daß diese Inseln auf der Oberfläche erhaben aufliegen und Stufen zur Unterlage aufweisen. Die Inseln richten sich nur an der kubischen Kristallstruktur des Substrats mit Winkeln von etwa  $71^\circ$  und  $109^\circ$  aus (Abb. 55). Eine Korrelation zu der Stufenstruktur des Mo-Kristalls, der eine Terrassenbreite von einigen  $10\ \mu\text{m}$  und mehrere Spiralversetzungen sowie die charakteristischen geschwungenen Stufenlinien aufweist (vgl.



**Abbildung 54:** Thermische Emission der kohlenstoffbedeckten Molybdän-Oberfläche bei etwa 1800 K. **Abbildung 55:** Ausrichtung der Kohlenstoff-Überstruktur auf Mo(110) wie in Abb. 54.

Abb. 21b), besteht offensichtlich nicht und die Inseln wachsen über Stufenkanten hinweg in einem charakteristischen Rautenmuster auf.

Für die Beobachtung der Oberflächenreaktion wurde die Probe auf 1100 K geheizt und ein Sauerstoffdruck von  $10^{-7}$  mbar eingestellt. Bei dieser Temperatur reicht die thermische Emission nicht für einen Bildkontrast aus. Die Photoemission der Probenoberfläche ist aufgrund der hohen Austrittsarbeit ebenfalls gering. Die Belichtungszeit der Kamera wurde so eingestellt, daß diese Grundemission gerade die Rauschschwelle des Aufnahmesystems überstieg. Die Bilder zeigen daher eine homogene Fläche mit niedrigen Grauwerten. Bereits nach wenigen Sekunden der Sauerstoffexposition konnten jedoch einzelne helle Punkte im Bild wahrgenommen werden, die im weiteren Verlauf an Zahl und Intensität zunahmten. Abbildung 56 zeigt diese zeitliche Entwicklung. Der große schwarze Fleck links der Bildmitte beruht auf einem Fehler der MCP-Verstärker und ist nicht mit der Probenoberfläche korreliert.

Anhand der in Abb. 54 und 55 ermittelten Struktur der Inseln ist klar ersichtlich, daß die Oxidation punktuell in Form von sogenannten Ätzlochkeimen an den Stufenkanten beginnt und nur dort stattfindet. Es bilden sich offensichtlich einzelne Reaktionsherde, deren Anzahl mit der Zeit deutlich zunimmt. Die beobachtete Reaktion ist von der Form

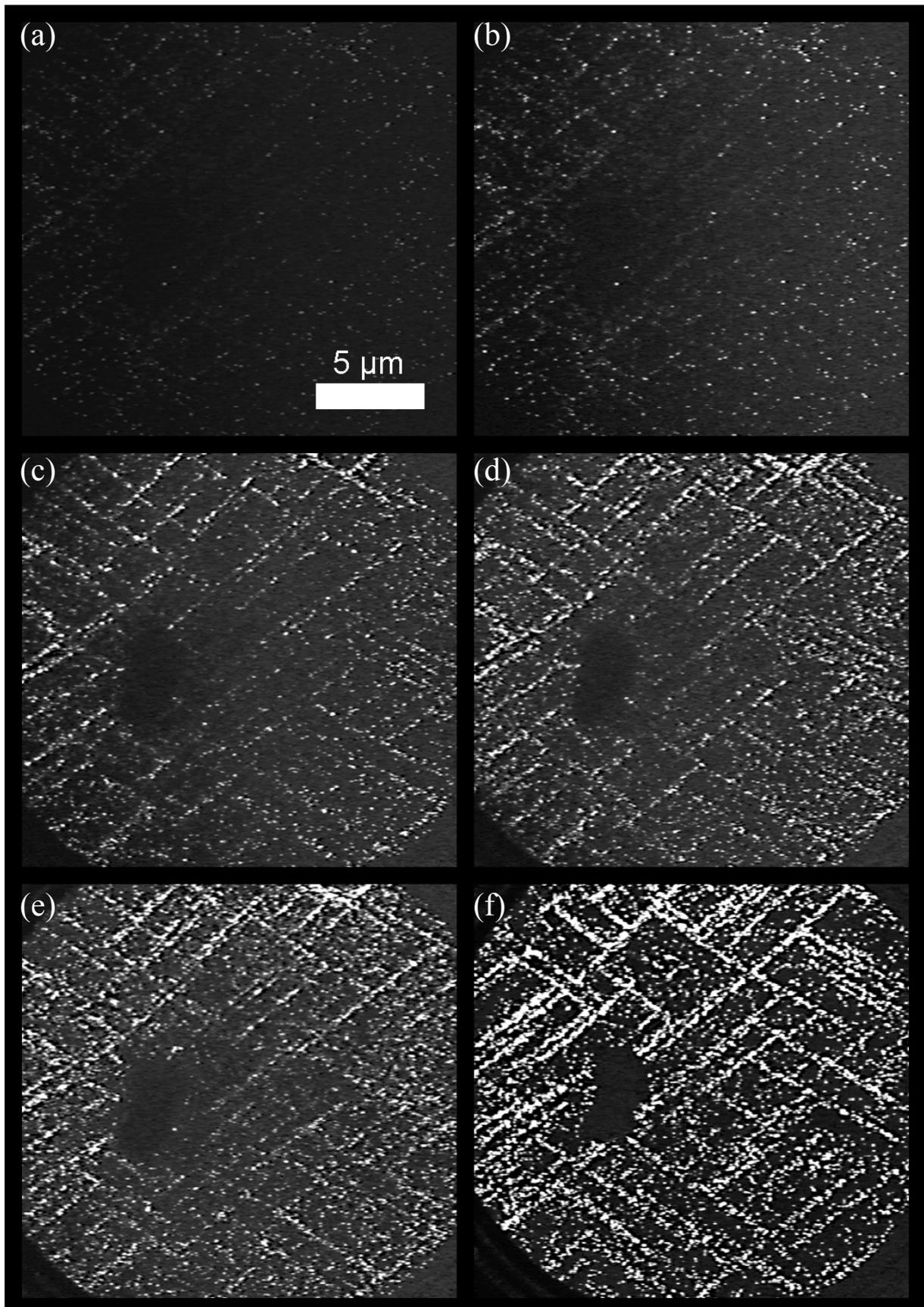


wobei der adsorbierte Sauerstoff seinerseits aus der Reaktion



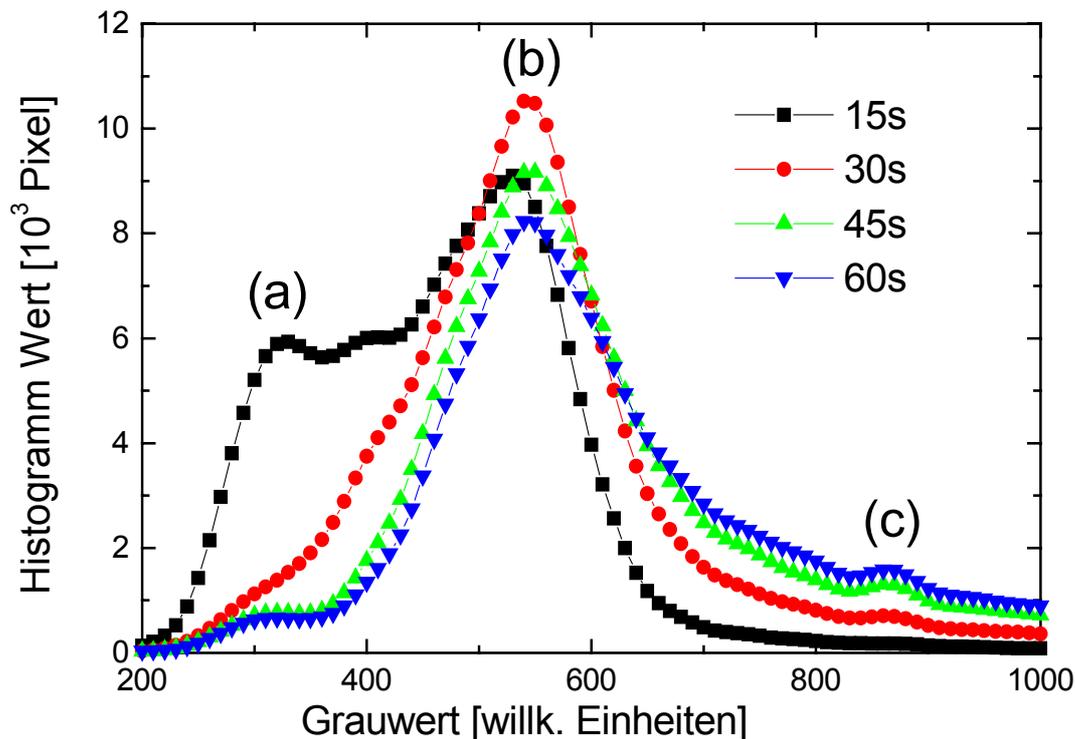
resultiert.

Um zu untersuchen, ob die Emission von dem Reaktionsprodukt CO oder der reinen Mo-Oberfläche herrührt, wurden die Bilder einer weiteren Analyse unterzogen. Die Grauwertverteilung (Histogramm) zeigt einen sehr starken Anstieg eines Peaks bei mittleren Grauwerten.



**Abbildung 56:** Bildung von Ätzlochkeimen in einer Kohlenstoffschicht auf Mo(110) bei 1100 K und  $10^7$  mbar  $O_2$  mit zunehmender Zeit. Bild (a) zeigt das Anfangsstadium nach 5 s, (b)-(e) die Stufen bei 15 s – 60 s in Schritten zu 15 s, (f) ein annähernd statisches Stadium, das nach etwa 100 s erreicht wurde.

Das Histogramm in Abb. 57 zeigt hauptsächlich drei verschiedene Grauwerte. Zu Anfang (15 s) ist ein ausgeprägter Peak (a) bei dunklen Grauwerten zu erkennen, der zeitlich schnell abnimmt und einen annähernd konstanten Wert annimmt. Er stellt den Grauwert der reaktionsfreien Fläche dar. Seine Existenz und das schnelle Verschwinden ist ein Hinweis auf einen Sauerstoff precursor-Zustand auf den Kohlenstoff-Flächen, welcher deren Photoelektronen-Yield erhöht. Die Lage (Helligkeit) des Hauptpeaks (b), der den kohlenstoffbedeckten Flächen während der Oxidationsreaktion zugeordnet wird, ändert sich im zeitlichen Verlauf nicht wesentlich. Die Signale der Ätzlochkeime (b) liegen bei Grauwerten ab etwa 380. Zu einem späteren Zeitpunkt (30 s) bildet sich jedoch ein weiterer Peak (c) bei großer Helligkeit aus, der mit der Zeit anwächst. Dieses Signal entsteht in großen kohlenstofffreien Bereichen. Es handelt sich dabei vermutlich um die Emission aus der, durch einsetzende Oxidation der Molybdän-Oberfläche entstehenden, Oxidschicht.

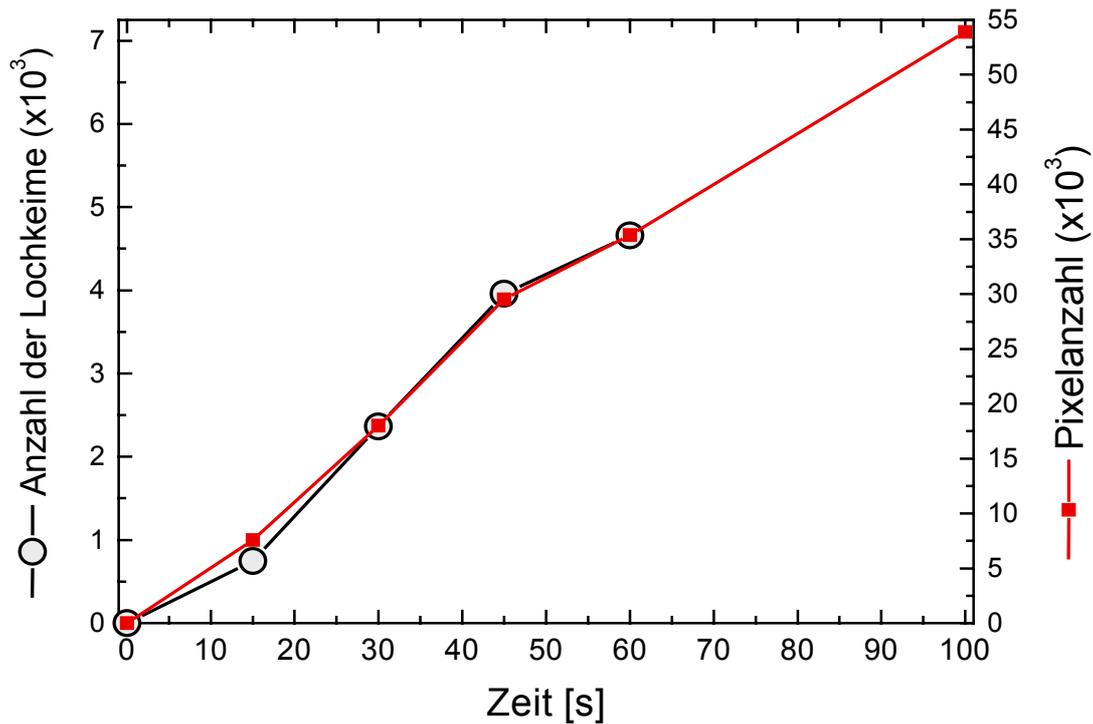


**Abbildung 57:** Zeitliche Entwicklung der Grauwert-Histogramme bei der Bildung von Ätzlochkeimen in der Kohlenstoffschicht auf Mo(110).

Für eine weitere Analyse wurden die Bilder binarisiert um eine Vermessung der hellen Reaktionsflächen zu ermöglichen. Die Analyse beinhaltet zum einen die Auszählung der absoluten Anzahl heller Pixel im Bild, die die Gesamtfläche der Reaktionsherde repräsentieren. Als Binarisierungsschwelle wurde ein Grauwert von 380 (Abbildung 57) angenommen.

Zum zweiten wurden die einzelnen Reaktionsherde separiert und gezählt. Die Ergebnisse der Flächen- und Reaktionsherd-Analysen sind in Abb. 58 dargestellt und ergeben eine hohe Korrelation. Aus diesen Werten ergibt sich eine nahezu konstante Größe der einzelnen Reaktionsherde von 8,29 Pixel, die etwa 0,03  $\mu\text{m}^2$  (d.h. einem Kreis von  $\sim 200$  nm Durchmesser) auf der Probenoberfläche entsprechen. Die Standardabweichung beträgt  $\sigma = 1,2$  Pixel, die vor allem durch die schwierige Auswertung des Bildes bei 15 s gegeben ist, bei dem die Binarisierungsgrenze nicht genau ermittelt werden kann. Bei den späteren Bildern ergibt sich eine wesentlich bessere Korrelation mit einem Mittelwert von 7,55 Pixel und einer Standardabweichung von  $\sigma = 0,087$  Pixel. Die konstante Größe der einzelnen Reaktionsherde

zeigt, daß es sich um einzelne, abgeschlossene Reaktionen handelt und nicht um Reaktionsfronten, die sich in der Größe ausbreiten würden. Dies läßt den Schluß zu, daß das Reaktionsprodukt CO für die Elektronenemission zuständig ist und die Expansion des CO im Reaktionsherd eine weitere Reaktion an dieser Stelle verhindert. Die stark zunehmende Zahl an Reaktionsherden kann durch die Aufrauung der Inselränder erklärt werden, die mit zunehmender Ätzdauer dem Sauerstoff mehr Angriffsfläche an den Inselkanten bieten (vgl. Abbildung 54).



**Abbildung 58:** Entwicklung der Anzahl der Lochkeime (Kreise) mit der Zeit. Die Vermessung der Reaktionsfläche (Anzahl heller Pixel - Quadrate) korreliert sehr gut mit der Anzahl der Reaktionsherde (Kreise). Daraus ergibt sich eine konstante Größe der Reaktionsherde von etwa 200 nm Durchmesser. Bei  $t=100$  s war eine Trennung und Zählung der einzelnen Reaktionsherde nicht möglich. Das Auswertefenster hat eine Größe von  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .

## 6. Physisorptionsexperimente

Die reine Physisorption, bei der die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat nur auf geringen Van-der-Waals-Kräften beruht, erfreut sich seit Jahren regen wissenschaftlichen Interesses, da Festkörper- und Flüssigkeitseigenschaften in einem zweidimensionalen Raum beobachtet werden können. Um diese geringe Wechselwirkung zu erhalten, sind jedoch inerte Adsorbate und Substrate nötig. Als Substrate eignen sich besonders Edelmetalle wie Platin, oder aber Materialien mit einem Schichtaufbau wie Graphit. Die hexagonalen Schichten des Graphits besitzen einen Abstand von 3,345 Å und sind selber nur durch die schwache van-der-Waals-Wechselwirkung gebunden, so daß die elektronische Zustandsdichte mehr dem 2-dimensionalen als einem 3-dimensionalen Modell zuzuordnen ist.

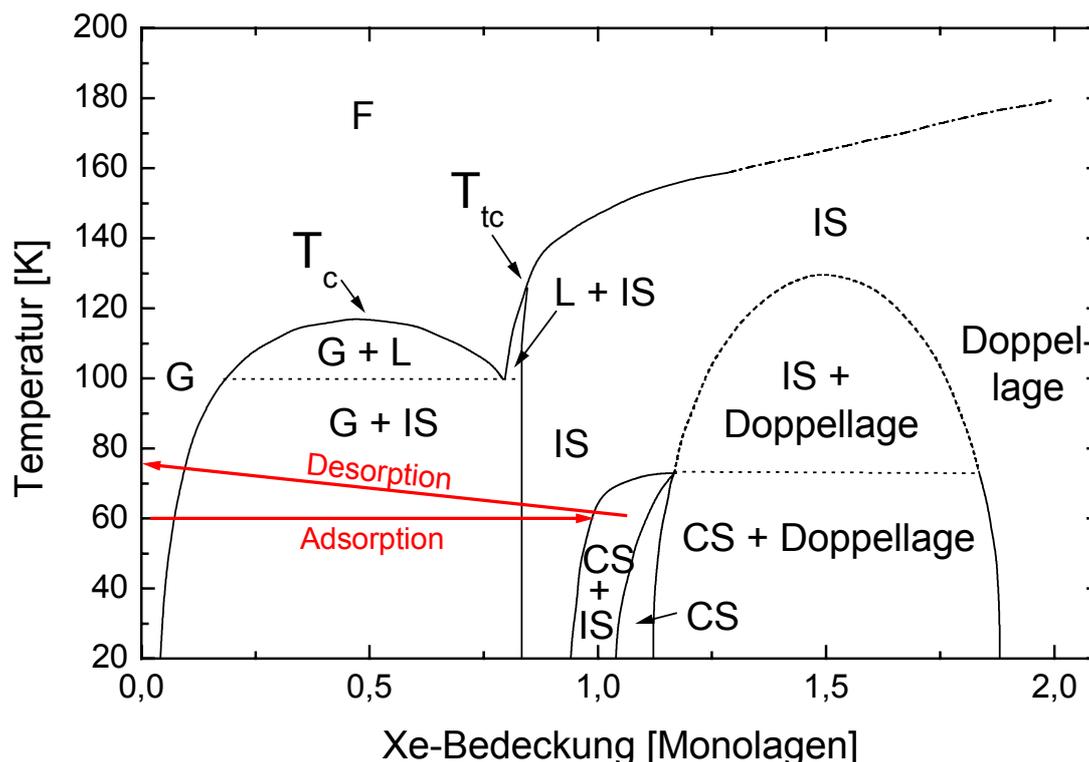
Bei den Adsorbaten zeigen die von Lord Ravleigh [RAV95] entdeckten und von Travers [TRA28] klassifizierten Edelgase reine Physisorbat-Eigenschaften. Daneben zeigen auch Moleküle ohne polares Moment, wie z.B. N<sub>2</sub>, auf vielen Oberflächen eine reine van-der-Waals-Wechselwirkung. In Mischsystemen mit Edelgasen oder CO konnte bei einer CO:N<sub>2</sub> Mischung gezeigt werden, daß sich bei tiefen Temperaturen eine 2D-Dipolglasphase ausbildet [YOU86, WIE93, MAR96], die sich gut mit einem 2D-Random-Field Ising-Modell beschreiben läßt. Auch bei anderen Mischsystemen wie Ar:N<sub>2</sub> [WIE97, HAM96] und CO:N<sub>2</sub> [PER95] sind derartige 2D-Orientierungsglasphasen bekannt.

Das Physisorptionsverhalten reiner Edelgase, besonders Argon, Krypton und Xenon, wurde nach der Pionierarbeit über Dampfdruck-Isothermen von Thomy et al. [THO70] in den siebziger Jahren intensiv erforscht. Zusammenfassungen finden sich in [KLE77] und [BRU97], die auf ein ähnliches Verhalten der einzelnen Edelgase hinweist. Das unterschiedliche Verhalten gerade bei Xenon und Krypton wurde erst Anfang der achtziger Jahre mittels hochauflösendem LEED und THEED [SCH81a] gezeigt und in [HEI83] und [VEN76, VEN84] bestätigt. Auch die Physisorption von Krypton wurde nochmals eingehend untersucht [BIR82, BIR86] und die Ergebnisse in einem umfassenden Review von Specht et al. [SPE87] zusammengetragen.

Während die anderen Edelgase auf Graphit bei tiefen Temperaturen eine kommensurable ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Struktur mit einer Gitterkonstante von 4,26 Å ausbilden, die sich bei höheren Bedeckungen zu einer inkommensurablen hcp-Struktur (Argon: 3,75 Å, Krypton: 3,98 Å Nachbarabstand) verdichtet, konnten Venables et al. [SCH81a, VEN84] zeigen, daß bei Xenon eine geringe Abweichung zu der kommensurablen Struktur besteht und die erste Xe-Lage nur inkommensurabel aufwächst. Demnach bildet sich bei der Adsorption zuerst eine inkommensurable Phase (incommensurate solid **IS**) aus, die gegenüber der ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Struktur um etwa 6% expandiert ist. Mit zunehmender Bedeckung wird diese Phase auf den Xenon-hcp-Festkörperwert von  $a = 4,33$  Å [BER58] komprimiert und es bildet sich kurz vor Erreichen der vollständigen Monolage ein Koexistenzbereich mit der kommensurablen Phase (commensurate solid **CS**) aus, die erst oberhalb einer Monolage als reine Phase vorliegt.

Die Phasenübergänge und das Phasendiagramm (Abb. 59) [HON89] der Xenon-Physisorbatlage auf der Basalebene von Graphit wurden ebenfalls eingehend untersucht. Die Temperaturskalierung in Abb. 59 wurde korrigiert, da sie in der Veröffentlichung von Hong et al. [HON89] inkonsistent war. Neben Wärmekapazitätsmessungen [LIT80, JIN89] kam auch Röntgenstreuung [HAM80, HEI83, DIM85, NAG85, FAI86, HAM89] zum Einsatz, um den Schmelzübergang bzw. Einfrierübergang zu beschreiben.

Die elektronische Struktur von Edelgasadsorbaten wurde mit Photoemission und Spektroskopie (UPS/XPS) [WAC75, WAN84, WAN84a, JAC82, HOR78, HOR79, SCH86a, WID89, WID01] eingehend untersucht, wobei die exakten Bindungsenergien und die Valenzband-Dispersion immer noch Forschungsgegenstand sind [GRÜ99]. Erste mikroskopische Aufnahmen von Xenon-Schichten auf einem Pt(111) Substrat wurden von Horch et al. [HOR95] mit einem STM durchgeführt und zeigen eine bevorzugte Anlagerung der Xe-Atome auf den Stufenkanten des Substrats und ein ausgeprägtes Inselwachstum auf den Terrassenflächen. Neuere STM-Untersuchungen stammen von Eigler et al. [EIG91] und Grimm et al. [GRI99, GRI00].



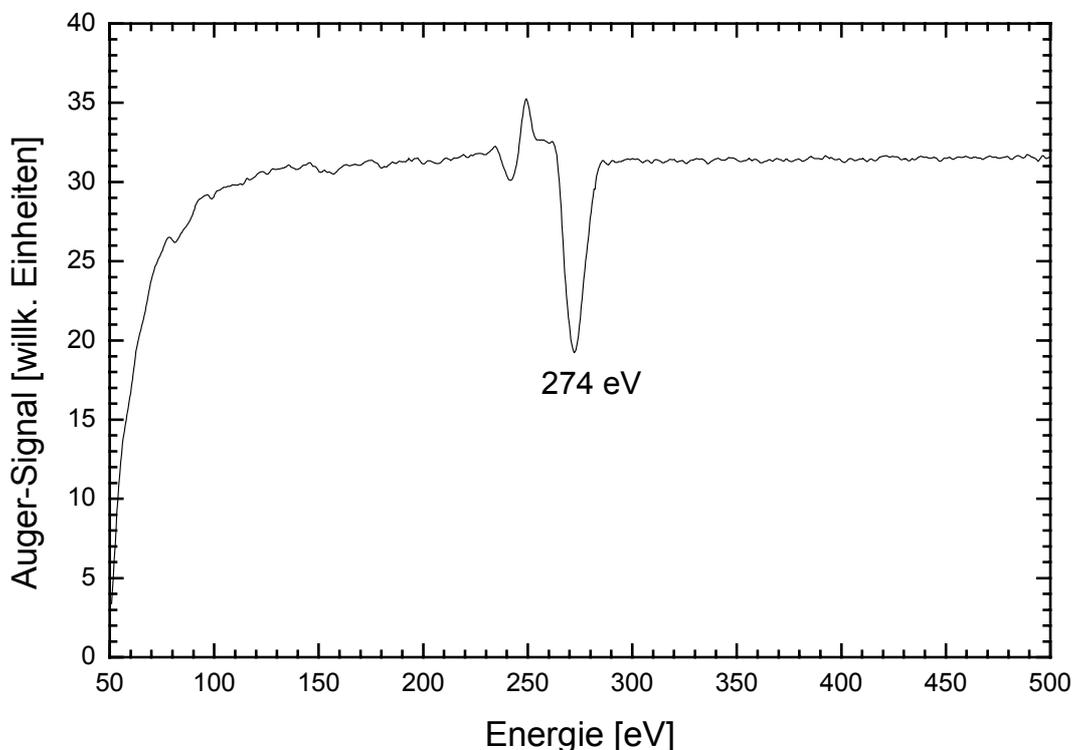
**Abbildung 59:** Phasendiagramm des Xenons auf Graphit (0001) nach Hong et al. [HON89]. Die verschiedenen Phasen sind abgekürzt durch: L – flüssig; G – Gas; CS – kommensurabel fest; IS – inkommensurabel fest.

Die UPS-Untersuchungen von Schönhense et al. [SCH85, SCH86, SCH86a, SCH87] zeigen, daß mit Hilfe der resonanten Anregung die einzelnen Phasen spektroskopisch voneinander getrennt werden können. Bei der Physisorption von Xe-Lagen reicht dazu eine Photonenenergie von 10,2 eV, die unter Laborbedingungen mit einer Wasserstoff Ly- $\alpha$ -Lampe erzeugt werden kann. Bei anderen Edelgas-Adsorbaten wie Krypton ist eine höhere Photonenenergie nötig. Die dazu erforderlichen offenen Edelgas-Resonanzlampen würden jedoch zu einem Mischgas in der Probenkammer führen und die Adsorptionsmessungen verfälschen. Wasserstoff bindet bei den Experimentbedingungen auf dem Graphit-Substrat jedoch nur an Kanten und sättigt dort die offenen Bindungen der Graphit-Lagen ab, wie Ch. Ziethen [ZIE99] zeigen konnte. Eine Wechselwirkung des Lampengases mit dem Xenon-Adsorbat, die zu einer Mischbedeckung führen würde, ist daher unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten.

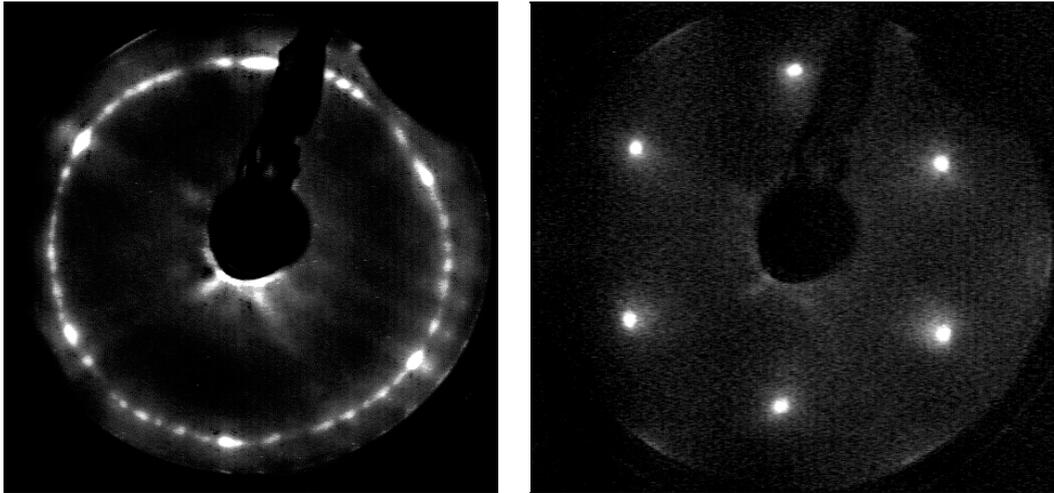
## 6.1 Präparation des Substrats

Bei den verwendeten Graphitkristallen handelt es sich zum einen um natürlich gewachsenes Graphit, das in Kalzidgestein eingelagert war und in warmer Salzsäure herausgelöst wurde, zum anderen um Graphitkristalle, die als Ausscheidungen bei der Stahlherstellung (Peine, Salzgitter) entstehen und als *KISH*-Kristalle bezeichnet werden. Die Kristalle wurden über mehr als 8 Stunden bei 1000 °C unter Hochvakuumbedingungen getrocknet und anschließend mit Leitsilber auf einen Probenträger geklebt. Nach einer gründlichen Trocknung und Entgasung im UHV wurde die oberste Deckschicht der Graphitkristalle mit einem Klebestreifen entfernt (Exfoliation). Durch den lamellenförmigen Aufbau von Graphit können so wenige Atomlagen entfernt werden und es bleibt eine saubere Oberfläche zurück [MUS82].

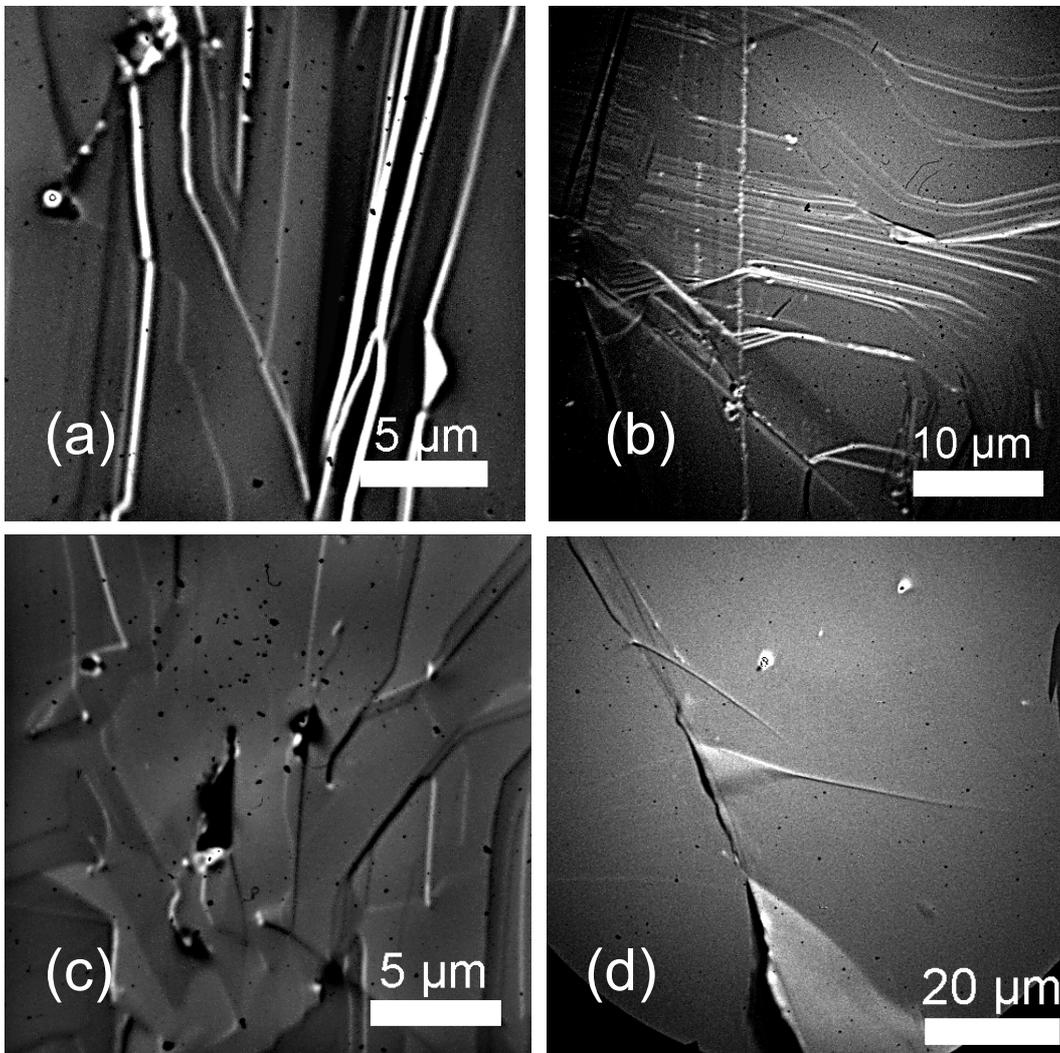
Die Oberflächenqualität wurde daraufhin mittels AES untersucht. Einige Proben, vor allem solche, die aus der Stahlherstellung stammten, zeigten dabei starke Verunreinigungen mit Eisen. Es wurden jedoch nur solche Proben weiter verwendet, deren AES-Spektrum ein reines Kohlenstoffsignal zeigte (Abb. 60). Anschließend wurden die Proben im LEED untersucht. Die Aufnahmen der so präparierten Oberflächen zeigten, daß es sowohl einkristalline Bereiche in der Größenordnung der Halbwertsbreite des LEED-Elektronenstrahls (ca. 200 - 500 µm) gibt (Abb. 61 rechts) als auch Bereiche, die aus zueinander verschobenen und gedrehten Lamellen bestehen (Abb. 61 links). Die Proben wurden daraufhin unter Vakuumbedingungen ins Mikroskop transferiert.



**Abbildung 60:** Auger-Messung an einer exfoliierten Graphit-Probe. Außer dem Kohlenstoff-Signal bei 274 eV sind keine Verunreinigungen zu erkennen.



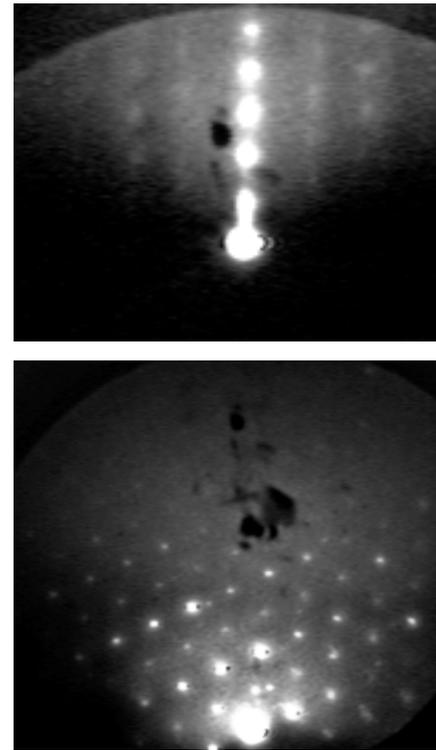
**Abbildung 61:** LEED-Aufnahmen zweier Graphit-Proben. Links eine Probe mit mehreren gegeneinander verdrehten Bereichen bei 98 eV-Anregungsenergie, rechts ein einkristalliner Bereich bei 124 eV.



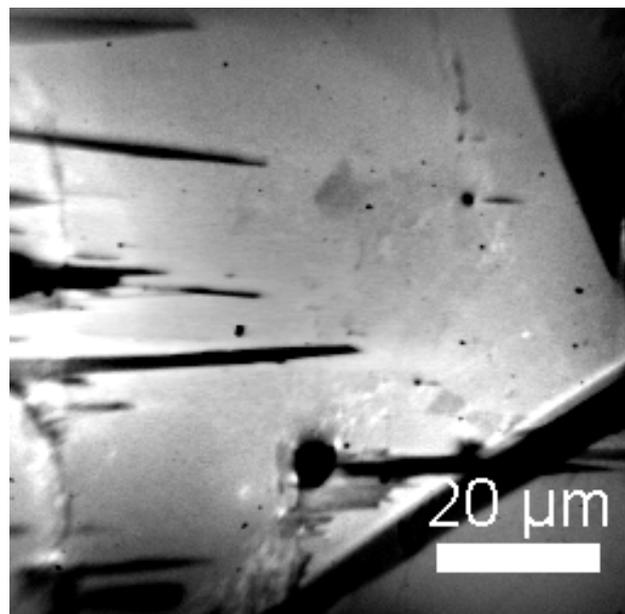
**Abbildung 62:** PEEM-Aufnahmen verschiedener Graphit-Proben. (a) Lamellenartige Aufwürfe bei der Überlappung verschiedener kristalliner Bereiche. (b) Stufen an einer Bruchkante. (c) Fremdkörpereinschlüsse und Verwachsungen; verschiedene kristalline Lagen liegen hier übereinander. (d) Großflächige Lagen, die sich z. T. voneinander abheben (Delamination).

Die PEEM-Aufnahmen (Abb. 62) weisen aufgrund der hohen Austrittsarbeit von etwa 5 eV [ROB74] der reinen Graphitoberfläche nur geringe Emission in der Schwellenemission auf. An Stufenkanten entsteht jedoch aufgrund des Smoluchowski-Effekts (siehe Kap. 3.2) und des Schrägbeleuchtungseffekts eine deutlich höhere Emission, die ein plastisches Bild der Oberflächen vermittelt. Die Gesteinsproben zeigten dabei häufig starke Bruchkanten, wie sie in Abb. 62b zu sehen sind. Die *KISH*-Proben aus der Stahlherstellung zeigten dagegen häufiger Aufwürfe (Abb. 62a), Verwachsungen und Fremdkörpereinschlüsse (Abb. 62c). An den Rändern größerer glatter Bereiche wurden außer Aufwürfen auch Ablösungen der einzelnen Graphit-Lamellen beobachtet, die wahrscheinlich durch die Exfoliation entstanden sind (Abb. 62d). Insgesamt zeigten die *KISH*-Proben aus der Stahlherstellung größere glatte Bereiche, so daß sie für die Adsorptionsuntersuchungen bevorzugt eingesetzt wurden.

Die ausgewählten Bereiche wurden jeweils in situ mit RHEED untersucht, um eine Kontrolle der kristallinen Ordnung zu erhalten. Abbildung 63 (oben) zeigt das RHEED-Bild eines solchen Bereichs. Die korrekte Position des Elektronenstrahls konnte durch die sekundäre Elektronenemission im Mikroskop geprüft werden. Abb. 64 zeigt ein solches Bild, auf dem deutlich auch Fremdkörpereinschlüsse zu erkennen sind. Die langen Schatten dieser Objekte zeigen, daß es sich nicht um Löcher, sondern um erhabene Einschlüsse handelt. Die an den Rändern dieser Bereiche häufig beobachteten Aufwürfe und Lamellenablösungen werden dabei von dem flach einfallenden RHEED-Elektronenstrahl durchstrahlt und erzeugen ein zusätzliches Beugungsbild. Abb. 63 (unten) zeigt die Beugung bei der Durchstrahlung einer solchen sich ablösenden, einkristallinen Lamelle, deren hexagonale Ordnung klar erkennbar ist.



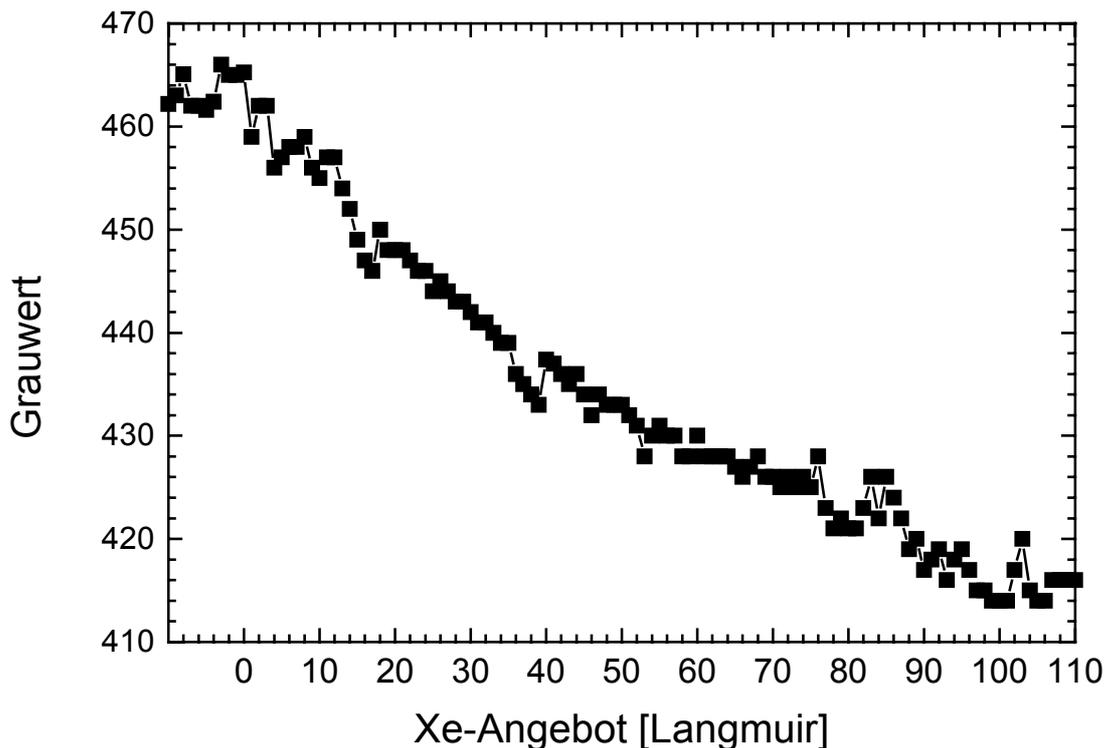
**Abbildung 63:** RHEED-Aufnahmen an einer Graphit-Probe. Oben ein einkristalliner Bereich bei streifendem Einfall. Unten die Durchstrahlung einer Lamelle, die sich von der Oberfläche abgehoben hat.



**Abbildung 64:** EEM-Aufnahme der Sekundärelektronenemission bei der Bestrahlung der Graphit-Oberfläche mit Elektronen aus der RHEED-Kanone. Strahleinfall der 60 keV-Elektronen von links nach rechts.

## 6.2 Physisorption von Xenon auf Graphit

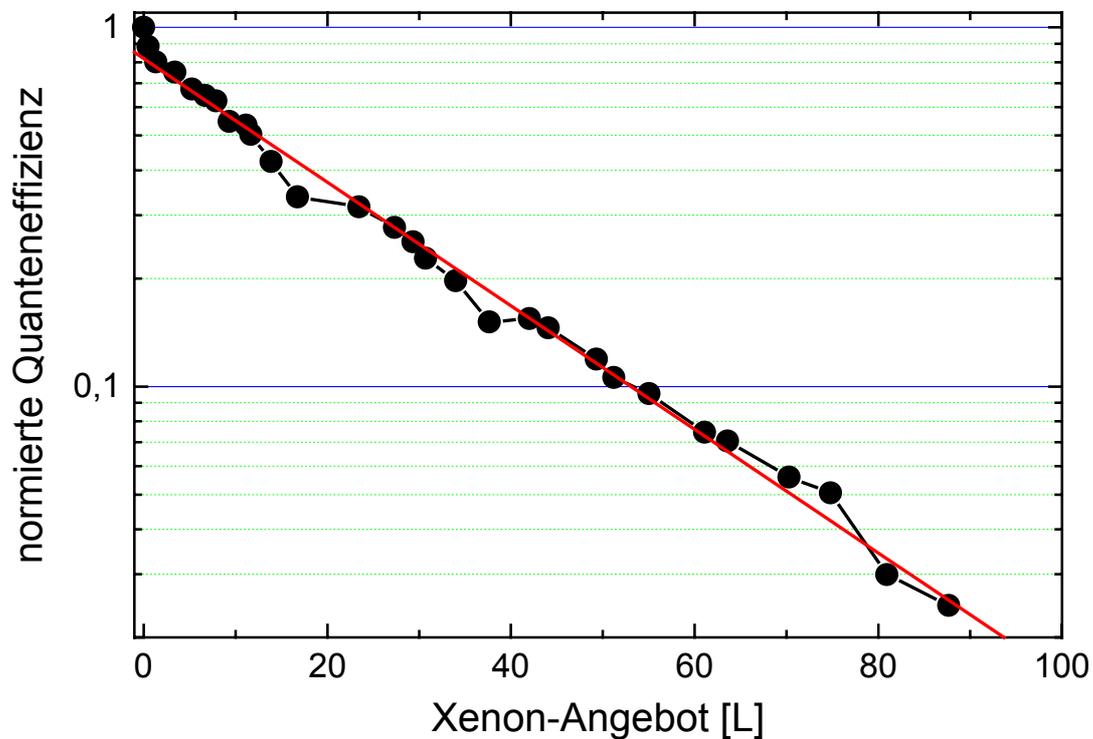
Bei diesen Adsorptionsexperimenten sollte das Aufwuchsverhalten der einzelnen Phasen mittels Mikroskopie sichtbar gemacht werden. Erste Experimente in der Schwellenemission zeigten jedoch einen starken Rückgang der Emission bei zunehmender Bedeckung des Substrats (Abb. 65), so daß sich die Schwellenphotoemission für das Studium der Xenon-Schichten als ungeeignet erwies.



**Abbildung 65:** Rückgang der Emission bei zunehmendem Xenon-Angebot in der Schwellenphotoemission bei  $T = 60$  K.

Von Ch. Ostertag [OST96] und anderen Autoren wurde beim Aufwachsen einer Monolage Xe ein Rückgang der Austrittsarbeit von  $\Delta\Phi = -0,6$  eV gemessen. Daher würde man zunächst eine Helligkeitszunahme erwarten. Mit den Austrittsarbeitsdaten der ersten Monolage aus [OST96] und den gemessenen Grauwerten wurde versucht, die Quanteneffizienz bei zunehmender Bedeckung zu bestimmen. Anhand des Lampenspektrums (Abbildung 14) wurde dazu für jeden Austrittsarbeitswert der entsprechende Photostrom nach Gleichung /11/ berechnet. Mit Hilfe der Austrittsarbeitsdaten aus [OST96] wurde dann in Abhängigkeit von der Bedeckung der zu erwartende Photostrom bestimmt und durch Korrelation mit den Grauwert-Daten aus Abbildung 65 die Quanteneffizienz berechnet. Die Reflektivität wurde als konstant angenommen. Der resultierende Verlauf der Quanteneffizienz ist in Abb. 66 aufgezeichnet. Auf der logarithmischen Skala ist der Rückgang der Quanteneffizienz für diesen Einfallswinkel von  $75^\circ$  bezüglich der Probennormalen annähernd linear und fällt über den untersuchten Bedeckungsbereich um fast zwei Größenordnungen ab.

Diese stark abnehmende Quanteneffizienz macht eine zeitaufgelöste Untersuchung im Mikroskop für hohe Bedeckungsänderungen nahezu unmöglich. Durch hohe Integrations-



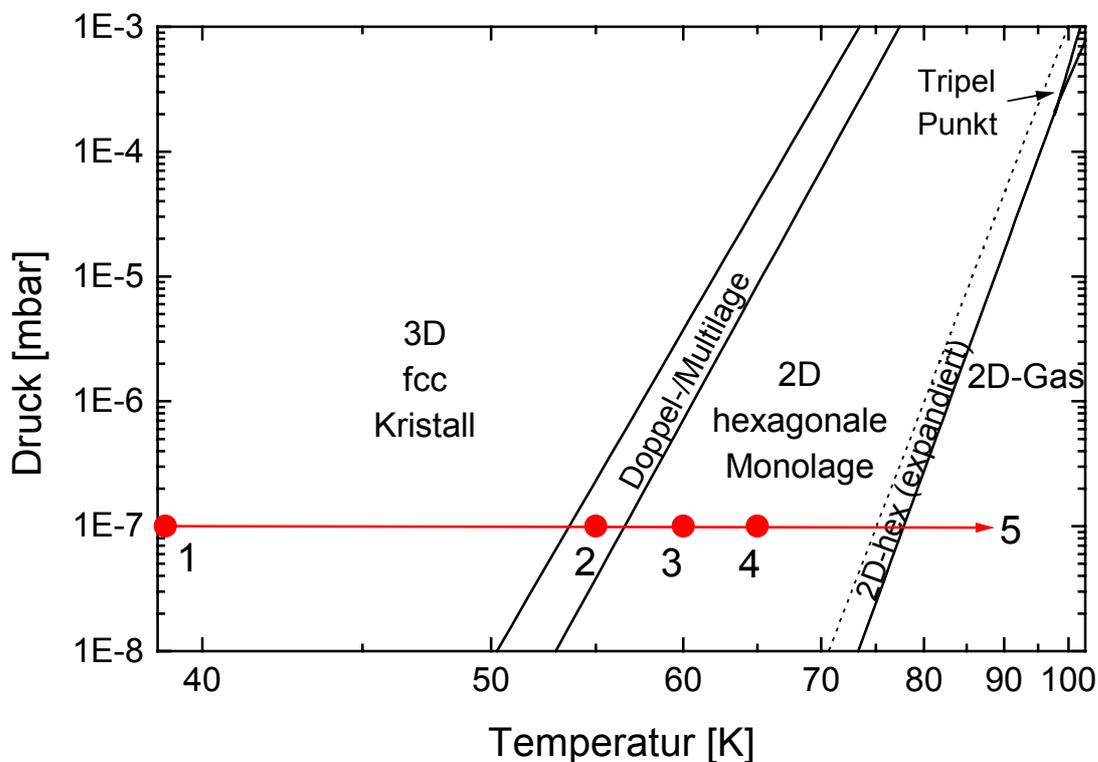
**Abbildung 66:** Aus den Grauwerten bestimmte Quanteneffizienz des Systems Xe auf Graphit in der Schwellenphotoemission bei  $75^\circ$  Lichteinfallswinkel und  $T = 60$  K Proben temperatur.

zeiten der Kamera könnten zwar noch Kontraste bei statischen Bedeckungen herausgearbeitet werden, dynamische Adsorptionsvorgänge lassen sich dabei aber nicht mehr auflösen.

Für die geplanten Messungen mußte daher ein anderer Emissionsmechanismus herangezogen werden. Eine hohe Emission bei niedrigen kinetischen Energien konnten Schönhense et al. [SCH85] in UPS-Experimenten mit resonanter Elektronenemission aus einer Xe-Schicht zeigen. Das Prinzip dieser resonanten Emissionsanregung wurde bereits in Kap. 3.3 diskutiert. Aufgrund der gemessenen Spektren, die auch eine Variation der Emission in den verschiedenen Xenon-Phasen zeigten, wurden die weiteren Experimente mit einer Wasserstoff Ly- $\alpha$ -Lampe ( $h\nu = 10,2$  eV) durchgeführt. Diese Photonenenergie liefert sowohl sehr hohe Intensität als auch eine relativ schmale Energieverteilung (s. Kap. 3.3) und eignet sich daher besonders gut für die Mikroskopie.

Anhand eines Temperatur-Druck-Phasendiagramms (Abb. 67) wurden verschiedene Punkte für die Experimente ausgewählt. In der  $\ln(p)$  gegen  $1/T$  Darstellung sind die Phasengrenzen Geraden. Ein Xenon-Hintergrunddruck von  $10^{-7}$  mbar erlaubt dabei einen problemlosen Betrieb des Mikroskops und eine Beobachtung der dynamischen Vorgänge in 1 L (Langmuir) Schritten. Meßpunkt 1 wurde um 40 K im Bereich des 3D-Kristallwachstums gewählt. Man erwartet hier ein schnelles, dreidimensionales fcc-Kristall-Wachstum ohne ausgeprägte Strukturen. Punkt 2 liegt im Bereich des Doppel- und Multilagenwachstums, die Punkte 3 und 4 stellen verschiedenen Bedeckungen innerhalb der ersten Monolage dar. Ein weiteres Experiment wurde bei konstantem Druck bei kontinuierlicher Variation der Temperatur durchgeführt und ist in Abb. 67 durch einen Pfeil gekennzeichnet.

In den Experimenten wurden die vorbereiteten Graphit-Substrate bei einem Basisdruck von  $< 10^{-9}$  mbar auf die jeweilige Temperatur abgekühlt. Mittels Schwellenphotoemission und RHEED wurden geeignete einkristalline Bereiche der Probe ausgesucht. Beim Einschalten



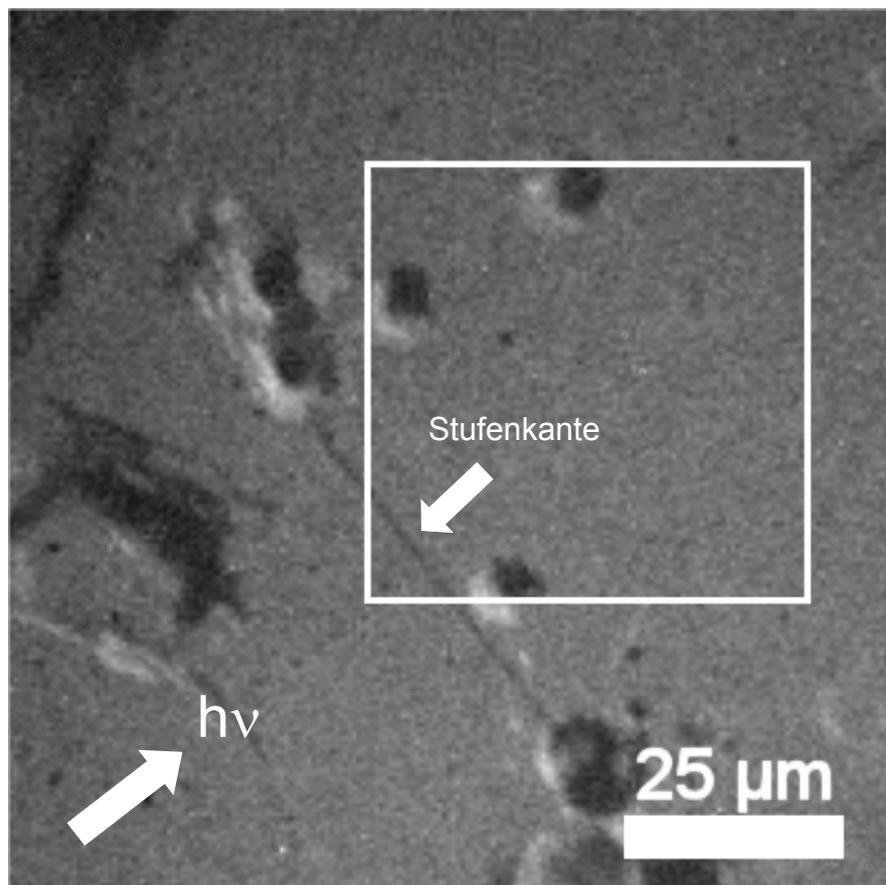
**Abbildung 67:** Darstellung der Phasengrenzen für die auftretenden Xe-Phasen (nach [HAM89, HEI83]). Die Punkte (1 – 4) stellen die bei den verschiedenen Experimenten eingestellten Werte dar. Die Linie (5) zeigt den Verlauf eines Desorptions-Experiments mit variabler Temperatur.

der offenen Wasserstoff-Gasentladungslampe stieg der Hintergrunddruck auf  $6 \times 10^{-9}$  mbar, eine Adsorption des Wasserstoffs auf der Probe konnte jedoch weder in der Photoemission noch in der Beugung nachgewiesen werden. Nach dem Abschalten der Quecksilberdampfampe ging die Emission der reinen Graphit-Oberfläche stark zurück und es konnten nur geringe Kontraste gemessen werden. Die chromatische Aberration des Mikroskops führte zusätzlich zu einer stark verringerten Auflösung dieser Bilder. In den Bildern ist daher die reine Graphit-Oberfläche und deren Beschaffenheit nur undeutlich zu erkennen, während die

Xe-Bedeckung aufgrund der resonanten Anregung mit hohen Kontrasten und einer guten Auflösung mit geringen chromatischen Fehlern (schmale Energieverteilung der Photoelektronen) zu erkennen ist.

Das Mikroskop wurde bei diesen Experimenten mit einer zeitlichen Auflösung von einem Bild pro 10 s betrieben, was bei dem eingestellten Gasdruck zu einem Bildabstand von 1 Langmuir führte.

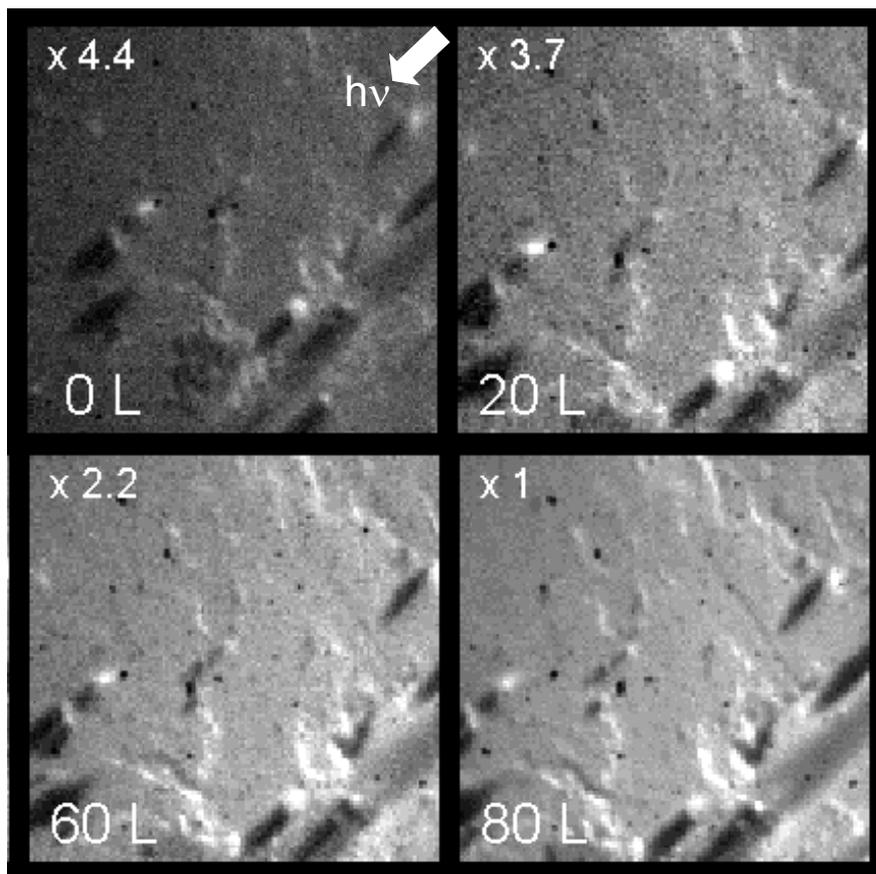
Abbildung 68 zeigt die saubere Graphit-Oberfläche eines KISH-Kristalls mit einigen Oberflächendefekten (Einschlüsse) und einer Stufenkante. Die Einschlüsse erscheinen im Bild dunkel. Nur der Rand der lichtzugewandten Seite (jeweils links unten) erscheint hell aufgrund der lokal erhöhten Photonendichte. Die Beleuchtung erfolgte von links unten mit der Hg-Xe-Hochdrucklampe.



**Abbildung 68:** Saubere Graphit-Oberfläche eines KISH-Kristalls in der Schwellenphotoemission. Der Bildbereich beträgt  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Für die Adsorptionsexperimente wurde der markierte Bereich mit homogener Oberfläche und verschiedenen, typischen Defekten (Stufenkante und Einlagerungen) im Radbereich ausgewählt.

Abbildung 69 zeigt eine Bildserie beim Aufwachsen der Xe-Schicht bei 39 K, d.h. im Bereich der **3D-Kristallisation**. Für die resonante Anregung der Xe-Bedeckung wurde nun die Ly- $\alpha$ -Lampe eingesetzt, die einen Lichteinfall von oben rechts hat. Aufgrund von thermischer Drift des Probenhalters beim Abkühlen ist in dieser Serie nicht die in Abb. 68 markierte Stelle zu sehen. Die Oberfläche weist jedoch ähnliche Defekte auf. Die Helligkeit der Bilder nahm während der Adsorption sehr stark zu, so daß zur Darstellung die oben in den Teilbildern angegebene Helligkeitsanpassung erfolgen mußte. Die Stufen-Struktur der einzelnen Graphit-

Lagen tritt bei zunehmender Bedeckung deutlich hervor. Die Xe-Schichten wachsen auf allen Flächen gleichmäßig auf und bilden keine sichtbaren Inseln. Da bei 39 K nahezu keine Mobilität der Xe-Atome mehr vorliegt, wächst die Schicht in Form von kleinen 3D-Kristalliten, vergleichbar mit Schnee. Die polykristalline Struktur liegt jedoch unterhalb der Auflösungsgrenze des Mikroskops (hier ca.  $1,4 \mu\text{m}$ ), so daß sich das scheinbar homogene Erscheinungsbild einer Schneeschicht ergibt. Der Oberflächenbereich zeigt mehrere erhabene Defekte, die durch den Schattenwurf deutlich sichtbar sind. Die Bildintensität (Grauwert) steigt linear mit der Bedeckung an, d.h. sie ist offenbar proportional zur Zahl der adsorbierten Xe-Atome.



**Abbildung 69:** Xenon-Adsorption auf Graphit bei  $T = 39 \text{ K}$ . Die Helligkeit der Bilder wurde zur Darstellung um den jeweils angegebenen Faktor verstärkt, das jeweilige Xenon-Angebot ist am unteren Bildrand angegeben. Der Bildbereich beträgt  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ .

Die nächste Serie (Abb. 70 linke Spalte) wurde bei einer Temperatur von  $55 \text{ K}$ , d.h. im Bereich des **Multilagenwachstums** (Frank-Van-der-Merwe-Wachstum) aufgenommen. Es wurde die in Abbildung 68 gezeigte Stelle auf dem Substrat gewählt. Die Vergrößerung des Mikroskops wurde erhöht, so daß nun der Bildausschnitt von  $50 \times 50 \mu\text{m}$  dargestellt ist. Es ist, wie bei  $39 \text{ K}$ , eine kontinuierliche Helligkeitszunahme zu erkennen. Auch hier wächst die Xe-Schicht unter Bildung kleiner Kristallite „schneeartig“ über die gesamte Fläche auf. Die 2D-Kristallite in der Nukleationsphase des Schichtwachstums sind offensichtlich kleiner als das Auflösungsvermögen des Mikroskops. Auch an der Stufenkante am unteren linken Rand der Bilder kann keine erhöhte Nukleation beobachtet werden. Zwischen  $40 \text{ L}$  und  $70 \text{ L}$  ist in den Originalbildern der Serie ein leichtes Streifenmuster zu erkennen, das auf eine Koexistenz der ersten Lage mit höheren Lagen zurückzuführen ist. Bei der Adsorptionsserie

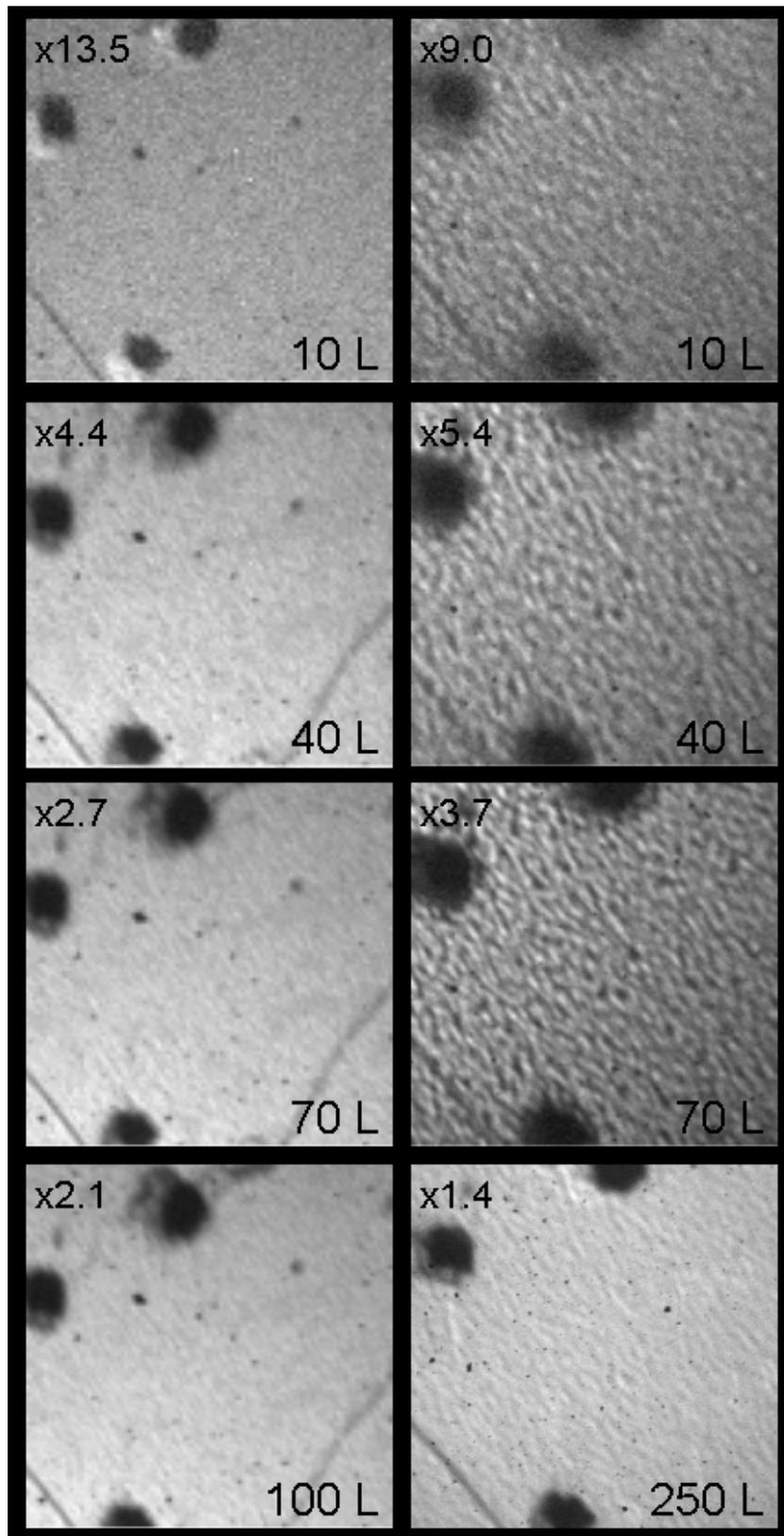
bei 39 K war der Helligkeitszuwachs dagegen vollständig homogen über den gesamten Bereich der Bedeckung. Dies zeigt, daß es sich um echtes Multilagenwachstum handelt, wie es auch in Experimenten mit Röntgenstreuung von [HON89a, NUT93] gezeigt wurde.

Die Adsorptionsserie in der rechten Spalte von Abbildung 70 wurde bei 60 K, d.h. im Bereich des *Monolagenwachstums*, aufgenommen. Bei dieser Temperatur und einem Xe-Partialdruck von  $10^{-7}$  mbar ist nur die erste 2D-Lage des Adsorbats thermodynamisch stabil. In der Anfangsphase der Adsorption nimmt die Helligkeit des Bildes homogen zu, ohne sichtbare Strukturen zu zeigen. Dies deutet auf die Bildung einer 2D-Gasphase hin. Bereits bei wenigen Langmuir bildet sich eine „körnige“ Struktur aus, die durch Nukleation der 2D-inkommensurablen Phase verursacht wird. Besonders deutlich tritt diese Inselbildung an der Stufenkante hervor, während sie weiter entfernt (rechts unten im Bild) geringer ausgeprägt ist. Ab einem Xenon-Angebot von 40 L ist die gesamte abgebildete Fläche mit Kristalliten der IS-Phase bedeckt. Die Kristallite weisen eine längliche Form mit einer Größe von einigen  $\mu\text{m}$  Länge und einer Breite von etwa 700 nm auf, die sich vorzugsweise parallel zur Stufenkante ausrichten. Die zweite Defektlinie im unteren rechten Teil des Bildes, die bei 55 K (linke Spalte) deutlich erkennbar ist, hat jedoch keinen Einfluß auf das Inselwachstum. Diese Defektlinie ist auf der sauberen Graphitoberfläche jedoch nicht sichtbar und erscheint auch bei 55 K weniger scharf als die Stufenkante. Daher handelt es sich bei dieser Linie nicht um eine Stufenkante des Substrats.

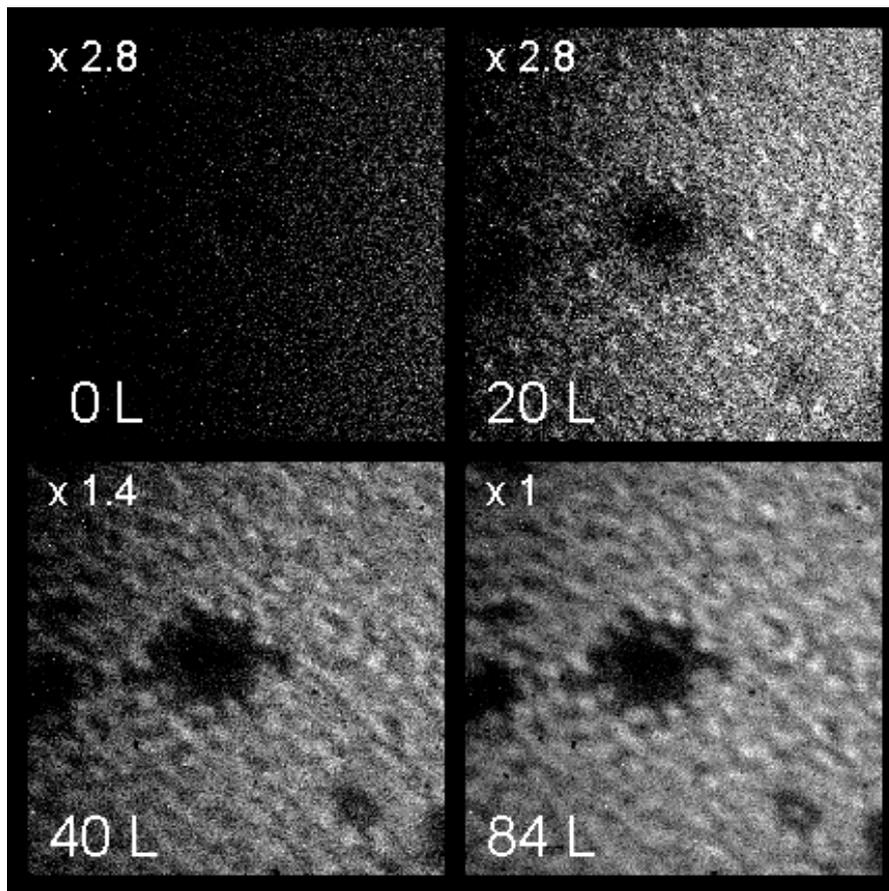
Zwischen 40 und 70 L nimmt die Helligkeit der Inseln weiter zu (vgl. Helligkeitsfaktor in der oberen linken Ecke), was auf eine Kompression der inkommensurablen Struktur der Inseln zurückzuführen ist, die ihre Ursache im komplexen Phasenverhalten des Xenons auf Graphit hat. Größe und Form der Inselstruktur bleiben aber über den gesamten Bedeckungsbereich erhalten. Bei etwa 250 L ist die Sättigungsbedeckung erreicht und die Monolage ist annähernd geschlossen. Die Bilder zeigen jedoch weiterhin eine wellenartige Struktur, die sich an der Stufenkante ausrichtet. Die kleinen dunklen Punkte auf diesem Bild sind Leuchtschirmdefekte, die aufgrund der hohen Helligkeit dieses Bildes besonders heraustreten.

Bei einer Temperatur von 65 K tritt bereits Desorption parallel zur Adsorption aus der 3D-Gasphase auf. Als Konsequenz kann sich die *erste Monolage nur teilweise ausbilden*. Dementsprechend zeigen auch die Bilder dieser Serie (Abb. 71) eine ausgeprägte Inselbildung, wobei die gesamte Helligkeit deutlich geringer ist als bei den tieferen Temperaturen. Die Vergrößerung des Mikroskops wurde für diese Serie weiter erhöht um die Struktur der Inseln besser auflösen zu können. Die Stufenkante ist nicht mehr direkt im Bild zu sehen, sie liegt wenige  $\mu\text{m}$  außerhalb des linken unteren Bildrandes. Bei dieser Temperatur ist die Mobilität der Xenon-Atome auf der Oberfläche höher, so daß die einzelnen Inseln eine unerschiedliche Form aufweisen. Eine Vorzugsrichtung läßt sich dabei nicht erkennen.

Bei der Analyse der Bildserien wurden die mittleren Grauwerte in jeweils gleichmäßig bedeckten Bereichen ohne Einschlüsse und Stufen der Bilder ermittelt. Der resultierende Helligkeitsverlauf mit zunehmendem Xenon-Angebot ist in Abbildung 72 im direkten Vergleich der Kurven der absoluten Grauwerte bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt. Bei 39 K ist die Entwicklung weitgehend linear, wie die Regressionsgerade zeigt. Dieses gleichmäßige Aufwachsen kann nur dadurch erklärt werden, daß sich keine unterschiedlichen Phasen oder Inseln ausbilden, sondern die polykristalline Xe-Schicht gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche adsorbiert. Beim Multilagenwachstum bei 55 K ist die Kurve leicht gekrümmt und weist bis zu etwa 42 L eine höhere Steigung auf als bei zunehmender Bedeckung. Da bei der resonanten Anregung unterschiedliche Helligkeitswerte für die erste

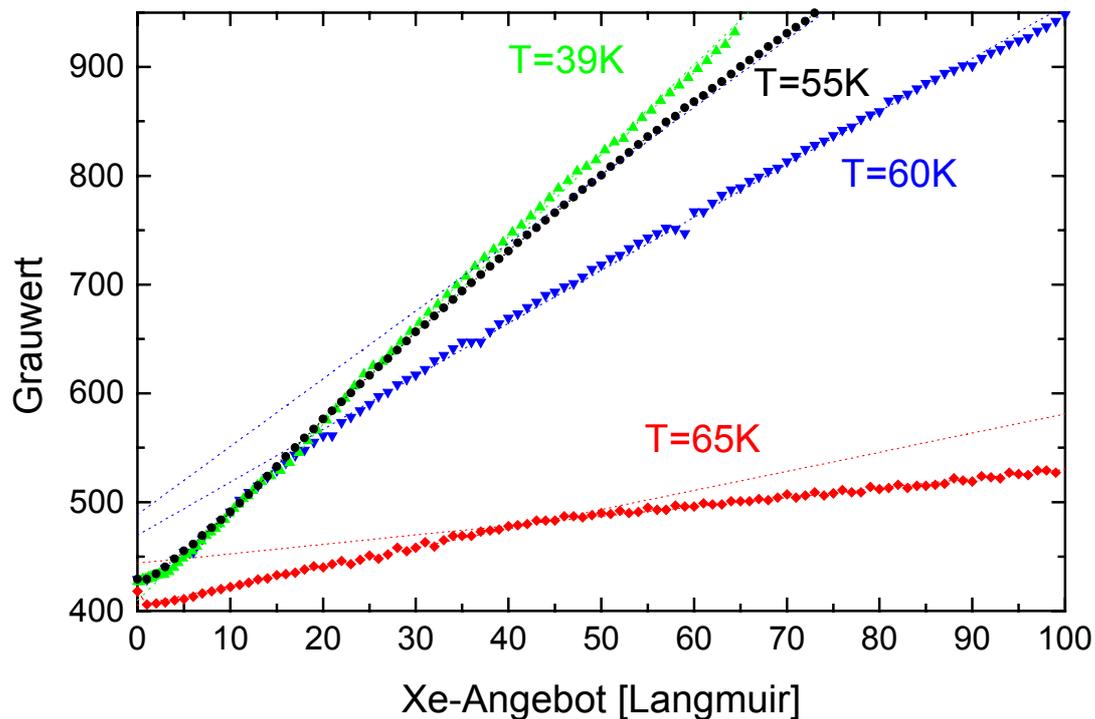


**Abbildung 70:** Xenon-Adsorption auf Graphit bei  $T = 55\text{ K}$  (linke Spalte) und  $T = 60\text{ K}$  (rechte Spalte). Kontrastfaktoren sind am oberen und das jeweilige Xenon-Angebot ist am unteren Bildrand angegeben. Der Bildbereich beträgt jeweils  $50 \times 50\ \mu\text{m}^2$ .



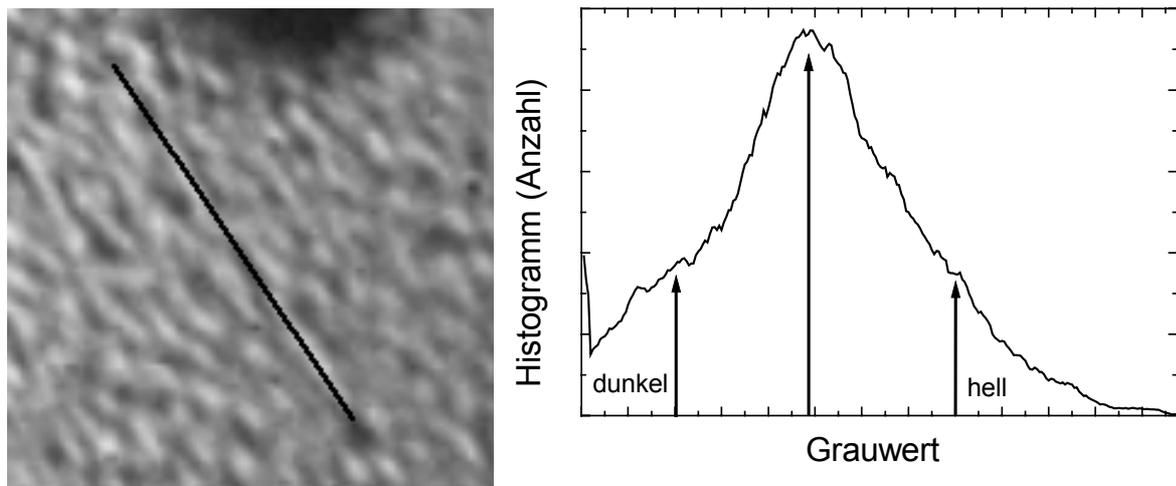
**Abbildung 71:** Xenon-Adsorption auf Graphit bei  $T = 65$  K. Kontrastfaktoren sind am oberen und das jeweilige Xenon-Angebot ist am unteren Bildrand angegeben. Der Bildbereich beträgt  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ .

und zweite Lage erwartet werden, deutet der steile Anstieg zu Anfang auf das Wachsen der ersten Lage hin. Das Aufwachsen der zweiten Lage beginnt jedoch schon bevor diese Lage endgültig geschlossen ist, so daß im Mittel ein kontinuierlicher Übergang entsteht. Bei einer Temperatur von 60 K wächst die Xe-Schicht nur in der ersten Lage auf, die sich sehr langsam schließt. Die PEEM-Aufnahmen zeigen ein ausgeprägtes Inselwachstum, die Grauwertentwicklung zeigt einen deutlichen Knick in der Steigung bei etwa 22 L. Bis zu diesem Xe-Angebot ist die Steigung identisch mit jenen der tieferen Temperaturen, das Aufwachsverhalten und insbesondere der Haftkoeffizient sind also ähnlich. Dieses Verhalten kann man der statistisch verteilten G+IS (Gas und inkommensurabel fest) Phase zuordnen, wobei die Gasphase die Oberfläche gleichmäßig bedeckt. Bei niedrigeren Temperaturen ist diese Phase quasi „eingefroren“, da die Beweglichkeit der Xe-Atome auf der Oberfläche aufgrund der geringeren thermischen Energie stark zurück geht. Bei 60 K verdichtet sich diese Phase ab etwa 22 L zu Inseln und die kompaktere IS-Struktur der vollen Lage wächst sichtbar langsamer. Dieses Verhalten ist bei einer Temperatur von 65 K noch stärker ausgeprägt, allerdings wächst die erste G+IS-Phase aufgrund des von eins verschiedenen Haftkoeffizienten wesentlich langsamer. Sie scheint erst bei ca. 45 L vollständig ausgebildet zu sein, was wieder durch eine starke Änderung der Steigung dokumentiert wird.

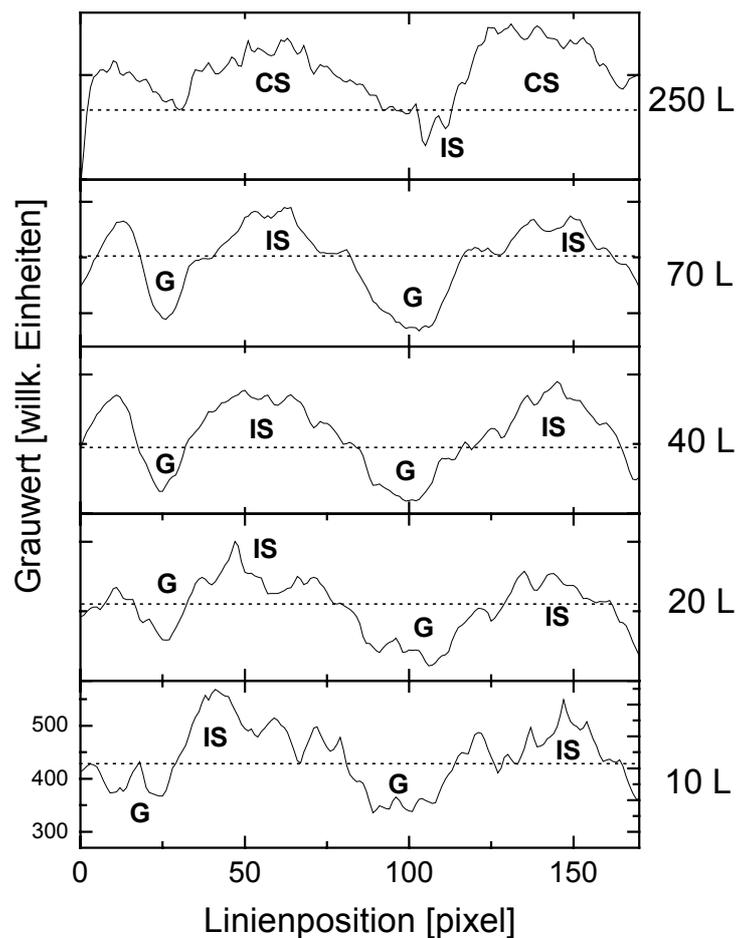


**Abbildung 72:** Integrale Grauwertentwicklung bei zunehmendem Xenon-Angebot im Vergleich für verschiedene Temperaturen. Die Anfangssteigung ist für 39 K, 55 K und 60 K identisch und charakteristisch für einen Haftkoeffizienten von 1. Die Endsteigungen der Kurven sind jeweils durch gepunktete Linien angedeutet. Der Grauwert skaliert für  $T = 39\text{ K}$  annähernd linear mit dem Bedeckungsgrad.

Um die verschiedenen Phasen bei 60 K aufgrund der Grauwerte zu trennen, wurde ein definierter Bereich, der in Abb. 73 dargestellt ist, einer Grauwertanalyse (Histogramm) unterzogen und ein Linescan durch diesen Bereich gezogen. Die Histogrammwerte (Abb. 73 rechts) zeigen ein zentrales Maximum mit deutlichen Schultern auf beiden Seiten. Die Beiträge verlaufen ineinander und können schlecht getrennt werden, so daß sich die Evolution der Histogramme nicht für eine genauere Analyse eignen. Die Entwicklung der Linescan-Intensitäten ist in Abbildung 74 für verschiedenen Bedeckungen dargestellt. Dabei zeigen sich typische Grauwerte, die auch im Bild deutlich wahrgenommen werden können. Im Bereich zwischen 10 L und 70 L treten langgestreckte, helle Inseln der IS-Phase aus einem mittleren Grauwert hervor. Zwischen den Inseln treten dunkle Regionen auf, die besonders im Bereich zwischen 40 L und 70 L sichtbar sind. Diese Regionen stellen die 2D-Gasphase mit niedriger Xe-Dichte und Emission dar. Bei höheren Gasangeboten verschwinden diese Gasphasen und der gesamte Bereich wird von der inkommensurablen Phase bedeckt. Bei der Sättigungsbedeckung ab 250 L bei 60 K zeigen die hellen Streifen der Struktur eine weitere Kompression der Xenon-Lage. Entsprechend dem Phasendiagramm (Abb. 59) liegt bei der geschlossenen Monolage, also einer Bedeckung nahe 1, eine IS-CS-Koexistenz vor. Die hellen Inseln werden bei zunehmender Bedeckung in die maximal mögliche Dichte der kommensurablen  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase komprimiert.



**Abbildung 73:** PEEM-Bild (links) einer Xenon-Bedeckung bei 80 L und 60 K. Der Bildbereich beträgt  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Die Histogramm-Werte (rechts) zeigen keine ausgeprägten Peaks bei den hellen und dunklen Werten. An der im linken Bild gekennzeichneten Linie wurde der Grauwertverlauf (linescan) ermittelt.



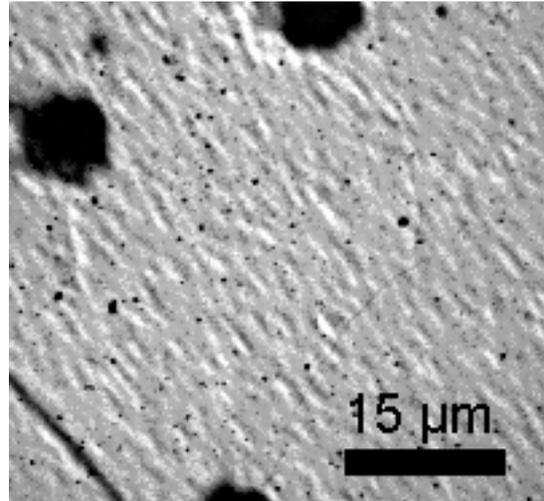
**Abbildung 74:** Linescan an der in Abb. 73 markierten Linie bei verschiedenen Bedeckungen und einer Temperatur von 60 K (vgl. Abb. 70 rechts).

Anhand des Phasendiagramms in Abbildung 59 läßt sich diese Kompression gut beschreiben. Der Adsorptionspfad ist im Phasendiagramm durch einen Pfeil gekennzeichnet. Anfänglich, bei sehr geringem Gasangebot, kann nur die Gasphase existieren. Bei einer Bedeckung von 0,08 Monolagen wird die Phasengrenze zur G+IS-Koexistenz überschritten und führt zur Bildung fester Inseln. Diese Grenze ist bei einem Angebot von 10 L (vgl. Abb. 70) bereits überschritten, so daß auch im untersten Linescan in Abb. 74 diese Phase zu erkennen ist. Die G+IS-Koexistenz bleibt bis zu einer Bedeckung von 0,8 ML erhalten, wobei der Anteil des 2D-inkommensurablen Festkörpers stetig zunimmt. Bei 0,8 ML durchläuft dann die Schicht eine Phasengrenze erster Ordnung zur reinen IS-Phase. Diese Grenze ist bei 70 L noch nicht ganz erreicht, wie die kleinen dunklen Bereiche in Abb. 70 zeigen. Bei Bedeckungen nahe 1 wird die nächste Phasengrenze zur IS-CS-Koexistenz durchlaufen. Diese Bedeckung ist bei 250 L erreicht. Auf dem PEEM-Bild sind die dunklen Bereiche vollständig verschwunden und die hellen Streifen der Struktur zeugen von der Kompression der Xenonschicht in die kommensurable  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase (CS). Bei höheren Xenon-Angeboten ändert sich diese Struktur nicht mehr, denn die Phasengrenze zur vollständigen CS-Monolage bei einer Bedeckung von 1,05 wird bei einer Temperatur von 60 K und einem Xenon-Partialdruck von  $10^{-7}$  mbar nicht erreicht. Auch Doppellagen können sich bei diesem Druck nicht ausbilden, wie auch aus der Lage der Druck-Temperatur-Phasengrenzen in Abb. 67 zu erkennen ist.

### 6.3 Desorptionsverhalten

Zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens wurde bei 60 K und wiederum einem Hintergrunddruck von  $10^{-7}$  mbar eine sehr hohe Xe-Bedeckung bei einem Angebot von annähernd 300 L aufgebracht. Entsprechend dem Phasendiagramm konnte damit die Monolage fast geschlossen werden, die leicht granulare Struktur der IS-CS-Koexistenz ist in Abb. 75 erkennbar. Hierbei zeigt sich auch deutlich, daß die Strukturen eine Vorzugsausrichtung an der Stufenkante haben, die links unten im Bild zu erkennen ist.

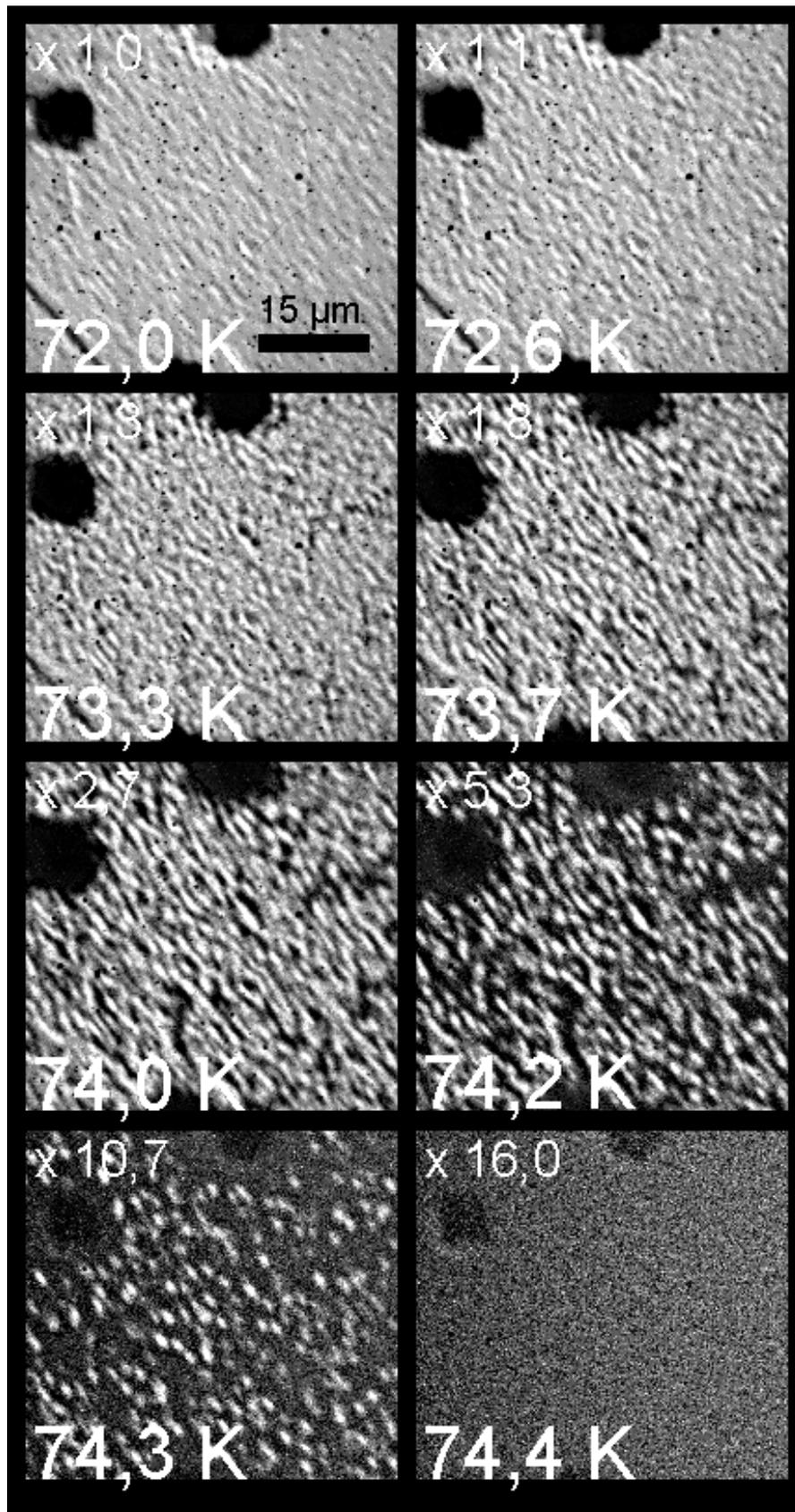
Bei dieser Bedeckung wurde die Proben-Temperatur kontinuierlich mit einer Rate von 0,01 K/s erhöht, so daß Bilder dieser Temperaturserien bei einem Temperaturabstand von 0,1 K aufgezeichnet werden konnten. Dabei zeigte sich, daß die Schichten bis zu einer Temperatur von 72 K keine Änderungen im Emissionsverhalten und der Struktur aufwiesen. Diese Temperatur entspricht bei dem gegebenen Druck von  $10^{-7}$  mbar etwa dem Phasenübergang zur expandierten G+IS-Phase (siehe Abb. 67). Bei weiterer Temperaturerhöhung desorbierte das Xenon sehr schnell, wobei sich wieder eine deutliche Inselstruktur zeigte. In Abbildung 76 ist eine Bildserie dieses Vorgangs dargestellt. Mit zunehmender Temperatur raut die Schicht stark auf und bricht bei etwa 74 K in einzelne Inseln auseinander, die bei weiterer Temperaturerhöhung



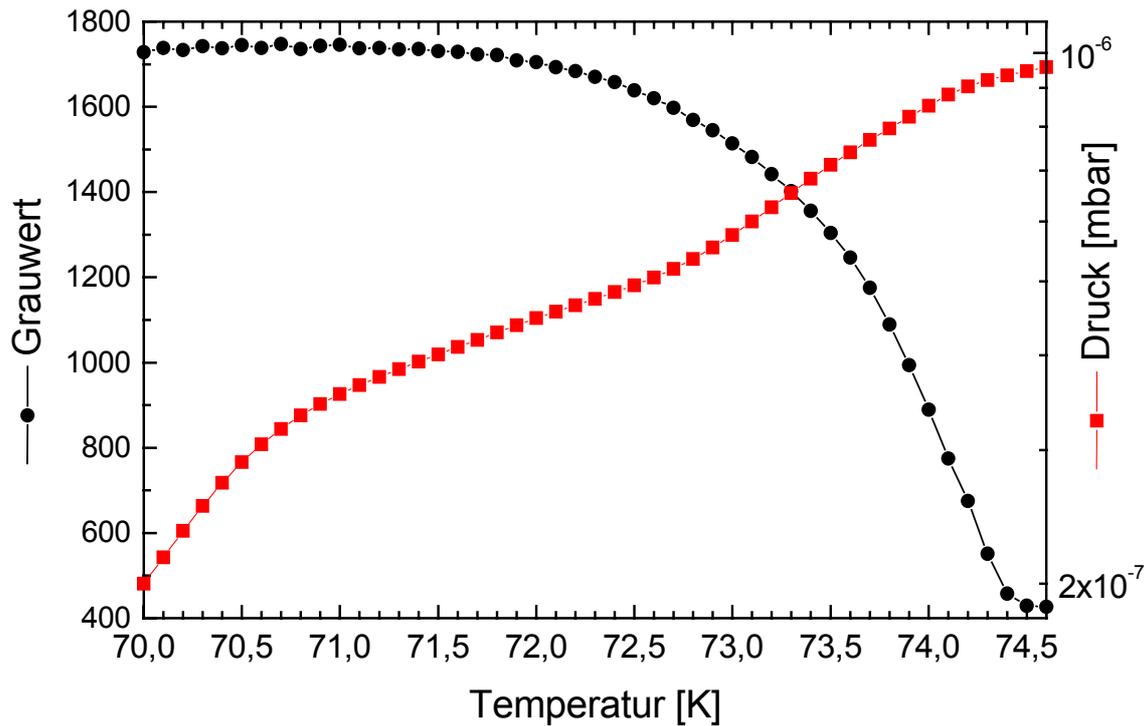
*Abbildung 75: Annähernd geschlossene Monolage bei  $T = 60$  K und einem Xenon-Angebot von annähernd 300 L.*

kleiner werden und schließlich vollkommen verschwinden. Zwischen 72 K und 74 K führt die Desorption des Xenons zum Auftauchen dunkler Bereiche und die schon bei der Adsorption beobachtete Struktur entsteht. Diese heterogene Struktur intensiviert sich mit zunehmender Temperatur, bis sich bei 73,5 K und 74 K die charakteristischen Inseln bilden. Diese Inseln weisen wieder eine längliche Form mit einer Vorzugsrichtung parallel zur Stufenkante auf, die gegenüber der Adsorption noch deutlicher ausgeprägt ist. Bei 74 K sind dann ein Streifenmuster langer Inseln mit annähernd paralleler Ausrichtung zu erkennen. Die Bildintensität nimmt bei steigender Temperatur stark ab, wie die Helligkeitsfaktoren oben links in den Bildern zeigen, was auf die schnelle Desorption schließen läßt. Bei 74,3 K ist die Anzahl der Inseln schon deutlich reduziert und die längliche Form mit streifenartiger Ausrichtung ist verschwunden. Der typische Durchmesser dieser Inseln liegt deutlich unter einem  $\mu\text{m}$ , so daß sie, bei einem sich gegenüber der IS-Phase ( $a = 4,5 \text{ \AA}$ ) aufweitendem Xe-Xe-Abstand, nur aus einigen  $10^5$  Xenon-Adatomen bestehen. Bei 74,4 K ist die Xenon-Schicht vollständig von der Oberfläche desorbiert, wobei die Bildintensität gegenüber der Xe-Monolage um mehr als zwei Zehnerpotenzen gefallen ist (vgl. Bildhelligkeit und Helligkeitsfaktor in der oberen linken Ecke).

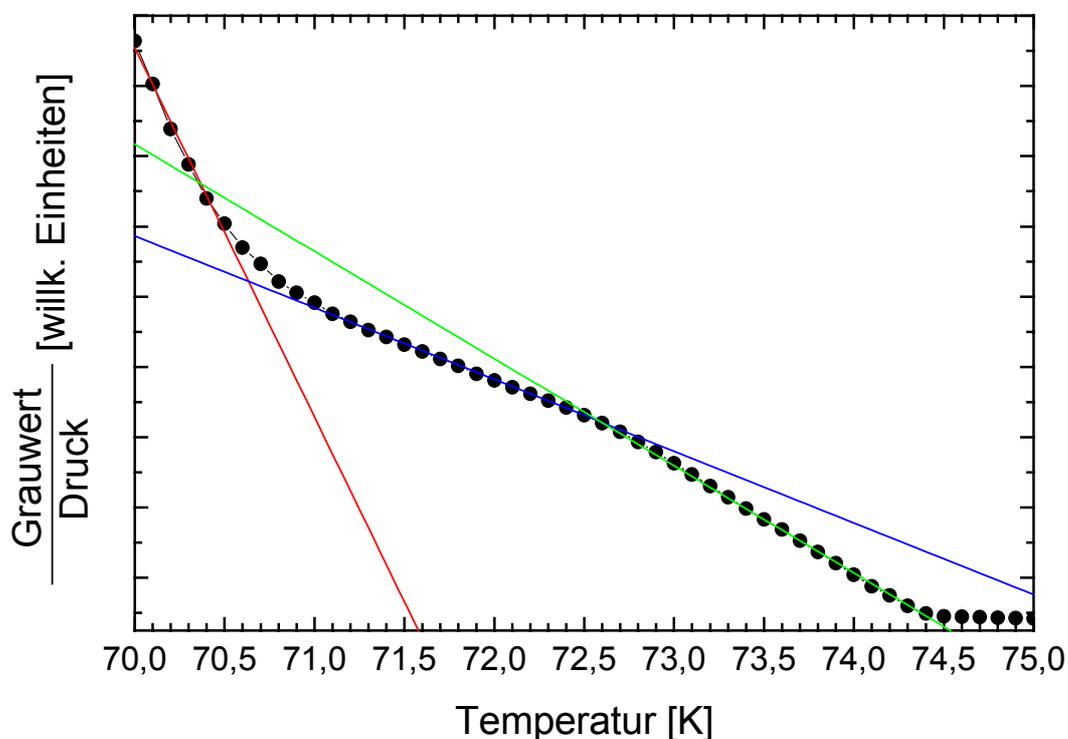
Die Analyse der mittleren Grauwerte (Punkte) als Maß für die Xenon-Bedeckung ist in Abbildung 77 mit dem dazugehörigen Hintergrunddruck (Quadrate) dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 72 K ist in der Bildintensität keine Desorption feststellbar. Bis oberhalb von ca. 73 K fängt die Kurve langsam an abzufallen zeigt ab etwa 73,5 K einen starken



**Abbildung 76:** Desorption einer kompakten Xenon-Lage. Der Bildbereich beträgt jeweils  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ , die Bildhelligkeit wurde zur besseren Darstellung um den jeweils oben angegebenen Faktor erhöht.



**Abbildung 77:** Grauwert- (Punkte) und Druckverlauf (Quadrate) beim Abheizen einer Xenon-Schicht. Die starke Desorption führt zu einem Anstieg des Hintergrunddrucks. Der Druckanstieg zwischen 70 K und 71 K kann von der Desorption von Oberflächen in der Nähe des Filaments herrühren.



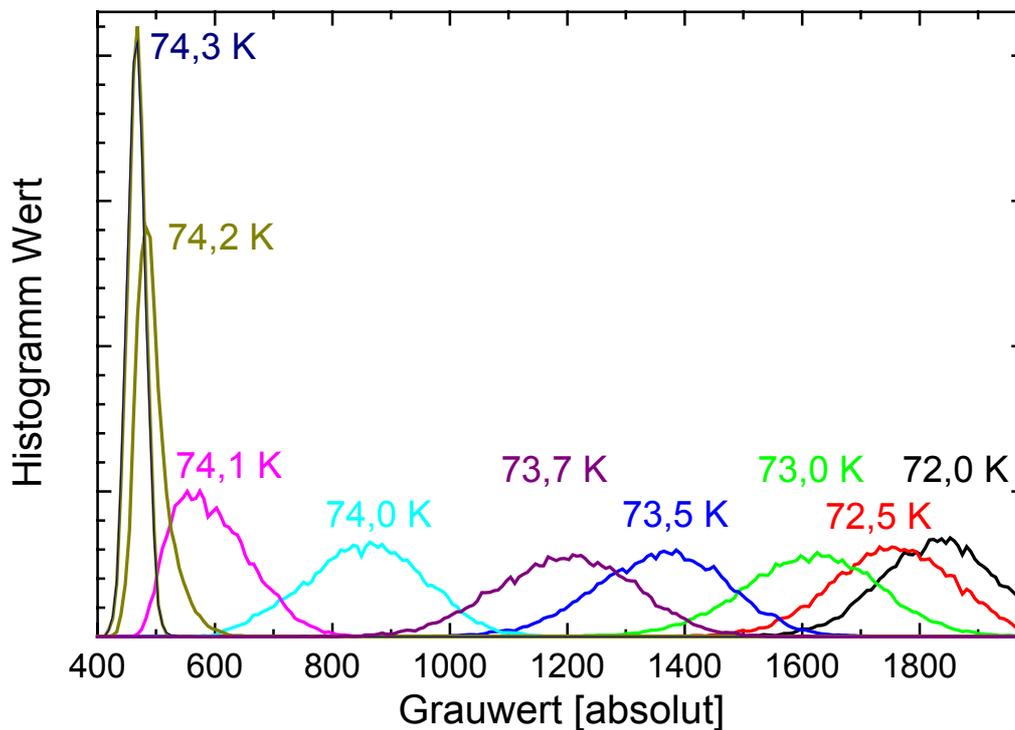
**Abbildung 78:** Quotient von Grauwerten und zugehörigem Kammerdruck. Die Größe stellt ein Maß für die Desorption dar. Die Steigungsänderung bei 72,6 K korreliert mit dem Aufbrechen der geschlossenen Schicht in Inseln (vgl. Abb. 76).

Signalabfall. Anders als bei der Adsorption (vgl. Abb. 70) können im Grauwertverlauf hier keine deutlichen Steigungsunterschiede festgestellt werden. Die Kurve zeigt eine kontinuierlich zunehmende negative Steigung bis oberhalb von 74 K. Jedoch beeinflusst der stark ansteigenden Xe-Druck auch das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht und damit das gesamte Desorptionsverhalten. Der Druckverlauf zeigt hingegen deutliche Steigungsunterschiede: bei gleichbleibendem Grauwert bis etwa 70,7 K steigt er stark an, bis 72,8 K ist der Druckanstieg flacher und oberhalb dieser Temperatur steigt er wieder deutlich an. Der starke Anstieg zu Beginn kann, zumindest teilweise, von Desorption aus Bereichen in der Nähe des Filaments herrühren (Probenrückseite und Probenhalter).

Da dieser Druckanstieg ein Maß für die Desorptionsrate darstellt (ähnlich dem Prinzip von TDS-Messungen) und der Grauwert ein Maß für die Restbedeckung des Substrats unter Einfluß des Drucks ist, kann der Quotient der Werte als ein Maß für den eigentlichen Desorptionsvorgang herangezogen werden. Abb. 78 stellt den Verlauf einer solchen einfachen Operation dar. Bis zu einer Temperatur von 70,7 K erfolgt eine starke, lineare Desorption aus dem Bereich des Filaments und Probenhalters, die keine Helligkeitsänderung verursachen. Anschließend erfolgt die Desorption von der Probenoberfläche mit einer geringeren Steigung, die ab etwa 72,8 K bis zur vollständigen Desorption bei 74,5 K wieder steiler verläuft.

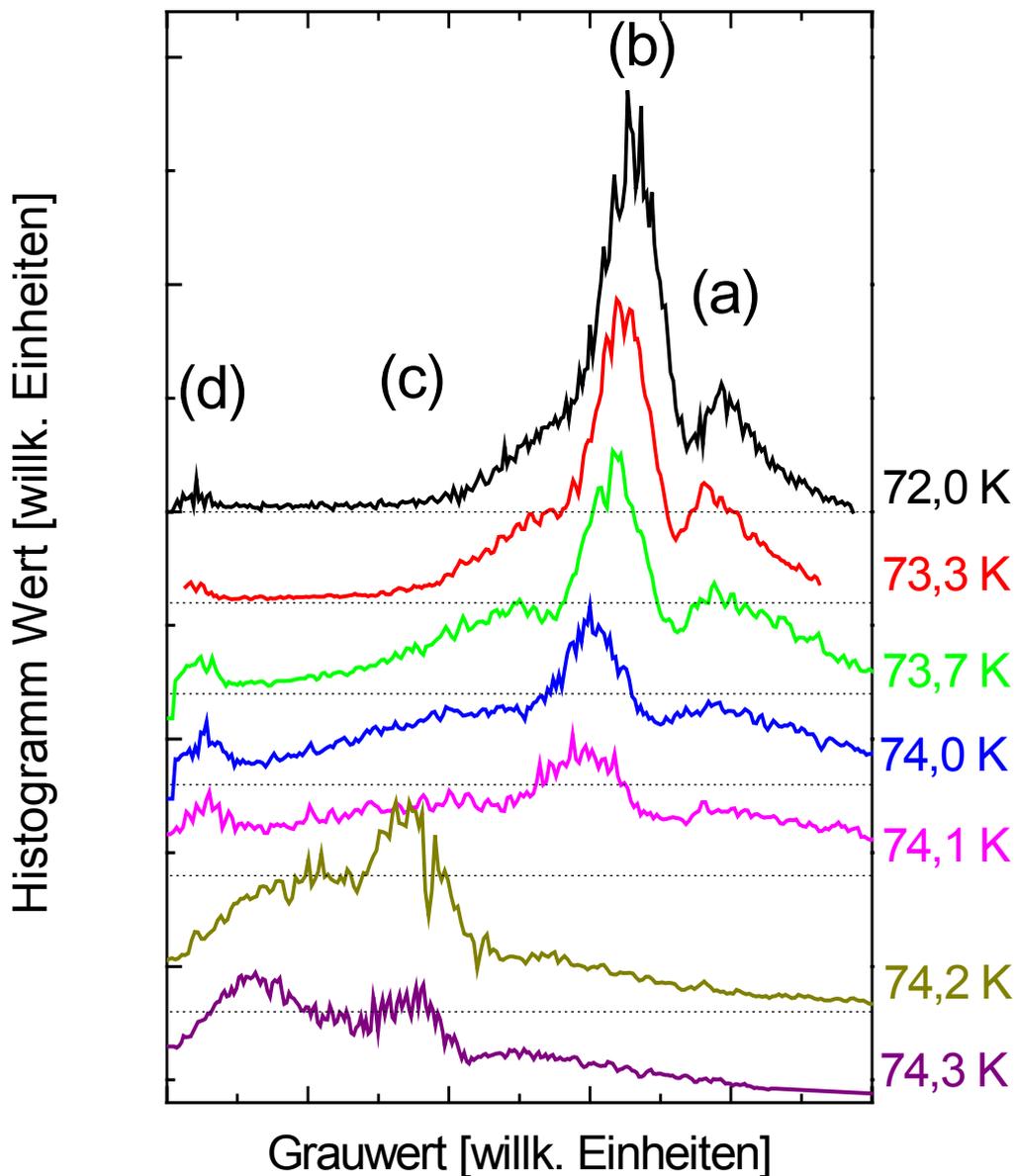
Dieses Verhalten spiegelt deutlich das Phasenverhalten der Xe-Schicht wieder. Der Desorptionspfad ist im Phasendiagramm (Abb. 59) durch einen Pfeil markiert. Ausgehend von der vollständigen Monolage mit IS-CS-Koexistenz findet ein erster Phasenübergang bei etwa 0,95 ML zur reinen inkommensurablen Phase statt. Dabei expandiert die komprimierte CS-Phase und die hellsten Stellen der wellenartigen Struktur in Abb. 76 verschwinden. Dabei desorbiert nur wenig Gas von der Oberfläche und der mittlere Grauwert fällt wenig. Aus dem Desorptionsmaß in Abbildung 78 folgt, daß dieser Phasenübergang bei 72,5 K vollständig abgeschlossen ist. Der nächste Phasenübergang führt bei 0,8 ML in den Koexistenzbereich der inkommensurablen Struktur mit 2D-Gas. Dies zeigt sich erst im Bild bei 73,5 K deutlich durch das Aufbrechen der Struktur und das Erscheinen von dunklen Bereichen. Dabei steigt auch die Desorptionsrate ins Vakuum und der Hindergrunddruck nimmt zu. Im Desorptionsmaß der Abb. 78 kann dieser Übergang genauer durch die deutliche Steigungsänderung ab 72,8 K bestimmt werden. Das Schrumpfen der Inseln beim durchqueren G+IS-Phase zeigt im Desorptionsmaß einen linearen Abfall. Die letzte Phasengrenze zum reinen 2D-Gas bei 0,1 ML ist erst bei 74,4 K erreicht. Die Dichte und damit die Anzahl der zur Emission beitragenden Atome ist dabei so gering, daß diese Phase im PEEM nicht vom Substrat unterschieden werden kann.

Da sich die verschiedenen Phasen in der Mikroskopie durch ihre Grauwerte unterscheiden, sollte sich dieses Verhalten auch aus einer Histogrammanalyse der Desorptionsserie in Abb. 76 ergeben. Entsprechend den Prinzipien der resonanten Anregung fällt die absolute Emission und damit auch die Helligkeit mit sinkender Bedeckung stark ab. Dies spiegelt sich auch in den absoluten Histogrammen in Abb. 79 wieder. Um das Anwachsen der Helligkeit zu verdeutlichen wurden die Kurven geglättet. Stellt man die Histogrammwerte um die Grundhelligkeit verschoben ohne Glättung dar, lassen sich die bereits diskutierten Phasen unterscheiden. In Abbildung 80 sind diese, zu den Helligkeitsfaktoren in Abbildung 76 korrespondierenden, Histogramme dargestellt. Der Integralwert jeder Kurve ist identisch und gibt den gesamten sichtbaren Bereich wieder. Das Histogramm der gesättigten Monolage bei 72 K zeigt einen Doppelpack bei hoher Helligkeit, die den IS und CS Festkörperphasen zugeordnet werden (Peak (a) – CS, Peak (b) – IS). Bei 73,3 K zeigt die anwachsende Schulter (c) unterhalb der IS-Phase Bereiche einer Expansion. Da die Bildhelligkeit bei der resonanten Anregung direkt mit der Xenon-Dichte gekoppelt ist, sind auch unterschiedliche Kom-



**Abbildung 79:** Histogrammwert-Entwicklung beim Heizen (Kurven geglättet).

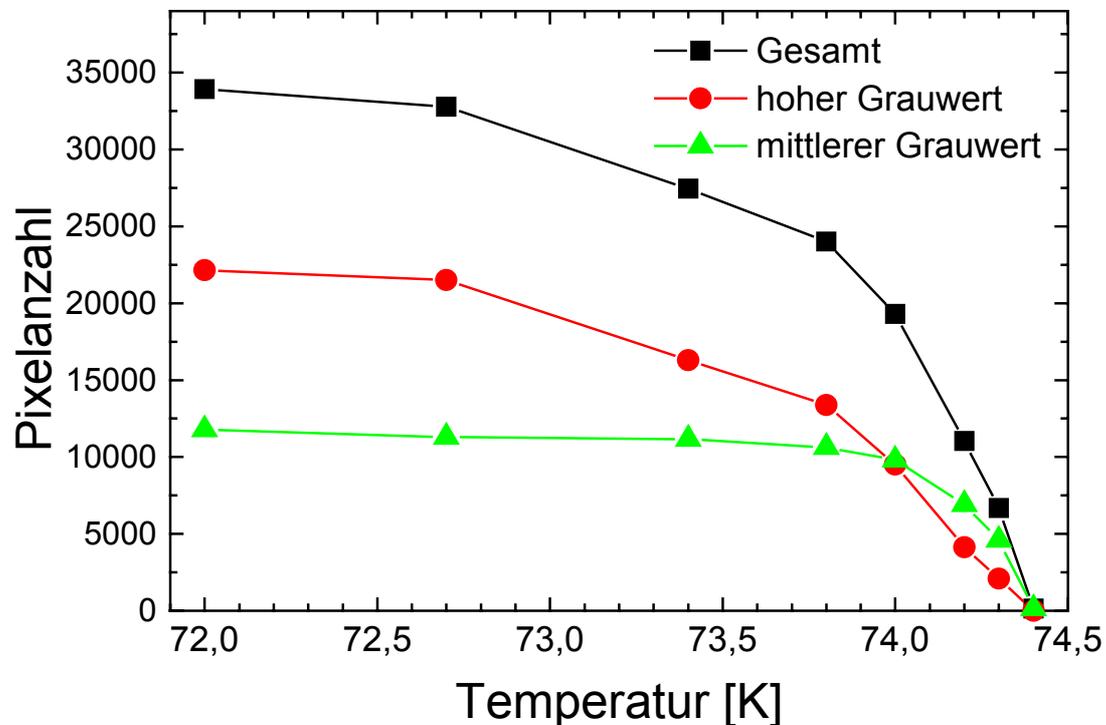
pressionen in der IS-Phase im Histogramm unterscheidbar. Die Schulter (c) wird bei weiterem Heizen bis 73,7 K weiter gestreckt und zeigt den Übergang in die G+IS-Phase mit hohem Gasdruck. Bei niedrigen Grauwerten bildet sich einen kleinen Peak (d) einer vollständig expandierten Gasphase. Im Bereich zwischen 73,3 K und 74 K ist in den Bildern das Aufbrechen der Schicht in einzelne Inseln zu sehen. Die CS-Phase im Kern dieser Inseln nimmt ab, ist aber noch vorhanden, wie sich anhand des Peaks (a) erkennen läßt. Die Lage dieses Peaks ist unverändert, da die Xenon-Dichte der kommensurablen Phase fest an das Substrat gekoppelt ist. Die IS-Phase am Rand der Inseln expandiert dagegen, was sich durch eine Verschiebung des Peaks (b) bemerkbar macht und geht vermehrt in die Gasphase über. In diesem Bereich ist daher eine Koexistenz der CS-, IS- und Gasphase vorhanden, die im Phasendiagramm (Abb. 59) nicht vorkommt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Desorption der Xenon-Schicht nicht im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt. Aufgrund der stärkeren Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung in der CS-Phase erfolgt die Expansion der CS-Inselkerne in die IS-Phase langsamer als die Expansion der IS-Bereiche und ihre Sublimation in die Gasphase. Zwischen 74,1 K und 74,2 K verschwindet die CS-Phase vollständig und auch die IS-Phase expandiert stark in die Gasphase hinein. Die aus den Histogrammen resultierende geringe Xenon-Dichte der in den PEEM-Bildern noch gut erkennbaren Inseln deutet darauf hin, daß es sich nicht mehr um kompakte IS-Inseln handelt, sondern um eine Mischung aus IS- und Gasbereichen, die jedoch unter der Auflösungsgrenze des Mikroskops liegen. Bei 74,3 K, kurz vor der vollständigen Desorption, sind Gasphasen-Peak und IS-Peak fast ineinander gelaufen, was die geringe mittlere Dichte der noch sichtbaren Inseln zeigt. Bei 74,4 K ist nur noch der Gasphasen-Peak sichtbar.



**Abbildung 80:** Histogramme der Desorptionsbilder von 72,0 K bis 74,3 K.

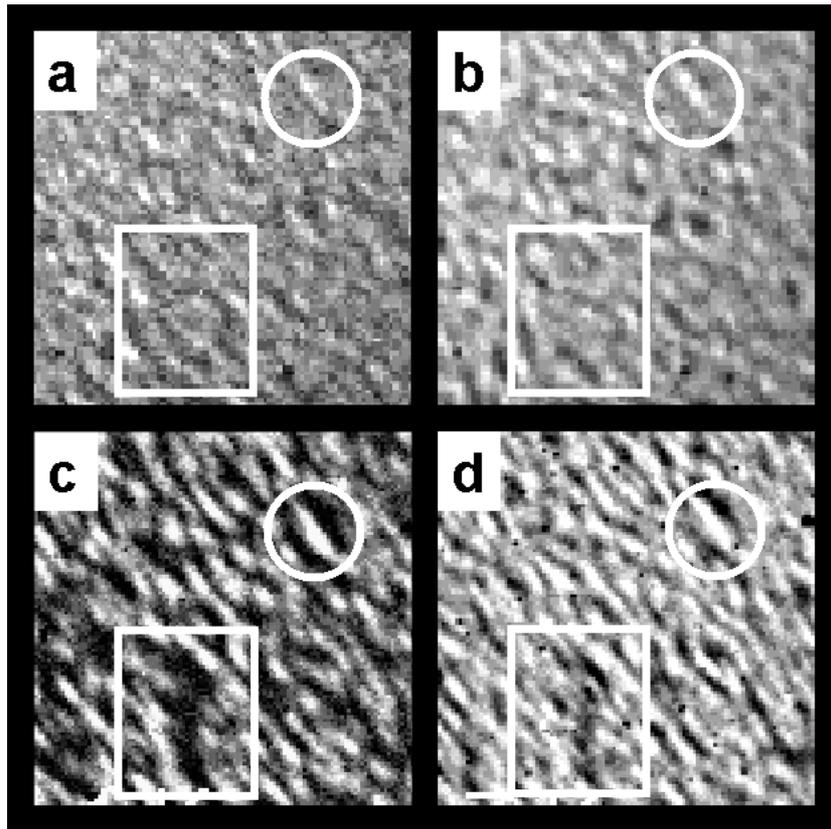
Um das Verhältnis der Phasen zu ermitteln, wurden die Bildserien mit verschiedenen Grenzwerten binarisiert. Da sich die Lage des Peaks (a) der komprimierten CS-Phase kaum ändert, konnte eine solche Grenze unterhalb dieses Peaks gezogen werden. Die Lage des Peaks der reinen Gasphase (d) zeigt ebenfalls keine Änderung, so daß der Gasbereich für die Analyse entfernt werden konnte. Durch die Expansion der IS-Phase, die in einer Verschiebung des Peaks (b) in Richtung der Gasphase resultiert, war dort keine exakte Grenze ermittelbar, so daß diese Phasen nicht voneinander getrennt werden konnten. Abbildung 81 zeigt die Anzahl der Pixel der verschiedenen Helligkeitsbereiche im Bild, wobei die Gesamtzahl nicht exakt mit dem mittleren Grauwertverlauf aus Abb. 77 korreliert, da der Gasphasen-Peak (d) hier nicht mehr berücksichtigt ist. Die komprimierte CS-Phase mit hohen Grauwerten (a) nimmt ab etwa 72,8 K kontinuierlich ab. Die Summe aus IS- und G+IS-Phase, die mittlere Grauwert (b + c) aufweist, bedeckt dagegen bis fast zur vollständigen Desorption eine konstante Fläche. Dies zeigt, daß die Inseln bereits frühzeitig expandieren und die kompakte CS-Phase kontinuierlich verschwindet. Die expandierte Phase mit mittleren Grauwerten, die auch bei

der Adsorption für den steilen Anstieg sorgt, zerfließt dagegen in die G-IS Koexistenz, so daß die bedeckte Fläche bis etwa 74 K konstant bleibt. Erst dann desorbiert die Xe-Schicht von der Probenoberfläche.



**Abbildung 81:** Bedeckungs-Analyse anhand der Pixelanzahl mit hohen und mittleren Grauwerten, die die komprimierte, kommensurable Phase (Punkte) und die expandierten IS- und G+IS-Phasen (Dreiecke) der Xe-Bedeckung repräsentieren.

Ein Vergleich der PEEM-Bilder während der Adsorption bei 60 K und der Desorption ist in Abbildung 82 dargestellt. Die Abbildungen (a) und (b) zeigen zwei Stadien der Adsorption bei 10 L und 40 L, (c) und (d) die Desorptionen bei 74,2 K und 74,0 K. Die Aufnahmen zeigen einen identischen Teilbereich der Probe mit 20  $\mu\text{m}$  Kantenlänge. Einige Details der Bedeckung finden sich bei Adsorption und Desorption wieder. Ein solches Detail ist durch einen Kreis markiert. An anderen Stellen der Probenoberfläche sind dagegen große Unterschiede im Verhalten der Schicht feststellbar. Der bei der Desorption auftretende Gasphasen-Bereich, der durch ein Quadrat markiert ist, ist bei den Adsorptionen nicht vorhanden. Deutlich erkennbar ist auch die bei der Desorption ausgeprägtere Ausrichtung und Länge der Inseln, die zu einer Streifenstruktur führt. Zudem weisen die Desorptionen einen höheren Kontrast mit helleren Inseln auf. Wie die Analyse gezeigt hat, ist in den Inseln bei der Desorption die komprimierte CS-Phase mit hoher Helligkeit enthalten, die bei der Adsorption erst in einer späten Phase bei geschlossener Lage auftaucht. Dies zeigt das bereits erwähnte Verhalten der Desorption, das nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet und auf eine langsame Kinetik der Xenon-Bedeckung hinweist, die auch von einigen Autoren [FAI86, HAM89, NUT93] festgestellt wurde.



**Abbildung 82:** Vergleich von Adsorptions- und Desorptionsdetails. Die Adsorptionsbilder (a, b) wurden bei 60 K und 10 L bzw. 40 L aufgenommen. Die Aufnahmen der Desorption (c, d) bei 74,2 K und 74,0 K. Der Bildbereich beträgt  $20 \times 20 \mu\text{m}$ .

## 6.4 Zusammenfassung der Xenon-Messungen

Die Adsorptions- und Desorptionskinetik von Xe-Filmen auf der Basalebene von Graphit wurde mittels eines speziellen Photoemissions-Elektronenmikroskops untersucht, welches mit einem Tieftemperaturmanipulator ausgestattet war. Das System Xe auf Graphit wurde in der Vergangenheit mit vielen oberflächenphysikalischen Meßmethoden untersucht und gilt als ein Modellsystem für die Physisorption. Ein hoher Bildkontrast der Xe-Filme wurde durch Ausnutzung der resonanten Photoemission im Autoionisationsbereich der Xe 5p Emission direkt oberhalb der Photoschwelle erreicht. Dieser Bereich wurde mittels einer fensterlosen Wasserstoff-Gasentladungslampe bei niedrigem Entladungsdruck zugänglich. Die Wasserstoff Ly- $\alpha$  Linie bei  $h\nu=10,2$  eV liegt im Bereich der maximalen Photoemissivität der Xe-Atome auf Oberflächen, wie in früheren spektroskopischen Experimenten gezeigt wurde. So konnte ein hoher chemischer Kontrast der Xe-Lagen erreicht werden. Die Grauwerte (Maß für die Bildhelligkeit), die in den CCD-Kamerabildern bestimmt wurden lag für eine gesättigte Xe-Schicht mehr als einen Faktor 16 höher als für das unbedeckte Graphitsubstrat.

Adsorptionsserien wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, die den Bereich vom 3D Kristallitwachstum, Multilagenwachstum und Monolagenwachstum abdeckten. Bei 39 K führt das 3D-Wachstum zu unstrukturierten Bildern mit einer linearen Intensitätszunahme als Funktion des Xe-Angebots. Dies Verhalten ist charakteristisch für feinkristalline Schichten mit Kristallitgrößen unterhalb der Auflösungsgrenze. Im Bereich des Multilagenwachstums bei 55 K erschienen die Schichten ebenfalls weitgehend strukturlos, bis auf eine schwache Streifenstruktur, welche in den Originalbildern sichtbar ist. Dies ist ein Hinweis auf lagenweises Wachstum. Im Monolagenbereich zwischen 60 und 65 K zeigen die Adsorptionsserien ein ausgeprägtes Inselwachstum mit einem hohen Kontrast. Die Inseln erscheinen als längliche Strukturen mit ihrer langen Achse bevorzugt parallel zu einer Stufenkante der Substratoberfläche. Typische Inselgrößen von mehreren  $\mu\text{m} \times 700$  nm wurden beobachtet. Die gesättigte Monolage bei 60 K nach einem Angebot von 300 L zeigt immer noch eine „wellenartige“ Feinstruktur mit einer Orientierung der Streifen parallel zur Stufenkante. Bei 65 K verläuft der Adsorptionsprozeß langsamer, ein klarer Hinweis auf einen verringerten Haftkoeffizienten. Unterhalb von 60 K verlaufen alle Kurven der mittleren Bildhelligkeit gegen Xe-Angebot bei kleinen Bedeckungen identisch. Dies ist ein klarer Hinweis auf einen Haftkoeffizienten von 1 und ein lineares Skalieren der Bildhelligkeit mit der Zahl der adsorbierten Xe-Atome.

Linienprofile durch Bilddetails bei verschiedenen Bedeckungen zeigen im wesentlichen drei verschiedene Grauwerte. Anhand des Phasendiagramms von Xe auf Graphit können diese den folgenden Strukturen zugeordnet werden:

- i. Der komprimierten ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° kommensurablen festen Phase (commensurate solid CS), sichtbar in Form von hellen Streifen bei hoher Bedeckung
- ii. der expandierten inkommensurablen festen Phase (IS), sichtbar als mittlerer Grauwert bei hoher Bedeckung und
- iii. die 2D Gasphase (G), sichtbar als dunkle Flächen zwischen den hellen Domänen bei niedrigerer Bedeckung.

Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm von Xe auf Graphit. Mit wachsender Bedeckung erwartet man die verschiedenen thermodynamischen Phasen in der Sequenz G ( $\leq 0,1$  ML), G + IS ( $\leq 0,8$  ML), IS ( $\leq 0,95$  ML) und IS + CS ( $\leq 1,1$  ML).

Desorptionsserien wurden in einem Meßmodus ähnlich der Thermodesorptions Spektroskopie (TDS) gewonnen, d. h. durch Aufnahme von Bildsequenzen der Adsorbatsstruktur während eines langsamen linearen Temperaturanstiegs. Die Rate betrug 0,01 K/s. Bilder wurden bei einer Rate von einem Bild pro 10 s gewonnen, d. h. in Temperaturintervallen von 0,1 K. Bis zu 72 K zeigte der zuvor gesättigte Film (IS-CS Koexistenzbereich) praktisch keine Veränderung. Die Desorptionskinetik beginnt in Form einer kontinuierlichen Abnahme der Bildhelligkeit in den komprimierten Inseln, welche bei 72 K einsetzt. Anschließend bricht der geschlossene Film auf und bildet einzelne längliche Domänen, die sich zu einem ausgeprägten Streifenmuster zwischen 73,7 und 74 K entwickeln (G-IS Koexistenzbereich). Wie bei der Adsorptionsserie liegen die Streifen parallel zu den Stufenkanten des Substrates. In der Folge brechen die Streifen in vereinzelte Inseln auf, welche nur eine schwach elliptische Form zeigen. Zwischen 74,3 und 74,4 K desorbieren die verbleibenden 2D Inseln vollständig von der Oberfläche (Phasengrenze zu dem reinen 2D Gasbereich). Auch diese Sequenz kann vollständig mit dem aus dem Phasendiagramm erwarteten Verhalten korreliert werden. Allerdings bestehen die CS Domänen bis weit in den G-IS Koexistenzbereich hinein. Dies zeigt, daß während der Desorption kein thermodynamisches Gleichgewicht besteht.

Grauwert-Histogramme der Bilder während verschiedener Stufen der Desorption brachten weitere Informationen über die Desorptionskinetik zutage. Der Histogramm-Peak der CS-Phase zeigt eine kontinuierliche Abnahme in seiner Höhe, liegt jedoch bei der Darstellung von Abb. 80 bei demselben Grauwert. Im Gegensatz dazu schiebt der Peak der expandierten IS-Phase kontinuierlich zu niedrigeren Grauwerten. Dies ist ein klarer Hinweis auf eine zunehmende Expansion dieser Phase während des Desorptionsverlaufes, in Übereinstimmung mit Literaturdaten für die IS-Phase. Ebenfalls das Histogramm-Signal der 2D Gasphase schiebt während des Desorptionsverlaufes zu niedrigeren Grauwerten. Dies lässt sich durch eine Abnahme des 2D Spreizdrucks während des Desorptionsverlaufes erklären.

Das erste PEEM-Experiment bei flüssig-Helium Temperaturen hat interessante Details der Kinetik der Adsorption und Desorption von physisorbierten Lagen aufgedeckt. Die Ergebnisse sind komplementär zu früheren Beugungsexperimenten mit Elektronen, Röntgenstrahlen oder He-Atomen sowie Photoemissionsdaten (UPS) mehrerer Autoren. Die Ergebnisse auf einer mesoskopischen Längenskala bei Gesichtsfeldern im Bereich einiger 10  $\mu\text{m}$  sind komplementär zu Bildern mit atomarer Auflösung in sehr kleinen Gesichtsfeldern, gewonnen mittels scanning-probe Techniken. Die resonante Erhöhung der Xe-Photoemissionsintensität, die als Kontrastmechanismus ausgenutzt wurde, ist stark bedeckungsabhängig. Die Methode gibt daher Einblicke in subtile Änderungen in der Xe-Dichte in den 2D festen Phasen und ebenfalls über den Spreizdruck der 2D Gasphase.

Der Fall Xenon auf Graphit (0001) ist speziell, weil die Kompression der Adsorbatschicht die Adatome von einer inkommensurablen in die kommensurable  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase treibt. Es erscheint interessant, in Zukunft auch Systeme mit Pt(111)- oder Pd(111)-Substrat zu studieren, wo die  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur der expandierten Phase entspricht und bei der Schichtkompression einen Übergang in die IS-Struktur durchläuft.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Photoemissions-Elektronenmikroskopie ist eine hervorragend geeignete Methode zur Untersuchung dynamischer Vorgänge auf realen Oberflächen im sub- $\mu\text{m}$  Bereich. Insbesondere im Bereich der Schwellen-Photoemission können sensitive Kontraste bei hohen lateralen Auflösungen gemessen werden. Bei der Anwendung auf Adsorbatsysteme lassen sich schon geringe Bedeckungsunterschiede wie auch Adsorbatstrukturen und verschiedene Adsorbat-Phasen unterscheiden. Die Methode erlaubt dabei ein sehr breites Anwendungsspektrum über weite Temperaturbereiche und Systeme unterschiedlichster Bindungsenergie. Daher wurde PEEM auf solche verschiedenartigen Systeme angewendet: Von schwach gebundenen Physisorbaten bei niedrigen Temperaturen, über verschiedene Chemisorbatssysteme bis hin zu thermisch gestützten Oberflächenreaktionen und der thermischen Desorption von Adsorbaten.

Die spezifischen Eigenschaften der Methode und die technischen Lösungen wurden ausführlich erläutert. Die theoretischen Grundlagen der verschiedenen Kontrastmechanismen wurden vorgestellt und ihre Effekte anhand von PEEM-Bildern belegt.

Aus den orts- und zeitaufgelösten Adsorptionsstudien konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, die im folgenden zusammengefaßt sind:

Bei der Chemisorption von Sauerstoff auf polykristallinen Metallen wird unterschiedliches Aufwuchsverhalten in den Helligkeitswerten im Mikroskopbild wiedergespiegelt. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen der Sauerstoffadsorption auf Kupfer und Titan. Bei Kupferproben zeigen Oberflächen mit unterschiedlicher kristalliner Richtung ein sehr ähnliches Verhalten, was auf die hohe Symmetrie des fcc-Gitters zurückgeführt werden kann. Das hexagonale Gitter des Titans zeigt dagegen große Unterschiede im Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit der kristallinen Richtung. Diese Unterschiede konnten auf verschiedene Haftkoeffizienten und Oxidationsstufen von Kupfer und Titan für das Adsorbat zurückgeführt werden.

Aus einer lokal aufgelösten Photostromanalyse konnte die Variation der Austrittsarbeit bei der Adsorption bestimmt werden. Die Austrittsarbeitvariation beim Kupfer zeigt die Übergänge der anfänglich vom Dipolmoment bestimmten Adsorption zu verschiedenen Überstrukturen bei wachsender Bedeckung. Die Übergänge von Anfangswachstum zu einer  $p(2\times 1)$ -Überstruktur  $c(6\times 2)$ -Überstruktur konnten klar ermittelt werden. Durch Korrelation der Austrittsarbeiten verschiedener Kristallite konnten die kristallinen Richtungen der einzelnen Oberflächen identifiziert werden. Bei den Titanoberflächen konnte mit dieser Methode das Wachstum der verschiedenen Oxide  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  unterschieden werden und die Übergänge des unterschiedlichen Wachstums ermittelt werden.

Bei der thermischen Desorption der Schichten konnte dieses Verhalten bestätigt werden. Durch Differentiation der Helligkeitswerte im Mikroskop wurde der unterschiedliche Haftkoeffizient qualitativ gezeigt. Diese erstmalig eingesetzte Analysemethode weist Ähnlichkeiten zur Thermo-Desorptions-Spektroskopie (TDS) auf, zeigt jedoch ortsaufgelöst lokale Unterschiede auf realen Oberflächen, über die bei TDS-Analysen gemittelt wird. Aufgrund der komplexen Kontrastmechanismen im Mikroskop ist zur Zeit noch keine quantitative Analyse möglich, eine Kombination mit TDS kann aber zukünftig zu einer quantitativen Abschätzung genutzt werden.

Bei thermisch gestützten Oberflächenreaktionen, wie sie auch bei der heterogenen Katalyse relevant sind, ließen sich Reaktionskeime und die Kinetik der Oxidationsreaktion einer Kohlenstoffschicht auf Mo(110) deutlich identifizieren. Mit einer Grauwertanalyse konnten zwei verschiedene Reaktionstypen, die Oxidation der karbidischen Lagen zu Kohlenmonoxid und die Metalloxidation, unterschieden werden. Die Größe und Ausdehnung der Karbid-Platten, die am Kristallgitter des Substrats ausgerichtet sind, wurden durch PEEM-Aufnahmen in thermischer Emission verifiziert. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß die einzelnen Reaktionskeime nur an Plattengrenzen auftreten, nicht jedoch auf der Oberfläche. Durch die Aufrauung der Plattengrenzen mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt die Zahl der Reaktionskeime kontinuierlich zu. Diese Keime stellen abgeschlossene Einzelreaktionen dar und weisen eine konstante laterale Ausdehnung von etwa 200 nm Durchmesser auf.

Bei der Physisorption von Xenon auf Graphit wurde erstmals bei der Photoemissionsmikroskopie die resonante Anregung eingesetzt. Damit konnten die verschiedenen Phasen des Adsorbats deutlich unterschieden werden. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur wurden die verschiedenen Aufwuchsmodi eindeutig identifiziert. Während bei niedrigen Temperaturen (39 K) ein gleichmäßiges Wachstum auf der gesamten Oberfläche stattfand, war bei höheren Temperaturen oberhalb von 60 K ein Inselwachstum zu beobachten. Diese Inseln richten sich an Substratstufen aus.

Die expandierte Xenon-Struktur bei niedrigen Bedeckungen konnte anhand der Emission klar von der komprimierten Struktur getrennt werden. Dadurch konnte die zeitliche Entwicklung des Wachstums und die örtlich Lage der Phasen bestimmt werden. Bei der Desorption der Schichten konnten die einzelnen Phasen ebenfalls getrennt, sowie die Phasenübergänge selber und das unterschiedliche Desorptionsverhalten der einzelnen Phasen ermittelt werden.

Anhand von Echtzeit-Bilderserien während kontinuierlicher Adsorption oder Desorption, einer dazugehörigen detaillierten Grauwertanalyse der PEEM-Aufnahmen und der Häufigkeitsverteilungen (Histogramme) der Grauwerte in den Aufnahmen wurden qualitative und quantitative Aussagen zur Adsorptions- und Desorptionskinetik gewonnen.

Die Grenzen der Methode, die in den komplexen Kontrastmechanismen begründet liegen und nur begrenzt quantitative Aussagen erlauben, wurden ausführlich diskutiert. Eine Kombination der Photoemissions-Elektronenmikroskopie mit exakteren quantitativen Methoden ist daher in Zukunft wünschenswert. Für die Desorptionsmessungen würde der parallele Einsatz eines TDS-Spektrometers eine integrale Meßgröße liefern, die mit Hilfe der Mikroskopie auf lokale Bereiche aufgeteilt werden kann. Die Bestimmung von Bindungszuständen ist durch eine Kombination der Mikroskopie mit der Spektroskopie im VUV- oder Röntgenbereich möglich. Für solche Messungen befinden sich bereits Mikroskope mit abbildenden Energiefiltern in der Entwicklung, die für den Einsatz mit Synchrotron-Strahlungsquellen der dritten Generation (wie z.B. BESSY II, Berlin) optimiert sind.

## Anhang

### A1. Bedienung der Bildverarbeitungs- und Steuerungssoftware

Die Konzeption der Software ist auf einfache Bedienung ausgelegt. Für die Benutzeroberfläche wurde daher auf die bekannten Elemente des Windows-Betriebssystems zurückgegriffen. Logisch zusammenhängende Einstellungen sind jeweils in einem Fenster vereint, wobei die Grundeinstellungen jeweils in den Hauptfenstern vorgenommen werden können, weiterführende und selten benötigte Einstellungen dagegen über Menüpunkte oder spezielle Dialogboxen ausgeführt werden.

#### Programmstart

Beim Programmstart müssen zuerst Daten über den Benutzer, sowie Probe und Dateiname zur Speicherung der Bilder eingegeben werden (Abb. A1). Erst nachdem diese Daten bekannt sind, kann das Programm vollständig geladen werden. Es folgen einige Initialisierungsroutinen für die Hardware- und Softwarekonfiguration, für die verschiedene Initialisierungsdateien geladen werden. Die wichtigsten, die sich als ASCII-Daten auch unabhängig vom Programm anpassen lassen, sind:

- MEEM.INI: Programm-Steuer-Parameter und Konfiguration der Mikro-Controller
- GPIB.INI: Konfiguration des IEEE488-Buses
- AFG.CNF: Konfiguration der Bildaufnahme-Karte
- IPA.CNF: Konfiguration der Bildverarbeitungs-Karte
- STD.CAM: Kamera-Parameter
- SVGA.MON: Darstellungsmodi des Bildverarbeitungs-Monitors

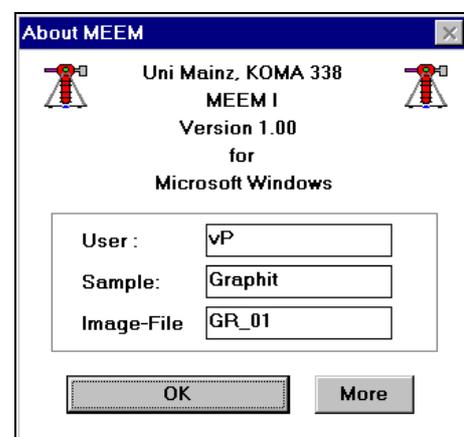


Abbildung A1: Einführungsdialog.

Der Initialisierungsablauf wird über Statusmeldungen am Bildschirm angezeigt. In seltenen Fällen kann die Initialisierung der Bildaufnahme-/Bildverarbeitungskarte fehlschlagen. Das Programm wird dann automatisch beendet. Da die Karten in unkonfiguriertem Zustand die Kommunikation mit dem Hauptrechner einstellen, ist in diesem Fall ein Hardware-Reset des Rechners nötig.

Bei einem normalen Programmstart kann ebenfalls eine Neuinitialisierung einzelner Komponenten nötig werden. So kann die Kommunikation über den IEEE488-Bus trotz doppelt geschirmter Verbindungskabel durch Hochspannungsüberschläge zusammenbrechen. Eine Neuinitialisierung kann dann über den Menüpunkt *Datei* → *Init* im Steuerfenster erfolgen. Die Initialisierung der Bildaufnahme/Bildverarbeitungskarten ist im Fenster der Bildverarbeitung unter *Datei* zu finden. Ein Wechsel des Darstellungsmodus von SVGA (1024x768 pixel, SVGA.MON) auf den Vollbildmodus (1024x1024 pixel, interlaced, I1024.MON) ist z.B. nur durch Neuinitialisierung der AFG-Karte möglich, wobei die Monitor-Datei als Parameter abgefragt wird.

## Steuerung

Nach dem erfolgreichen Programmstart erscheint das Hauptfenster der Mikroskopsteuerung, das in Abb. A2 dargestellt ist. Es zeigt vier Hauptbereiche: Kammerdruck, Proben temperatur und die Einstellungen der magnetischen und elektrostatischen Elemente der Elektronenoptik. Die Felder dieses Fensters zeigen jeweils den aktuellen Zustand an und sind farbig hinterlegt. Bei einem grünen Hintergrund ist ein stabiler Zustand erreicht, bei rotem Hintergrund weicht der Zustand vom Sollwert ab und wird von Programm geregelt. Vor allem bei den Hochspannungswerten müssen die Sollwerte langsam angefahren werden um Überschläge zu vermeiden. Diese Einstellgeschwindigkeit kann für jeden Wert einzeln vorgegeben werden.

Für die Einstellung der Werte wird das entsprechende Feld mit der Maus ausgewählt oder im Menüpunkt *Settings*, der auch über Tastaturkürzel erreichbar ist, der entsprechende Unterpunkt ausgewählt. Daraufhin öffnet sich eine Dialogbox oder sie wird, falls sie bereits geöffnet ist, mit dem entsprechenden Wert belegt. Ein Wechsel des einzustellenden Elements ist auch innerhalb dieser Dialogbox möglich. Die Sollwerte können sowohl per Tastatureingabe, über einen Rollbalken oder durch Bewegen von Handrädern eingestellt werden. Die Datenaufnahme der Handsteuerung erfolgte ursprünglich über den Joystick-Port des Rechners und ist noch so in den Feldern vermerkt. Später wurde diese Steuerung jedoch über eine extra Zählerkarte realisiert, die eine genauere Hand-Einstellung ermöglicht.

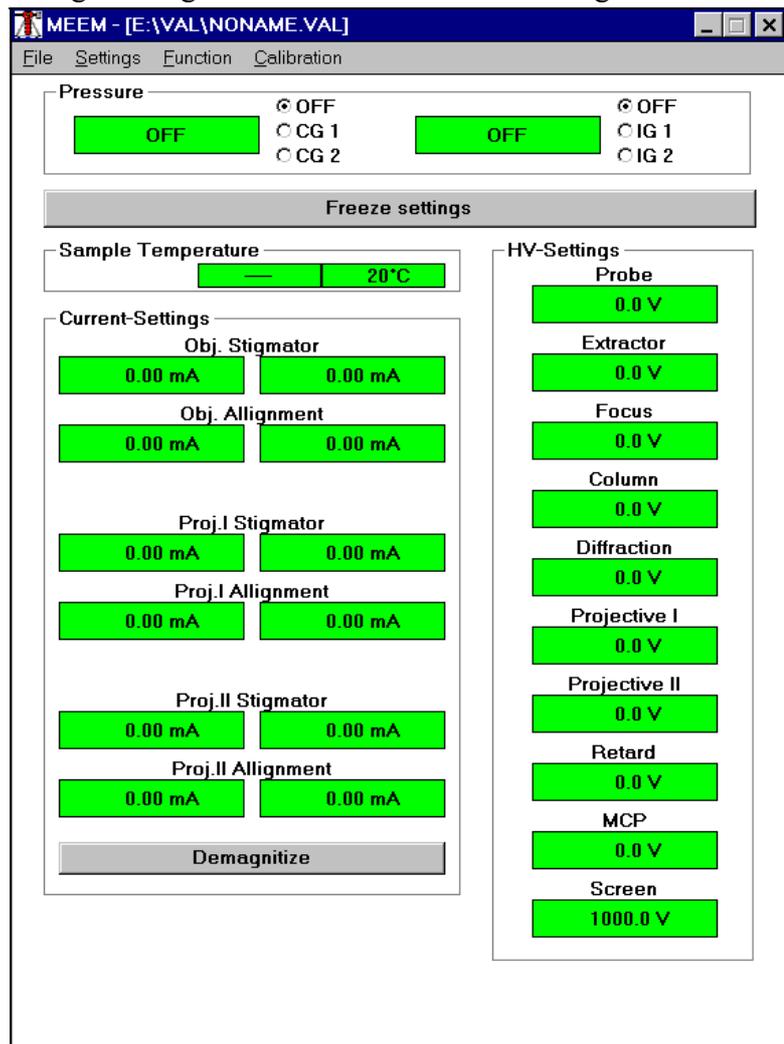


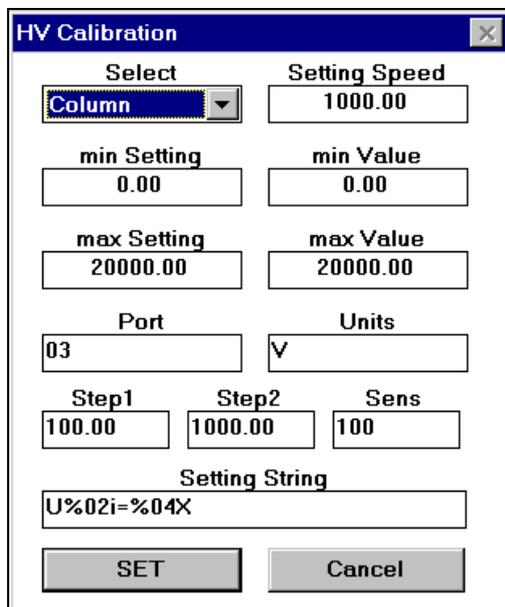
Abbildung A2: Hauptsteuerfenster des Mikroskops.

Bei den Hochspannungseinstellungen (Abb. A3 oben) können jeweils zwei unabhängige Elemente der Elektronenoptik eingestellt werden. Bei den magnetischen Elementen zeigt eine graphische Darstellung den Zustand der X- und Y-Komponenten. Bei einem Ablenkelement (Abb. A3 mitte) wird die Auslenkachse sowie die Lage des Mikroskopbildes in einem Koordinatensystem dargestellt; bei einem stigmatischen Element (Abb. A3 unten) dagegen die Hauptachse der Ellipse sowie die Komponenten in 45° und 90° Richtung. Diese graphischen Felder sind außerdem Maus-sensitiv und die Werte können auch durch Ziehen (linke Maus-Taste) mit dem Maus-Cursor ver-

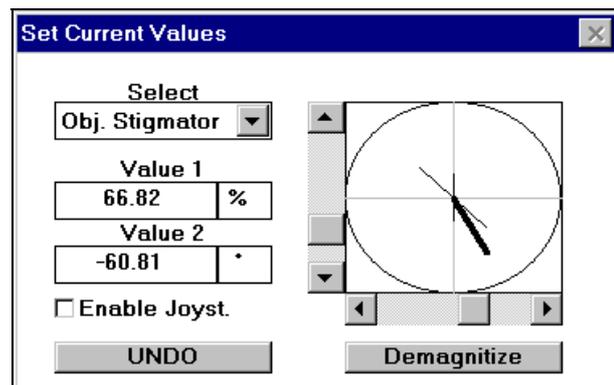
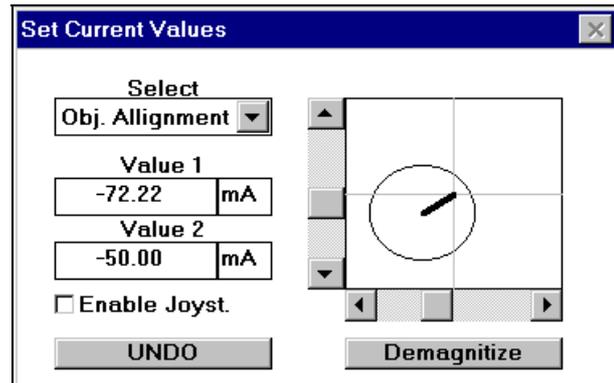
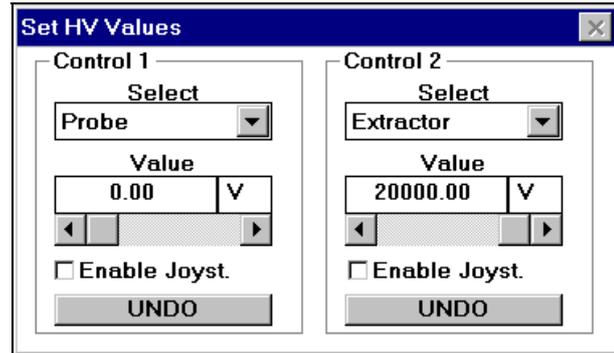
ändert werden. Die magnetischen Elemente können in diesen Dialogen einzeln oder im Hauptfenster zusammen demagnetisiert werden. Die letzte Änderung bei den Einstellungen kann jeweils durch einen Klick auf die *Undo*-Taste rückgängig gemacht werden.

Die aktuell eingestellten Werte lassen sich über den Menüpunkt *Datei*→*Save* in eine ASCII-Datei speichern, über *Datei*→*Load* erscheint ein Auswahlfeld mit dem sich bereits gespeicherte Werte wieder einladen lassen. Selbstverständlich werden diese Werte ebenfalls mit der eingestellten Geschwindigkeit angefahren.

Im Menüpunkt *Function* des Hauptsteuerfensters können für jedes Element Ablauffunktionen vorgegeben werden. So läßt sich z.B. während Einstellarbeiten ein Fokusbereich mittels einer Sägezahn-Funktion wiederholt durchfahren. Nach Abschluß der Arbeiten kann diese Funktion dann bei maximaler Bildschärfe abgebrochen werden.



**Abbildung A4:** Parameter für die Spannungseinstellung.



**Abbildung A3:** Einstelldialoge für Hochspannung, magnetische Ablenk-Elemente und Stigmatoren.

Im Menüpunkt *Calibration* können die Grundparameter für jedes Element eingestellt werden. Es erscheint je nach Auswahl eine Dialogbox für Spannungs- oder für Stromquellen. Das jeweilige Elemente kann entweder über das Menü selektiert oder in der Box ausgewählt werden. Die Einstellwerte für die Hochspannungsquellen sind in Abb. A4 gezeigt. Die Anfahrge-

schwindigkeit (*Setting speed*) beträgt hier 1000 V/s, das Hochspannungsnetzgerät ist ein 20 kV-Typ, der eine Einstellung von 0 V bis 20 kV (*min./max. Value*) ermöglicht, die auch von der Software nicht begrenzt wird (*min./max. Setting*). Die Ausgabe der Werte im Programm erfolgt mit der Einheit *V*. Der Mikro-Controller-Kanal für diese Einstellung ist der *Port 03* und reagiert auf einen ASCII-String der Form  $U_x = y$  mit  $x$  als zweistellige Integer-Zahl ( $\%02i$ ) des Ports und  $y$  als vierstellige Hexadezimalzahl ( $\%04X$ ) des Wertes. Die Parameter *Step* und *Sens* beziehen sich auf die externe Handeinstellung der Werte. Bei den Handrädern wird nur der *Step1*-Wert ausgewertet und die Spannung pro Zählerschritt um diesen Betrag geändert. Bei der Joystick-Steuerung wird der Wert bei kleinen Knüppelausschlägen ( $<Sens$ ) um den Betrag von *Step1* verändert, bei großen Ausschlägen dagegen um *Step2*. Mit einem Druck auf den *SET*-Knopf werden die Werte ins Programm übernommen und in der Datei MEEM.INI abgespeichert, *Cancel* verwirft die Eingaben hingegen und schließt die Dialogbox.

Die Dialogbox für die Stromquellen (Abb. A5) weist eine höhere Anzahl an Parametern auf. Da jedes magnetische Abbildungselement zwei Stromquellen benötigt, werden diese auch gemeinsam eingestellt. Die graphische Darstellung (vgl. Abb. A3) kann als Ablenkelement oder als *Stigmator* ausgewählt werden, die Werteangabe in Stromeinheiten oder in *Polar*-koordinaten aus  $\%$  und  $^\circ$  Angabe erfolgen. Um die Wirkung in Übereinstimmung mit der Darstellung zu bringen kann jede Stromangabe einzeln invertiert werden. Die Angaben der *min./max. Values* bezeichnen wiederum den möglichen Einstellbereich der Stromquelle, eine Software-Begrenzung ist dabei nicht vorgesehen. Zusätzlich zu den normalen Steuerwerten, die analog zu denen der Spannungsparameter zu verstehen sind, sind hier noch Werte für die Entmagnetisierung der Elemente einzustellen. Die Entmagnetisierung erfolgt dabei mit einer Sinusfrequenz von (*DeMag Freq. 1*) Hz, die exponentiell mit einer Zeitkonstante von (*DeMag Time 1*) Sekunden abfällt und (*Duration*) Sekunden andauert. Äquivalent dem Spannungsdialo werden die Werte mit einem Druck auf *SET* übernommen und in der MEEM.INI gespeichert, mit *Cancel* wird der Dialog geschlossen.

### Bildverarbeitung

Bereits nach dem Programmstart öffnet sich neben dem Steuerfeld das Hauptfenster der Bildverarbeitung (Abb. A6) und bleibt bis zum Programmende sichtbar. Es faßt die wichtigsten Bedienelemente in logischen Einheiten zusammen. Unterhalb des Menüs sind zusätzlich einige erweiterte Funktionen über Tasten schnell zu erreichen: Das Laden von Bildern von der Festplatte, das Speichern in 8 bit- oder 16 bit-Graustufen und der Import und Export von Farb-Bitmaps (BMP) finden sich auch im *File*-Menü. Dieses Menü enthält zusätzlich noch Funktionen zur Reinitialisierung der Karten. Unterhalb dieser Tastenleiste wird der aktuelle Status der Bildaufnahme (*Ready/Live/Acquiring*) und Verarbeitung (*Filtering*) angezeigt. Bei

**Abbildung A5:** Parameter für die Stromeinstellung.

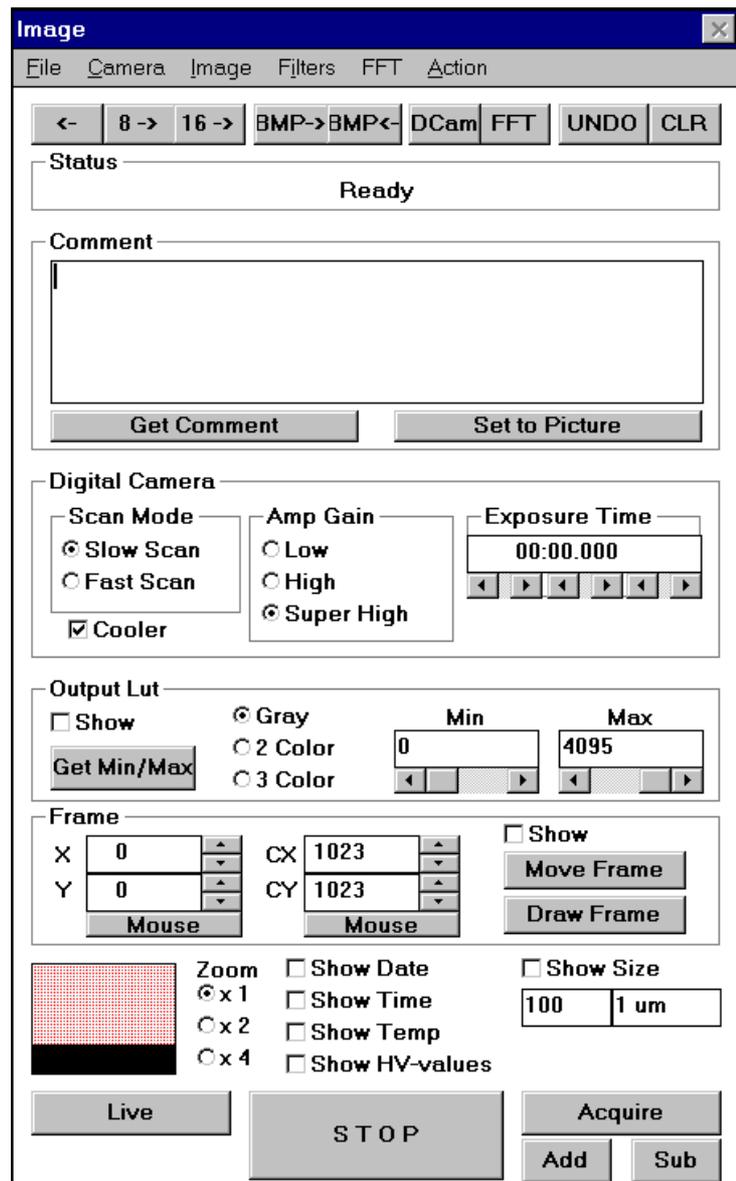
der Aufnahme von Bildsequenzen wird außerdem die Bildnummer oder die Zeit bis zur nächsten Aufnahme ausgegeben.

Das Kommentarfeld erlaubt die Eingabe beliebiger Texte bis zu 255 Zeichen Länge, die mit dem jeweiligen Bild abgespeichert werden. Bei der Einzelaufnahme (*Acquire*) wird zudem automatisch Datum, Uhrzeit, Benutzer, Probe und Dateiname der Mikroskopeinstellung in diesem Feld vermerkt. Über die Taste *Get Comment* kann dieser Text auch jederzeit erzeugt werden. Das Feld kann außerdem auch dazu genutzt werden beliebige Texte in das aktuelle Bild einzublenden.

Die direkt erreichbaren Grundfunktionen der digitalen Kamera (Hamamatsu C4880) zeigen den Scanmodus als *Slow Scan* mit 330 kHz Ausleserate und 14 bit Auflösung, oder als *Fast Scan* mit 10 MHz und 10 bit. Der Peltier-Kühler des CCD-Chips läßt sich hier nur ein- oder ausschalten, die Temperatureinstellung befindet sich in den erweiterten Optionen. Der in der Kamera eingebaute Vorverstärker läßt sich in drei Stufen schalten und die Belichtungszeit des mechanischen Shutters ist in Schritten zu 50 ms, 1 s und 1 min einstellbar.

Die Bedienelemente des *Output LUT* dienen der Darstellung des Mikroskopbildes auf dem Ausgabeschirm. Die aktuelle Grauwertskala kann über *Show* als Verlaufsbalken am Rand des Bildes eingeblendet werden. Die Bilddarstellung kann als Grauwertskala, Zweifarbbild (Rot/Gelb) oder Dreifarbbild (Blau/Grün/Rot) erfolgen. Die Minimal- und Maximalwerte des darzustellenden Wertebereichs können entweder automatisch durch eine Histogrammberechnung oder manuell vorgegeben werden.

Die nächste logische Einheit beschreibt einen rechteckigen Rahmen (*Frame*), der durch Werteeingabe oder Maus in das Bild plaziert und über das Schaltfeld *Show* eingeblendet werden kann. Alle Bildverarbeitungsfunktionen sowie die Werteberechnung der Histogrammfunktion finden nur innerhalb dieses Rahmens statt. Als Standard deckt dieser Rahmen das gesamte Bild ab, die Verkleinerung auf einen interessanten Bereich kann aber die Bildverarbeitung enorm beschleunigen und die Darstellung verbessern.



**Abbildung A6:** Hauptfenster der Bildverarbeitung.

Darunter befinden sich die wichtigsten Ausgabeoptionen. Ein rechteckiges Feld stellt als Symbol den Bildspeicher mit einer Auflösung von 1024 x 1024 Pixel dar, in den die aktive Monitordarstellung als schraffierte, farbige Fläche eingeblendet wird. In Abb. A6 beträgt die Monitorauflösung 1024 x 768 Pixel und der obere Teil des Bildspeichers wird dargestellt. Diese aktive Fläche läßt sich mit der Maus frei bewegen, wobei sich gleichzeitig die Darstellung auf dem Bildschirm verschiebt. Interessante Bilddetails können mit einem 2-fach oder 4-fach Zoom vergrößert werden, wobei sich gleichzeitig die aktive Fläche auf dem Monitorsymbol entsprechend ändert, so daß auch im Zoom-Bereich jeder Teil des gesamten Bildspeichers schnell und einfach dargestellt werden kann. Mit den nebenstehenden Optionen können Datum, Zeit, Proben temperatur, Mikroskopparameter und ein in Länge und Maßangabe frei definierbarer Meßbalken in das Bild eingeblendet werden.

Der unterste Teil des Fensters dient der direkten Bildaufnahme. Diese Funktionen sind auch über das *Action* Menü erreichbar. Im *Live* Modus werden die Bilder der Kamera in maximaler Folgefrequenz aufgenommen und dargestellt. Der Modus kann durch einen Druck auf die *Stop* Taste jederzeit abgebrochen werden. Eine Speicherung der Bilder findet dabei nicht statt. Mit *Acquire* wird ein Einzelbild oder eine Bildsequenz aufgenommen. Im Menü *Image*→*Acquire Options* kann eine Dialogbox (Abb. A7) zur Einstellung der Parameter aufgerufen werden. Für Sequenzen können die Bildanzahl und die Wartezeit vorgegeben werden. Eine direkte Speicherung der Bilder auf Festplatte wird durch *Direct to Disc* erreicht. Bei einer automatischen Dunkelstrom-Subtraktion wird jeweils ein zweites Bild mit identischen Kamera-Parametern und geschlossenem Shutter aufgenommen und pixelweise vom ersten Bild subtrahiert. Außerdem können die Bilder einer Sequenz aufaddiert oder mehrere kleinere (superpixel) Bilder in einer Matrix gemeinsam dargestellt werden.

Im Menüpunkt *Camera* kann aus vier analogen und einer digitalen die zu benutzende Kamera ausgewählt werden. Außerdem sind Dialoge zur Einstellung dieser Kameras erreichbar. Abbildung A8 zeigt die erweiterten Einstellungen der digitalen Kamera (Hamamatsu C4880). Bei *Super Pixel* werden jeweils 2, 4 oder 8 Pixel horizontal und vertikal zusammengefaßt und dadurch unter Auflösungsverlust die Empfindlichkeit und die Auslesegeschwindigkeit erheblich gesteigert. Außerdem kann nur ein Teil der aktiven Chip-Fläche ausgelesen werden (*Sub Array Scan*), wobei die genutzte Fläche graphisch illustriert wird. Der mechanische Shutter der Kamera kann automatisch be-

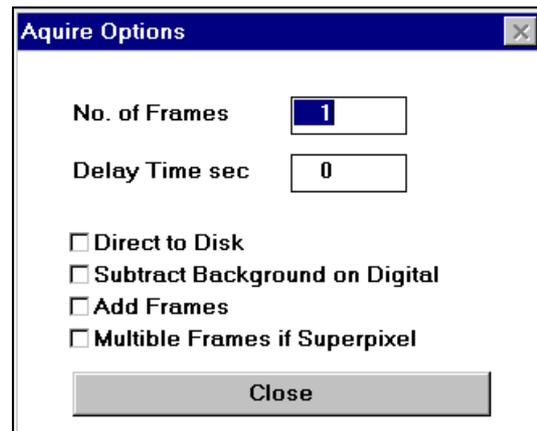


Abbildung A7: Optionen der Bildaufnahme.

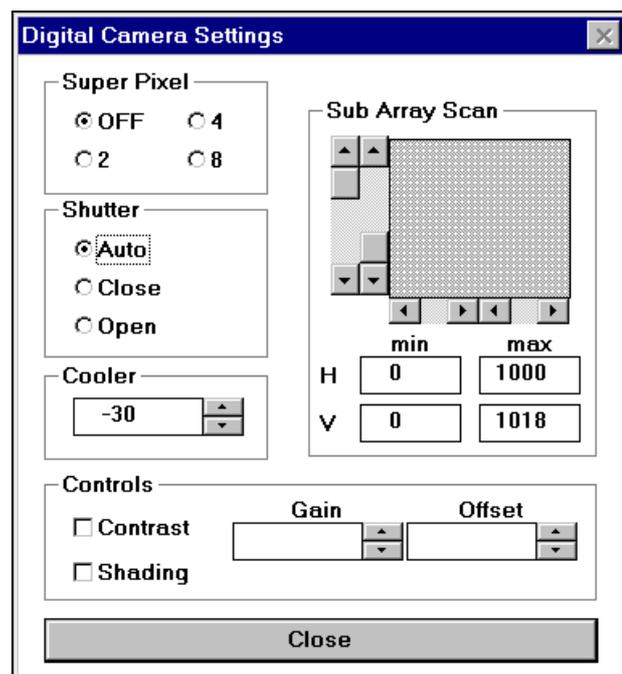


Abbildung A8: Einstellungen der digitalen Kamera.

trieben, oder manuell geöffnet oder geschlossen werden. Die durch ein Peltier-Element geregelte Chip-Temperatur kann in Schritten von 5 °C eingestellt werden, das Ein- und Ausschalten des Kühlers findet im Hauptfenster statt. Bei dieser Kamera kann auch die Verstärkung und der Nullpunkt der analogen Vorverstärker eingestellt werden, außerdem ist ein *Shading-Korrektur* bzw. Vignettierungsausgleich möglich, der allerdings manuell am Kamera-Controller eingestellt werden muß und sich per Software nur zu- oder abschalten läßt.

Die erweiterten Einstellungen der analogen Kameras (2/3'' interline transfer CCD with lens on chip, oder 1'' Newvicon) erlauben die freie Positionierung der oberen linken Ecke des Bildes im Monitor (X, Y) sowie die Aufnahme eines rechteckigen Ausschnittes des Video-Bildes. Dieser Ausschnitt kann auch am Monitor mit der Maus ausgewählt oder verschoben werden. Zusätzlich lassen sich die analogen Vorverstärker am Videoeingang der Bildaufnahmekarte in Verstärkung und Nullpunkt einstellen. Diese Einstellungen beziehen sich jeweils auf die oben ausgewählte Kamera und werden nur dieser Kamera zugeordnet.

Im Menüpunkt *Image* kann auch ein erweiterter Dialog zur Bildausgabe aufgerufen werden (Abb. A10). Dieser Dialog zeigt die Ausgabekurven mit

$$\text{Ausgabewert} = f(\text{Grauwert})$$

für Rot-, Grün- und Blauanteil graphisch an. Mit der Maus können diese Kurven frei verändert werden, die Farbtabelle können dann gespeichert und auch neu eingeladen werden. Auch können bereits vordefinierte Tabellen aus einer Liste ausgewählt werden. Dabei stehen einige Grau-Tabellen mit linearem, inversem, logarithmischem, exponentiellem oder potentielltem Verlauf zur Verfügung. Bei der Potenzkurve, auch Gamma-kurve genannt, mit

$$\text{Ausgabewert} = (\text{Grauwert})^{\text{Gamma}}$$

kann der Gammawert frei vorgegeben werden. An vordefinierten Farbtabelle sind Verläufe von Blau→Rot, Rot→Gelb und eine Regenbogentabelle mit Blau→Grün→ Gelb→Rot-Verlauf möglich.

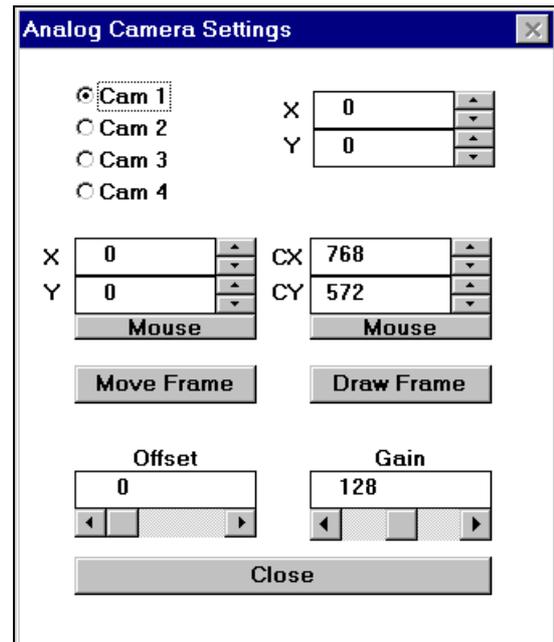


Abbildung A9: Einstellungen der analogen Kameras.

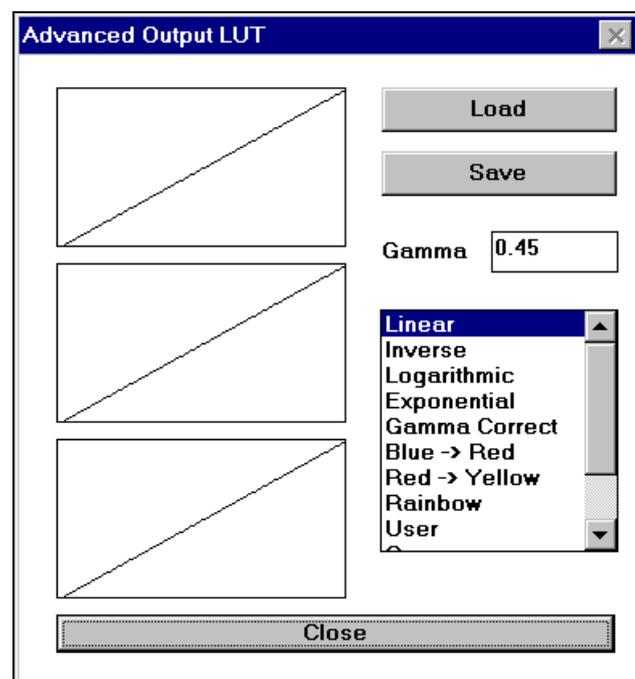


Abbildung A10: Lookup-Tabellen für die Bild-darstellung.

Das Menü *Image* stellt außerdem noch Funktionen der Bildanalyse zur Verfügung. Unter dem Menüunterpunkt *Point Analysis* können bis zu fünf verschiedene Felder oder Punkte im Bild ausgewählt werden

(Abb. A11). Die Feldgröße (*Size*) läßt sich dabei für alle Felder gemeinsam einstellen. Sie bezieht sich jeweils auf eine quadratische Fläche mit

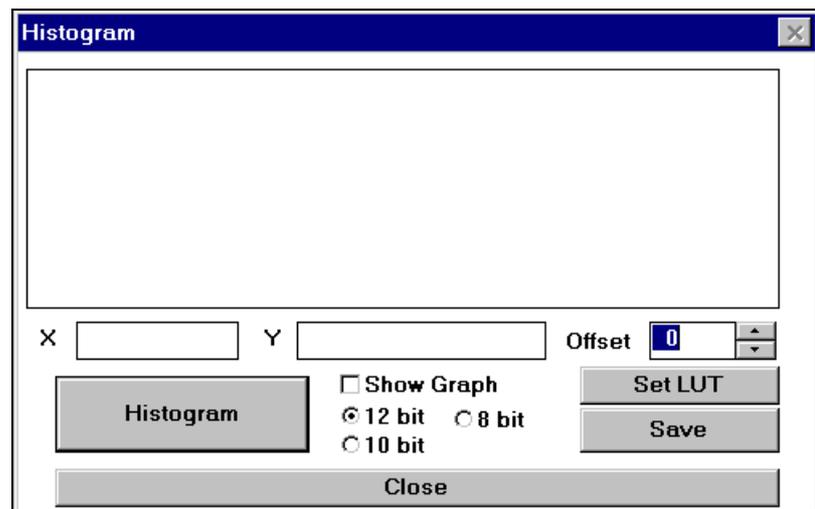
der angegebenen Kantenlänge in Pixel. Die Positionierung der Felder kann entweder durch direkte Zahleneingabe oder nach Druck auf *Set Pos* mit der Maus erfolgen. Dabei läßt sich ein Rahmen der entsprechenden Feldgröße im Bild verschieben. Mit der Taste *Read Values* werden die Grauwerte aller Felder ausgelesen, wobei innerhalb jedes Feldes der Mittelwert errechnet wird. Diese Werte können in eine angegebene Datei gespeichert werden, mit der Option *Auto-Save* werden die Werte automatisch bei jedem Druck auf *Read Values* auch gespeichert. Mittels eines Timers kann auch eine periodische Ermittlung der Werte erfolgen, so daß in Bildsequenzen oder Live-Aufnahmen die Grauwertentwicklung verfolgt werden kann.

Eine weitere Bildanalysefunktion stellt der *Line Scan* dar (Abb. A12). Durch direkte Positionseingabe oder mit der Maus wird dabei eine Linie im Bild definiert, wobei Start- und Endpunkt auch einzeln verändert werden können. Auch ist eine Verschiebung dieser Linie mög-

**Abbildung A11:** Bildpunktanalyse. Es können bis zu fünf Felder gleicher Größe simultan gemessen werden.

**Abbildung A12:** Linienanalyse einer frei im Bild platzierbaren Linie.

lich. Das Grauwertprofil entlang dieser Linie wird nach einem Druck auf *Line Scan* ermittelt und graphisch als Balkendiagramm dargestellt. Über die Option *Show Line* kann die Linie selber im Bild angezeigt werden, mit *Show Graph* wird auch das Profil als Liniengraphik eingeblendet. Diese Einblendung findet in einem Overlay-Speicher statt und kann durch Ausschalten der Optionen wieder entfernt werden. Durch *Set to Image* kann diese graphische Darstellung jedoch auch mit dem angegebenen Grauwertindex (*Col*) ins Bild 'eingebrannt' werden. Die Speicherung des Linienprofils ist möglich, wobei die Datei als ASCII-Tabelle mit relativer Position, X-, Y-Koordinaten und Grauwert des jeweiligen Pixels zeilenweise aufgebaut und somit einfach weiterzuverarbeiten ist. Auch hier besteht die Möglichkeit, die Funktion periodisch in frei wählbaren Zeitabständen automatisch durchzuführen. Falls ein Dateiname (*Filename*) angegeben ist, wird bei jedem Aufruf eine Datei mit diesem Namen und einer 3stelligen fortlaufenden Nummer erzeugt.



Die Histogramm-Analyse, die ebenfalls im *Image*-Menü ausgewählt werden kann, stellt die Verteilung der Grauwerte graphisch als Balkendiagramm dar. Dabei wird nur der im Hauptfenster als Rahmen (*Frame*) gesetzte Bildbereich ausgewertet. Die Darstellung zeigt auf der X-Achse den Grauwertbereich vom niedrigsten im Bild auftretenden Wert, der häufiger als *Offset*-mal im Bild vorkommt, bis zum Höchsten, der ebenfalls dieses Kriterium erfüllt. Durch *Set LUT* kann die Ausgabe-Lookup-Tabelle automatisch auf den entsprechenden Wertebereich gestreckt werden und damit der Bildkontrast angehoben werden. Diese Funktion ist auch im Hauptfenster unter *Get Min/Max* erreichbar. Eine Speicherung der ermittelten Werte ist wieder in Form einer ASCII-Tabelle möglich, wobei jedoch alle Werte erfaßt werden.

Der letzte Punkt im *Image*-Menü stellt umfangreiche Möglichkeiten zur Beschriftung und Vermessung von Bildern zur Verfügung. Dabei sind Schriftfarbe, Schriftgröße und Position frei definierbar. Außerdem stehen noch einige Zeichenfunktionen zur Markierung oder Verdeutlichung von Bilddetails zur Verfügung.

Das Menü *Filter* stellt eine große Anzahl vordefinierter Filter in unterschiedlicher Größe zur Verfügung. Die Filterung erfolgt dabei immer nur im Bereich des gesetzten *Frame* und erfolgt an einer internen Kopie des Bildes. Das Originalbild bleibt grundsätzlich unverändert. Diese Filter wirken als Matrixfilter im Realraum und untergliedern sich in lineare und Rangordnungsfilter. Zur Beschreibung und zum Verständnis der Operatoren und Wirkungsweisen der verschiedenen Operatoren verweise ich auf die Einführungen von W. Abmayr [ABM94] und die umfangreichen Erklärungen von R. Klette und P. Zamperoni [KLE92, ZAM89].

Das Menü *Filter* stellt eine große Anzahl vordefinierter Filter in unterschiedlicher Größe zur Verfügung. Die Filterung erfolgt dabei immer nur im Bereich des gesetzten *Frame* und erfolgt an einer internen Kopie des Bildes. Das Originalbild bleibt grundsätzlich unverändert. Diese Filter wirken als Matrixfilter im Realraum und untergliedern sich in lineare und Rangordnungsfilter. Zur Beschreibung und zum Verständnis der Operatoren und Wirkungsweisen der verschiedenen Operatoren verweise ich auf die Einführungen von W. Abmayr [ABM94] und die umfangreichen Erklärungen von R. Klette und P. Zamperoni [KLE92, ZAM89].

Zusätzlich zu den vordefinierten Filtern können beliebige Filtermatrizen bis zu einer Größe von 13 x 13 Pixel definiert werden. Für lineare und Rangordnungsfilter stehen dazu jeweils eigene Dialogboxen mit einem ähnlichen Aufbau zur Verfügung. Abb. A14 zeigt die Definition für lineare Filter. Die Filtermatrix wird dabei graphisch dargestellt. Jedes Element

kann mit der Maus ausgewählt werden um den Faktor im unteren Eingabefeld zu editieren. Die Matrix kann auf Tastendruck auf eine Gesamtsumme von 1 normalisiert werden, die Denormalisierung errechnet dagegen ganzzahlige Werte für jedes Matrixelement. Einmal definierte Filter lassen sich speichern und wieder einladen.

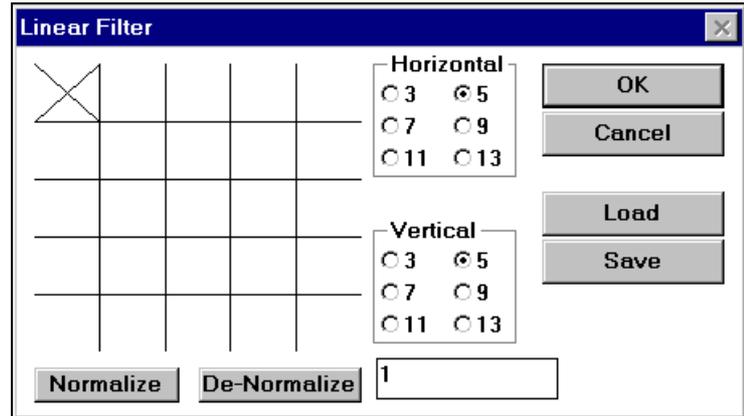


Abbildung A14: Filterdefinition für lineare Filter.

Neben der Faltung mit Filtermatrizen können auch zwei im Speicher geladene Bilder miteinander verknüpft werden (z.B. zur Errechnung von Differenzbildern). Dazu stehen neben algebraischen Funktionen (Addition, Subtraktion, Multiplikation und Division) auch logische Operatoren (AND, OR, XOR, NOT) zur Auswahl. Da solche Verknüpfungen schon bei geringen Abweichungen in Lage und Ausdehnung der beiden Bilder zu starken Artefakten im Ergebnisbild führen können sind hier auch Funktionen zur geometrischen Bildmanipulation vorgesehen. Die Bilder können dabei pixelweise verschoben, in verschiedene Richtungen frei skaliert und um beliebige Winkel gedreht werden.

Für Filteroperationen im Frequenzraum steht im Menüpunkt *FFT*, mit dem der in Abb. A15 abgebildeten Dialog geöffnet wird, eine schnelle Fourier-Transformation zur Verfügung. Aufgrund des verwendeten FFT-Algorithmus ist die Verarbeitung auf quadratische Felder mit einer Kantenlänge von  $2^x$  Pixel beschränkt. Im *Size* Wahlfeld kann die Größe von 32x32 Pixel bis 1024x1024 Pixel ausgewählt werden. Die Position des Filterbereichs kann mit der Maus ausgewählt oder direkt eingegeben werden. Beim Druck auf *Forward FFT* wird die Transformation vom Signalprozessor in doppelter Genauigkeit ausgeführt und die Taste ändert ihre Aufschrift in *Reverse FFT*. Zur Visualisierung des Frequenzraumes kann das Leistungsspektrum (*Power Spec.*) und das Phasenspektrum (*Phase Spec.*) berechnet und am Bildschirm dargestellt werden. Die Darstellung erfolgt dabei jeweils zentriert und durch einen wählbaren Skalierungsfaktor korrigiert.

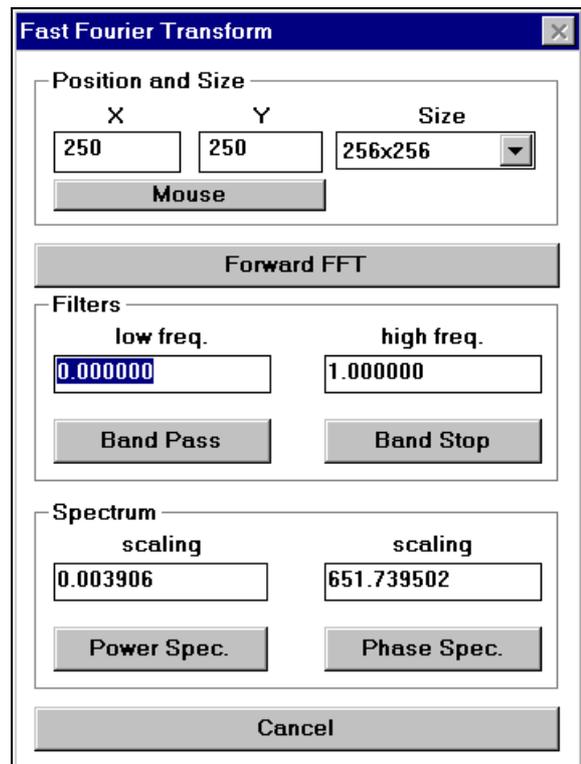


Abbildung A15: Fourier-Transformation und Filter im Frequenzraum.

Zur Filterung im Fourierraum stehen ein Bandpaß- und ein Bandstop-Filter zur Verfügung, wobei die Grenzfrequenzen zwischen 0 und 1 in doppelter Genauigkeit wählbar sind. Durch entsprechende Wahl der Grenzen sind damit

auch Tiefpaß- und Hochpaß-Filter einfach zu realisieren.

Der Einsatz von Filtern in der digitalen Bildverarbeitung dient zum einen der Optimierung der Visualisierung zum andern der Bildanalyse. Die Filter wirken dabei grundsätzlich so, daß sie bestimmte Bilddetails hervorheben und andere Details unterdrücken. Dabei ist auch zu beachten, daß jeder Filter in einem diskreten Bild zu Randeffekten und Verfälschungen führt. Der Einsatz muß daher sorgfältig abgewogen werden und die entsprechenden Filter müssen auf ihre Wirkungen und Nebenwirkungen hin untersucht und dem Einsatzzweck angepaßt werden.

## A2. Bedienung des Helium-Kryostaten

Der Helium-Durchfluß-Kryostat ist für die Verwendung eines starren Helium-Hebers ausgelegt. Ein Betrieb mit einem flexiblen Heber wurde nicht erprobt, sollte aber technisch problemlos möglich sein und die Arbeit sogar erleichtern.

Die Verwendung des starren Hebers ist bei der Heliumbestellung anzugeben, damit die Helium-Kanne (Dewar) mit einem entsprechenden Adapter mit Nadelventil ausgeliefert wird. Zusätzlich benötigt man eine Hubeinrichtung um die Kanne auf das Niveau des Kryostaten anzuheben.

Die Inbetriebnahme des Kryostaten verläuft in drei Schritten: Vorbereitung, Spülen und Betrieb.

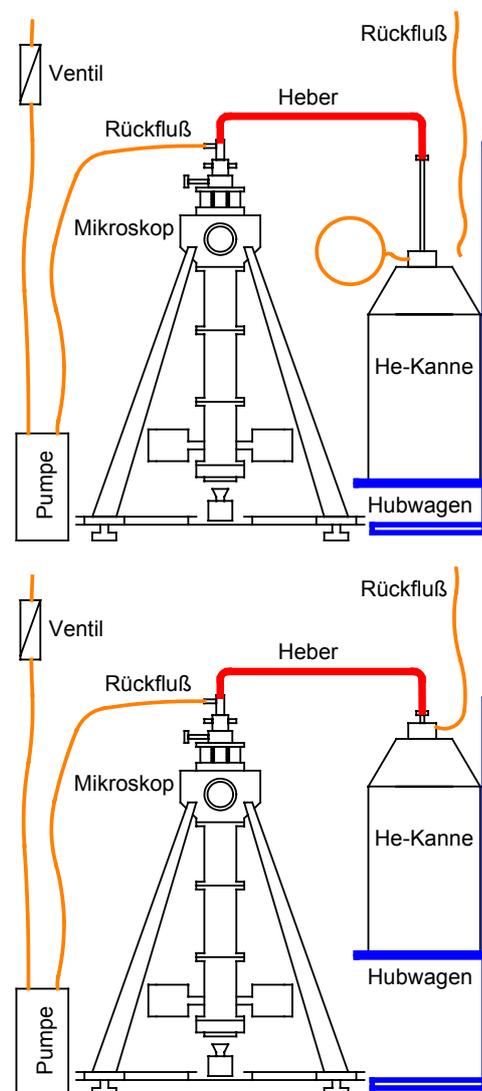
### Vorbereitung

Man vergewissert sich, daß die Ventile der Helium-Rückleitung im Nachbarraum und am Kannenanschluß geöffnet sind. Da der Kannenanschluß selber ein internes automatisches Ventil besitzt ist dies meistens der Fall. Die Rückflußleitung des Kryostaten zur Pumpe besteht aus kältefestem Teflon und wird an Kryostat und Pumpe angeschlossen. Für die Temperaturmessung und Regelung wird der Temperaturcontroller mit den Meßstellen verbunden. Die Thermoelemente vom Typ K und Typ E besitzen dazu genormte und gekennzeichnete Anschlußstecker. Der vierpolige Anschluß des Pt100-Widerstandsfühlers sitzt am Kryostaten radial gegenüber dem Thermoelement-Anschluß. Der vierpolige Anschluß im 90° Winkel dazu enthält die Zuleitungen der Probenheizung, sowie den elektrischen Anschluß für das Probenpotential.

Die He-Kanne wird nun auf dem Hubwagen platziert und mit der Rückleitung verbunden. Mit der Kanne in unterster Hubstellung wird der Heber in den Kryostat und den Kannenadapter eingeführt, bis er satt am unteren Anschlag des Kryostaten sitzt. Er wird dann mittels Rändelverschraubung gesichert und abgedichtet.

### Spülen

Nun wird das Ventil am Pumpenausgang geöffnet und die Pumpe in Betrieb genommen. Da das Nadelventil am Kannenadapter noch geschlossen ist, werden Kryostat und Heber evakuiert. Um eine Ölrückströmung von der Pumpe zu vermeiden sollte dieser Zustand nur wenige



**Abbildung A16:** Aufbau der Kryostat-Komponenten beim Einkühlen. Oben: Spülen, unten: Betrieb.

Minuten beibehalten werden. Während dieser Zeit wird die Rückleitung der Kanne getrennt und die Kanne mittels Ballon unter Druck gesetzt. Nun öffnet man das Nadelventil und spült den Kryostaten so mit Helium-Gas (Abb. A16 oben). An der Volumenabnahme des Ballons kann beobachtet werden, ob der Kryostat eine freie Durchströmung ermöglicht.

Das Spülen des Kryostaten mit Helium-Gas sollte mindestens 15 Minuten aufrechterhalten werden. Dabei ist stets auf ausreichende Füllung des Ballons zu achten und bei Bedarf nach-zupumpen.

### **Betrieb**

Nach Abschluß des Spülvorgangs wird die Helium-Kanne mit dem Hubwagen angehoben und gleichzeitig der Heber-Adapter in die Kanne abgesenkt. Sobald der Adapter in das flüssige Helium eintaucht entsteht ein starker Überdruck in der Kanne und der Ballon bläht sich stark auf. Für ein schnelles Einkühlen kann die Kanne unter Druck gehalten werden und damit eine höhere Durchströmung des Kryostaten erreicht werden. Dazu wird das Ventil am Ballon geschlossen. Um einen Überdruck zu vermeiden muß dabei aber die Druckanzeige im Auge behalten werden. Um einen langen Betrieb des Kryostaten sicherzustellen sollte der Heber-adapter weit in die Kanne eingeschoben werden. Sobald die gewünschte Einkühltemperatur erreicht ist, wird die Kannenrückleitung wieder angeschlossen um eine gleichbleibende Strömung zu sichern (Abb. A16 unten). Zur optischen Kontrolle und um ein Vergessen zu vermeiden sollte dann auch sofort wieder das Ballonventil geöffnet werden.

Wird ein langsames Einkühlen gewünscht, so kann auch auf den Überdruckbetrieb verzichtet werden und die Kannenrückleitung sofort nach Eintauchen des Adapters angeschlossen werden.

Eine grobe Temperaturregelung kann durch das Nadelventil am Adapter erfolgen, das eine Drosselung des Helium-Flusses bewirkt. Die gesteuerte Feinregelung sollte jedoch über kontrolliertes Gegenheizen mit dem Temperaturcontroller erfolgen. Dabei sollte die Regelungscharakteristik des PID-Reglers der gewünschten Temperatur, Temperaturspanne und Variationsgeschwindigkeit angepaßt werden. Die besten Resultate erreicht man, wenn der Helium-Durchfluß so eingestellt wird, daß die minimal gewünschte Temperatur knapp unterschritten wird, so daß mit wenig Leistung geheizt wird um die Temperatur zu halten. Kleine Temperaturspannen können dann schnell mit geringem Integralanteil des Reglers eingeregelt werden. Sind größere Temperaturspannen gewünscht, dann sollte die Regelgeschwindigkeit verringert und der Integralanteil des Reglers erhöht werden. In dieser Einstellung arbeitet die Temperaturkontrolle auch bei hohen Heizleistungen sehr exakt, erlaubt aber nur langsame Temperaturänderungen.

## Literatur

- [ABM94] W. Abmayr, *Einführung in die digitale Bildverarbeitung*, Teubner, Stuttgart 1994
- [ASA97] K. Asakura, J. Lauterbach, H.H. Rotermund, G. Ertl, *Surf. Sci.* **374** (1997) 125
- [ASH76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing 1976
- [AUG88] J. Augustynski, *Aspects of photo-electrochemical and surface behaviour of titanium (IV) oxide*, in: M.J. Clarke (Hrsg.), *Structure and Bonding* **69** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1988
- [BAN96] A.K. Bangia, M. Bar, I.G. Kevrekidis, M.D. Graham, H.H. Rotermund, G. Ertl, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996) 1757
- [BAR36] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **49** (1936) 653
- [BAU85] E. Bauer, *Ultramicroscopy* **17** (1985) 51
- [BER58] N. Bernardes, *Phys. Rev.* **112**, (1958) 1534
- [BER74] Berge, Gartland, Slagsvold, *Surf. Sci.* **43** (1974) 275
- [BER97] M. Berdau, A. Karpowicz, G.G. Yelenin, K. Christmann, J.H. Block, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 4291
- [BES93] F. Besenbacher, N.K. Norskov, *Prog. Surf. Sci.* **44** (1993) 5
- [BEU35] H. Beutler, *Z. Phys.* **93** (1935) 177
- [BIR82] R.J. Birgeneau, P.A. Heiney, J.P. Pelz, *Physica* **109-110B** (1982) 1785
- [BIR86] R.J. Birgeneau, P.M. Horn, *Science* **232** (1986) 329
- [BRU97] L.W. Bruch, M.W. Cole, E. Zaremba, *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*, Clarendon Press, Oxford 1997
- [BRÜ32] E. Brüche, H. Johannson, *Z. Phys.* **33** (1932) 898
- [BRÜ33] E. Brüche, *Zeit. Phys.* **86** (1933) 448
- [CAR78] M. Cardona, L. Ley (Hrsg.), *Photoemission in Solids I*, Topics in Applied Physics **26**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978
- [CAR87] A.F. Carley, P.R. Chalker, J.C. Riviere, M.W. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **83** (1987) 351
- [CER83] S. Cerny in: *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, D.A. King, D.P. Woodruff (Hrsg.), Vol. **2**, Elsevier, Amsterdam 1983
- [CHE79] N. A. Cherepkov und G. Schönhense, *Europhys. Lett.* **24** (1993) 79
- [CHE90] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma und S. Modesti, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 7262
- [CHM89] J. Chmelik, L. Veneklasen und G. Marx, *Optik* **83** (1989) 155
- [CIS98] A. Ciszewski, S.M. Zuber, Z. Szcudlo, *Surf. Sci.* **134** (1998) 234
- [COM79] G. Comsa, *Surf. Sci.* **81** (1979) 53
- [COU90] D.J. Coulman, J. Wintterlin, R.J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1761
- [DIM85] P. Dimon, P.M. Horn, M. Sutton, R.J. Birgeneau, D.E. Moncton, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 437
- [EAS70] D.E. Eastman, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 1
- [EIG91] D.M. Eigler, P.S. Weiss, E.K. Schweizer, N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1189
- [EIN05] A. Einstein, *Ann. Phys.* **322** (1905) 133
- [ENG93] W. Engel, B. Rausenberger, W. Swiech, C.S. Rastomjee, A.M. Bradshaw und E. Zeitler, *Electron Microscopy 1993*, Hrsg. G.W. Bailey und C.L. Rieder, San Francisco Press, San Francisco 1993, S. 998
- [ERT67] G. Ertl, *Surf. Sci.* **6** (1967) 208

- [ERT85] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VHC, Weinheim 1985
- [ERT90] G. Ertl, *Adv. Catal.* 37 (1990) 213
- [EVA60] U.R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edwin Arnold, London 1960
- [FAI86] A.Q.D. Faisal, M. Hamichi, G. Raynerd, J.A. Venables, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7440
- [FAN35] U. Fano, *Nuovo Cimento* 12 (1935) 156
- [FAN61] U. Fano, *Phys. Rev.* 124 (1961) 1866
- [FAN70] U. Fano, *Phys. Rev. A* 2 (1970) 353
- [FAN75] U. Fano, *J. Opt. Soc.* 65 (1975) 979
- [FEC97] G. Fecher, Y. Hwu, W. Swiech, *Surf. Sci.* 377 (1997) 1106
- [FEH86] F.P. Fehlner, *Low Temperature Oxidation*, John Wiley, New York 1986
- [FIN97] R. Fink, M.R. Weiss, E. Umbach, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kühlenbeck, W. Erlebach, K. Ihmann, R. Schlogl, H.J. Freund, A.M. Bradshaw, G. Lilienkamp, T. Schmidt, E. Bauer, G. Benner, *J. Elect. Spec. Rel. Phen.* 84 (1997) 231
- [FOW31] R.H. Fowler, *Phys. Rev.* 38 (1931) 45
- [FRE93] H.J. Freund, E. Umbach, *Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films*, Springer Series in Surface Science 33, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1993
- [GAN89] R. Gangwar, N. J. Colella, R. M. Suter, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 2459.
- [GAR72] P.O. Gartland, *Phys. Norv.* 6 (1972) 201
- [GAR92] A. Garcia, C. Wang und M.E. Kordesch, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2984
- [GER94] V. Gerheim, G. Marx und G. Schönhense, in: *Electron Microscopy*, Hrsg. B. Jouffrey und C. Colliex, Les Editions de Physique, Les Ulis 1994, Bd. 1, S. 251
- [GIE97] M. Giesen, R.J. Phaneuf, E.D. Williams, T.L. Einstein, H. Ibach, *Appl. Phys. A* 64 (1997) 423
- [GOR55] W. Gordy, W.J.O. Thomas, *J. Chem. Phys.* 24 (1955) 439
- [GRA89] V. Grajewski, *Modellrechnungen zur Raumtemperaturoxidation von Metallen und Experimente mit Nickel- und Titanfilmen*, Dissertation, Stuttgart 1989
- [GRA92] W. Grahneis, *Design, Bau und Test zweier Feinfokus-Lichtquellen für die Krypton (10.02 eV) – Linie und die Quecksilber (4.9 eV) – Linie*, Diplomarbeit, Uni Bielefeld 1992
- [GRI87] O. H. Griffith und G. F. Rempfer, in: *Advances in Optical and Electron Microscopy*, Bd.10, Hrsg. R. Barer und V. E. Cosslett, Academic Press, London, (1987), S. 269-337
- [GRI99] B. Grimm, H. Hövel, M. Pollmann, B. Reihl, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 991
- [GRI00] B. Grimm, H. Hövel, M. Bödecker, K. Fieger, B. Reihl, *Surf. Sci.* 454 (2000) 618
- [GRÜ99] M. Grüne, T. Pelzer, K. Wandelt, I.T. Steinberger, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* 98-99 (1999) 121
- [GRU85] G.R. Gruzalski, D.M. Zehner, J.F. Wendelken, *Surf. Sci.* 159 (1985) 353
- [HAA96] G. Haas, R.U. Franz, H.H. Rotermund, R.M. Tromp, G. Ertl, *Surf. Sci.* 352 (1996) 1003
- [HAM80] E.M. Hammonds, P. Heiney, P.W. Stephens, R.J. Birgeneau, P. Horn, *J. Phys. C* 13 (1980) L301
- [HAM89] M. Hamichi, A.Q.D. Faisal, J.A. Venables, R. Kariotis, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 415
- [HAM96] J.A. Hamida, E.B. Genio, N.S. Sullivan, *Czech. J. Phys.* 46 (1996) 513

- [HAU66] K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, 2. Aufl Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966
- [HAU76] K. Hauffe, *Gas-Solid Reactions – Oxidation*, in N.B. Hannay (Hrsg.), *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol 4, New York 1976, S. 389
- [HAY64] D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell: *Chemisorption*, London, Butterworths 1964
- [HEI83] P.A. Heiney, P.W. Stephens, R.J. Birgeneau, P.M. Horn, D.E. Moncton, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 6416
- [HEN91] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart 1991
- [HEN94] V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge 1994
- [HER87] H. Herz, *Ann. Phys.* 31 (1887) 983
- [HÖL79] J. Hölzel, F.K. Schulte, in: *Springer Tracts in Modern Physics* 85, G. Höhler, Hrsg., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979
- [HON89] H. Hong, C. J. Peters, A. Mak, R. J. Birgeneau, P. M. Horn, and H. Suematsu, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 4797
- [HON89a] H. Hong, R.J. Birgenau, *Z. Phys. B - Cond. Mat.* 77 (1989) 413.
- [HOR78] K. Horn, M. Scheffler, A.M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* 41 (1978) 822
- [HOR79] K. Horn, M. Scheffler, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 48 (1979) 69
- [HOR95] S. Horch, P. Zeppenfeld, G. Comsa, *Appl. Phys. A* 60 (1995) 147
- [IMB93] R. Imbihl, *Progress in Surface Science* 44 (1993) 185
- [IMB95] R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* 95 (1995) 697
- [IWA86] Y. Iwasawa (Hrsg.), *Tailored Metal Catalysis*, Reidel, Dordrecht 1986
- [JAC82] K. Jacobi, H.H. Rotermund, *Surf. Sci.* 116 (1982) 435
- [JAN96] N.M.H. Janssen, A. Schaak, B.E. Nieuwenhuys, R. Imbihl, *Surf. Sci.* 364 (1996) L555
- [JIN89] A.J. Jin, M.R. Bjurstrom, M.H.W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1372
- [KAN62] E.O. Kane, *Phys. Rev.* 127 (1962) 131
- [KLE77] M.L. Klein, J.A. Venables (Hrsg.), *Rare Gas Solids*, Academic Press, London 1977, Vol. 1 und 2
- [KLE92] R. Klette, P. Zamperoni, *Handbuch der Operatoren für die Bildverarbeitung*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1992
- [KOF66] P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York 1966
- [KOL97] M. Kolodziejczyk, R.E.R Colen, M. Berdau, B. Delmon, J.H. Block, *Surf. Sci.* 375 (1997) 235
- [KOR93] M.E. Kordesch, in: *Proc. 3rd Int. Symp. Diamond Struct.*, Hrsg. J. Dismukes und K. Ravi, The Electrochem Soc. PV 93-17, Pennington, New York 1993, S. 787
- [KRÖ95] B. Krömker, Aufbau und Test einer UHV-Präparationskammer für ein Emissionselektronenmikroskop, Diplomarbeit, Uni Mainz 1995
- [KUB62] O. Kubaschewski, B.E. Hopkins, *Oxidation of Metals and Alloys*, Butterworth, London 1962
- [LAN71] N.D. Lang, W.Kohn, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1215
- [LEE65] R.N. Lee, H.E. Farnsworth, *Surf. Sci.* 3 (1965) 461
- [LIE98] S.Y. Liem, G. Kresse, J.H.R. Clarke, *Surf. Sci.* 415 (1998) 194
- [LIT80] J.A. Litzinger, G.A. Steward, in: Sinha (ed), *Ordering in two dimensions*, Elsevier North Holland (1980) S. 267
- [LOG71] R.C. Logani und W.W. Smeltzer, *Canadian Metallurgical Quarterly* 10 (1971) 149
- [LU00] G. Lu, S.L. Bernasek, J. Schwartz, *Surf. Sci.* 458 (2000) 80

- [MAR01] G. Marx, *Magneto-optischer Lineardichroismus und andere magnetische Kontrastmechanismen in der Schwellen-Photoemissionselektronenmikroskopie*, Dissertation, Uni Mainz
- [MAR93] G. Marx, M. D.v. Przychowski, W. Grahneis und G. Schönhense, *Optik, Suppl.* 5 (Bd.94) (1993) 135
- [MAR94] G. Marx, M. D.v. Przychowski, B. Krömker, Ch. Ziethen und G. Schönhense, *Forschungsmagazin der Johannes Gutenberg - Universität Mainz*, Sonderausgabe März/April 1994 S. 26
- [MAR94a] G. Marx, M. D. v. Przychowski, B. Krömker, Ch. Ziethen und G. Schönhense, in: *Electron Microscopy 1994*, Hrsg. B. Jouffrey und C. Colliex, Les Editions de Physique, Les Ulis, Bd. 1 (1994) 239
- [MAR96] D. Marx und H. Wiechert, *Adv. in Chem. Phys. Vol. XCV, Surface Properties*, Hrsg. I. Prigogine und St. A. Rice, Wiley, New York 1996, S. 213-394
- [MAR97] G.K.L. Marx, V. Gerheim, G. Schönhense, *J. Elect. Spec. Rel. Phen.* 84 (1997) 251
- [MART94] M. Martin, W. Mader, E. Fromm, *Thin Solid Films* 250 (1994) 61
- [MEY86] G. Meyer, C. Zhang, K.G. Lynn, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8899
- [MEY97] G. Meyer, H. Range, J.P. Toennies, *Surf. Sci.* 371 (1997) 183
- [MER96] F. Mertens, R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 4317
- [MER96a] F. Mertens, R. Imbihl, *Surf. Sci.* 347 (1996) 355
- [MIL49] A.R. Miller, *The adsorption of gases on solids*, University Press Cambridge 1949
- [MUN88] M. Mundschau, E. Bauer und W. Swiech, *Surface Sci.* 203 (1988) 412
- [MUN89] M. Mundschau, E. Bauer und W. Swiech, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 581
- [MUS82] R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares, D.M. Makowiecki, W.J. Siekaus, *Appl. of Surf. Sci.* 10 (1982) 143
- [NAG85] S.E. Nagler, P.M. Horn, T.F. Rosenbaum, R.J. Birgeneau, M. Sutton, S.G.J. Mochrie, D.E. Moncton, R. Clarke, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7373
- [NUT93] W.J. Nuttall, K.P. Fahey, M.J. Youn, B. Keimer, R.J. Birgeneau, H. Suematsu, *J. Phys. Cond. Mat.* 5 (1993) 8159.
- [OER92] A. v. Oerzen, H.H. Rotermund und S. Nettesheim, *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992) 131
- [OER96] A. v. Oertzen, A. Mikhailov, H.H. Rotermund, G. Ertl, *Surf. Sci.* 350 (1996) 259
- [OGA96] S. Ogawa, H. Petek, *Surf. Sci.* 363 (1996) 313
- [OND93] M. Ondrejcek, W. Stenzel, H. Conrad, V. Chab, Z. Chvoj, W. Engel und A.M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* 215 (1993) 528
- [OSR91] Osram HBO350-Deep-UV Datenblatt
- [OST96] Ch. Ostertag, *Zirkularer und Linearer Dichroismus in der winkelaufgelösten Photoemission von Metalloberflächen und Physisorbaten*, Dissertation, Mainz 1996
- [OZA96] R. Ozawa, A. Yamane, K. Morikawa, M. Ohwada, K. Suzuki, H. Fukutani, *Surf. Sci.* 346 (1996) 237
- [PAN95] A. Panförder, F. Stietz, A. Goldmann, R. Courths, *J. Phys. Cond. Mat.* 7 (1995) 5281
- [PER95] V. Pereyra, P. Nielaba, K. Binder, *Z. Phys. B* 97 (1995) 179
- [PFO01] F. Pforte, A. Gerlach, A. Goldmann, R. Matzdorf, J. Braun, A. Postnikov, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165405
- [POE83] B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 2410
- [POE85] B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa, *Surf. Sci.* 152/153 (1985) 851
- [PRO92] Proxitronic Multichannelplate Datenblatt

- [RAU91] M. Rauh, *Ellipsometrische Untersuchungen zur Oxidation dünner Kupferschichten*, Dissertation, Erlangen 1991
- [RAU96] B. Rausenberger, M. Mundschau, W. Swiech, W. Engel, A.M. Bradshaw, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 4815
- [RAV95] Lord Ravleigh, W. Ramsay, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A 186 (1895) 187
- [REM89] G. F. Rempfer und O. H. Griffith, Ultramicroscopy 27 (1989) 273
- [ROB74] B. Robrieux, R. Faure, J.P. Dussaulcy, C. R. Acad. Sci. Ser. B. 278 (1974) 659
- [ROS75] S. Ross, J.P. Olivier, *On Physical Adsorption*, Interscience Publishers, New York 1975
- [ROS87] H. Rose, Optik 77 (1987) 26
- [ROT92] H.H. Rotermund, S. Nettesheim, A.v. Oerzen und G. Ertl, Surf. Sci. Lett. 275 (1992) L645
- [ROT95] H.H. Rotermund, G. Haas, R.U. Franz, R.M. Tromp, G. Ertl, Appl. Phys. A 61 (1995) 569
- [SAM73] G.V. Samsonov (Hrsg.), *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum, New York 1973
- [SCH81] R.A. Schwarzer, Microscopia Acta 84 (1981) 51
- [SCH81a] P.S. Schabes-Retchkiman, J.A. Venables, Surf. Sci. 105 (1981) 536
- [SCH83] G. Schönhense, U. Heinzmann, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 74
- [SCH85] G. Schönhense, A. Eyers, U. Friess, F. Schäfers, U. Heinzmann, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 547
- [SCH86] G. Schönhense, A. Eyers, U. Heinzmann, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 512
- [SCH86a] G. Schönhense, Appl. Phys. A 41 (1986) 39
- [SCH87] G. Schönhense, B. Kessler, N. Müller, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, Physica Scripta 35 (1987) 541
- [SCH90] G. Schönhense, Physica Scripta T31 (1990) 255
- [SCH93] T. Shimizu, M. Tsukada, Surf. Sci. 295 (1993) 1017
- [SCH93a] F. Schüth, B.E. Henry und L.D. Schmidt, Adv. Catal. 39 (1993) 51
- [SCH96] E. Schutz, N. Hartmann, Y. Kevrekidis, R. Imbihl, Faraday-Discussions 105 (1996) 47
- [SCH98] O. Schmidt, Ch. Ziethen, G.H. Fecher, M. Merkel, M. Escher, D. Menke, U. Kleineberg, U. Heinzmann, G. Schönhense, J. Elec. Rel. Phenom. 88-91 (1998) 1009
- [SEA70] M.J. Seaton, Comm. Atom. Molec. Phys. 2 (1970) 37
- [SHI96] Y. Shidahara, K. Aoki, Y. Tanishiro, H. Minoda, K. Yagi, Surf. Sci. 358 (1996) 820
- [SME75] W.W. Smeltzer, D.J. Young, *Oxidation Properties of Transition Metals* in: Progress in Solid State Chemistry 10 (1975) 17
- [SMO41] R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60 (1941) 661
- [SNA96] M. Snabl, M. Ondrejcek, V. Chab, W. Stenzel, H. Conrad, A.M. Bradshaw, Surf.Sci. 352 (1996) 546
- [SPA96] D. Spanke, J. Dresselhaus, T. Kinoshita, C. Roth, H.B. Rose, F.U. Hillebrecht, E. Kisker, J. Elect. Spec. Rel. Phen. 78 (1996) 299
- [SPE87] E.D. Specht, A. Mak, C. Peters, M. Sutton, R.J. Birgeneau, K.L. D'Amico, D.E. Moncton, S.E. Nagler, P.M. Horn, Z. Phys. B 69 (1987) 347
- [STA00] K. Stahrenberg, Th. Herrmann, N. Esser, W. Richter, Phys. Rev. B 61 (2000) 3043
- [STO93] J. Stöhr, Y. Wu, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, G. R. Harp, S. Koranda, D. Dunham und B. P. Tonner, Science 259 (1993) 658

- [SWI93] W. Swiech, B. Rausenberger, W. Engel, A. M. Bradshaw und E. Zeitler, Surf. Sci. 294 (1993) 297
- [SWI97] W. Swiech, G.H. Fecher, C. Ziethen, O. Schmidt, G. Schönhense, K. Grzelakowski, C.M. Schneider, R. Fromter, H.P. Oepen, J. Kirschner, J. Elekt. Spec. Rel. Phen. 84 (1997) 171
- [THO71] S. Thomas, T.W. Haas, Surf. Sci. 28 (1971) 632
- [THO70] A. Thomy, X. Duval. J. Chem. Phys. 67 (1970) 1101
- [THO81] A. Thomy, X. Duval, J. Regnier, Surf. Sci. Rep. 1, No. 1 (1981)
- [TON94] B. P. Tonner, Journal-De-Physique-IV. (1994) 407
- [TON96] B.P. Tonner, D. Dunham, T. Droubay, J. Kikuma, J. Denlinger, J. Elect. Spec. Rel. Phen. 78 (1996) 13
- [TON97] B.P Tonner, D. Dunham, T. Droubay, M. Pauli , J. Elect. Spec. Rel. Phen. 84 (1997) 211
- [TOP27] J. Topping, Proc. Royal Soc. A 114 (1927) 67
- [TRA28] W.M. Travers, *Discovery of the Rare Gases*, Arnold, London 1928
- [VAQ97] I. Vaquila, M.C.G. Passeggi, J. Ferron, Phys. Rev. B. 55 (1997) 13925
- [VEN76] J.A. Venables, H.M. Kramer, G.L. Price, Surf. Sci. 55 (1976) 373
- [VEN84] J.A. Venables, J.L. Seguin, J. Suzanne, M. Bienfait, Surf. Sci. 145 (1984) 345
- [WAC75] B.J. Waclawski, J.F. Herbst, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1594
- [WAN84] K. Wandelt, J.E. Hulse, J. Chem. Phys. 80 (1984) 1340
- [WAN84a] K. Wandelt, J. Vac. Sci. Techn. A2 (1984) 802
- [WAN93] C. Wang, *A photoemission electron microscope investigation of chemical vapor deposition diamond films and diamond nucleation*, Dissertation, Ohio University 1993
- [WAN94] C. Wang, J.D. Shovlin und M.E. Kordesch, Diamond und Rel. Mat. 3 (1994) 1066
- [WID98] W. Widdra, P. Trischberger, W. Friß, D. Menzel, S.H. Payne, H.J. Kreuzer, Phys. Rev. B 57 (1998) 4111
- [WID01] W. Widdra, Appl. Phys. A 72 (2001) 395
- [WIE91] H. Wiechert, Physica B 169 (1991) 144
- [WIE93] H. Wiechert, St.A. Arlt, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2090
- [WIE97] H. Wiechert, K.D. Kortmann, N. Stusser, Physica-B 234 (1997) 164
- [WIE04] H. Wiechert, persönliche Mitteilung
- [WIT98] G. Witte, J. Braun, D. Nowack, L. Bartels, B. Neu, G. Meyer , Phys. Rev. B. 58 (1998) 13224
- [WOL95] J. Woll, G. Meister, U. Barjenbruch, A. Goldmann, Appl. Phys. A 60 (1995) 173
- [WU93] Y. Wu, S.S. Parkin, J. Stöhr, M. G. Samant, B. D. Hermsmeier, S. Koranda, D. Dunham und B. P. Tonner, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 263
- [YOU86] H. You and S. C. Fain, Phys. Rev. B 34, 2840 (1986)
- [ZAM89] P. Zamperoni, *Methoden der digitalen Bildsignalverarbeitung*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1998
- [ZAN88] A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge 1988
- [ZIE99] Ch. Ziethen, *Ortsaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie und elementaufgelöste Abbildung mit einem Photoemissions-Elektronenmikroskop*, Dissertation, Mainz 1999
- [ZIE00] Ch. Ziethen, O. Schmidt, G.K.L. Marx, G. Schönhense, R. Frömter, J. Gilles, J. Kirschner, C.M. Schneider, O. Gröning, J. Elec. Spectr. Relat. Phenom. 107 (2000) 261

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schema des Emissions-Elektronenmikroskops.....	4
Abbildung 2:	Auflösungsvermögen der Objektivlinse.....	5
Abbildung 3:	Elektronenoptik und Strahlengang der Mikroskopsäule.....	7
Abbildung 4:	Modularer Aufbau des Mikroskops und der Präparationskammer.....	8
Abbildung 5:	Schnitt durch den selbst entwickelten He-Durchflußkryostaten.....	10
Abbildung 6:	Aufbau des Probenkopfes.....	11
Abbildung 7:	Wechselprobenhalter.....	12
Abbildung 8:	Abkühlkurve des Durchflußkryostaten beim Betrieb mit Helium.....	13
Abbildung 9:	Schema der Temperatur-Meß- und Regeleinheit.....	13
Abbildung 10:	Steuerfeld für den Temperaturcontroller.....	14
Abbildung 11:	Temperaturmessung bei einer gesteuerten Rampe.....	15
Abbildung 12:	Blockdiagramm der Steuerung.....	16
Abbildung 13:	Bedienungsfeld für die Mikroskop-Parameter.....	17
Abbildung 14:	Spektraler Photonenfluß bei Verwendung der Deep-UV-Lampe.....	18
Abbildung 15:	Schnitt durch die offene Gasentladungslampe.....	19
Abbildung 16:	Austrittsarbeitskontraste auf einer polykristallinen Kupferprobe.....	26
Abbildung 17:	Berechneter Photostrom in Abhängigkeit der Austrittsarbeit bei Verwendung der Deep-UV Lampe.....	27
Abbildung 18:	Dekoration atomarer Stufen auf Wolfram(110).....	27
Abbildung 19:	Verschiedene Dotierungen einer Diamantschicht.....	28
Abbildung 20:	Schema des Smoluchowski-Effekts an einer Stufe („Jellium“-Modell).....	29
Abbildung 21:	Thermische Emission einer Wolfram- (a) und einer Molybdän-Oberfläche.....	30
Abbildung 22:	Anregungsbereiche für optische Dipolübergänge im freien Xenon-Atom. ...	32
Abbildung 23:	Level-Schema für die Valenzband-Übergänge in einer hexagonalen Edelgas Monolage.....	32
Abbildung 24:	UPS-Spektren einer Xenon-Lage auf Graphit bei verschiedenen Photonen-Energien.....	33
Abbildung 25:	Bedeckungsabhängigkeit der UPS-Spektren.....	34
Abbildung 26:	Prinzip des Schrägbeleuchtungseffekts.....	35
Abbildung 27:	Plastische Wirkung des Schrägbeleuchtungseffekts.....	35
Abbildung 28:	Aufnahmen einer polykristallinen Titan-Oberfläche bei verschiedenen Anregungsarten.....	36
Abbildung 29:	Sekundärelektronenausbeute bei Bestrahlung mit 50 keV-Elektronen unter flachem Winkel.....	36
Abbildung 30:	Auger-Spektrum einer rekristallisierten OFHC-Kupferprobe.....	45
Abbildung 31:	LEED-Aufnahmen eines sauberen Cu(111)-Kristallits und einer „Mischorientierung“.....	46
Abbildung 32:	Austrittsarbeitskontrast einer rekristallisierten Kupfer-Oberfläche mit fünf Kristalliten im PEEM-Bild.....	46
Abbildung 33:	Sauerstoff-Adsorption auf einer polykristallinen Cu-Oberfläche.....	48
Abbildung 34:	Grauwertverlauf auf den einzelnen Kupfer-Kristalliten bei zunehmender Bedeckung mit Sauerstoff.....	49
Abbildung 35:	Normierter Grauwertverlauf bei wachsender Bedeckung.....	49
Abbildung 36:	Differenzierte Adsorptionskurven.....	50

Abbildung 37: Vergleich des gemessenen Grauwertverlaufs eines Kupfer-Kristalliten bei wachsendem O <sub>2</sub> -Angebot .....	51
Abbildung 38: Austrittsarbeit eines Cu-Kristalliten zunehmendem O <sub>2</sub> -Angebot .....	52
Abbildung 39: Vergleich der Kurvenverläufe für verschiedene Austrittsarbeiten der reinen Kupfer-Oberfläche .....	53
Abbildung 40: Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Sauerstoff-Bedeckung für alle untersuchten Cu-Kristallite .....	54
Abbildung 41: PEEM-Aufnahmen der unbedeckten, rekristallisierten Titan-Oberfläche .....	55
Abbildung 42: Adsorptionsserie von Sauerstoff auf polykristallinem Titan bei T = 300 K ..	57
Abbildung 43: Helligkeitsverlauf verschiedener Kristallite bei zunehmender Sauerstoff-Bedeckung .....	58
Abbildung 44: Der normierte Kurvenverlauf zeigt ein identisches Verhalten der Kristallite '3' und '5' .....	58
Abbildung 45: Differenzierte Adsorptionskurven .....	59
Abbildung 46: Verlauf der Austrittsarbeit auf einem Titan-Kristalliten .....	60
Abbildung 47: Austrittsarbeitsverlauf bei Annahme von verschiedenen Grundaustrittsarbeiten .....	60
Abbildung 48: Austrittsarbeitsvariation bei Sauerstoffadsorption auf den verschiedenen Titan-Kristalliten .....	61
Abbildung 49: Adsorptions- und Desorptionssequenz auf zwei unterschiedlichen Titan-Kristalliten .....	62
Abbildung 50: Adsorption und Thermodesorption des Sauerstoffs ähnlich einer Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) .....	63
Abbildung 51: Grauwertverlauf bei der thermischen Desorption von Sauerstoff auf Kupfer .....	64
Abbildung 52: Thermodesorptionsrate des Sauerstoffs von den Kupfer-Kristalliten .....	65
Abbildung 53: LEED-Aufnahme einer sauberen und einer karbonisierten Molybdän-Oberfläche .....	66
Abbildung 54: Thermische Emission der kohlenstoffbedeckten Molybdän-Oberfläche .....	67
Abbildung 55: Ausrichtung der Kohlenstoff-Überstruktur auf Mo(110) .....	67
Abbildung 56: Bildung von Ätzlochkeimen in einer Kohlenstoffschicht auf Mo(110) .....	68
Abbildung 57: Zeitliche Entwicklung der Grauwert-Histogramme bei der Bildung von Ätzlochkeimen in der Kohlenstoffschicht auf Mo(110) .....	69
Abbildung 58: Entwicklung der Anzahl der Lochkeime mit der Zeit .....	70
Abbildung 59: Phasendiagramm des Xenons auf Graphit (0001) .....	72
Abbildung 60: Auger-Messung an einer exfolierten Graphit-Probe .....	73
Abbildung 61: LEED-Aufnahmen zweier Graphit-Proben .....	74
Abbildung 62: PEEM-Aufnahmen verschiedener Graphit-Proben .....	74
Abbildung 63: RHEED-Aufnahmen an einer Graphit-Probe .....	75
Abbildung 64: EEM-Aufnahme der Sekundärelektronenemission bei der Bestrahlung der Graphit-Oberfläche mit Elektronen aus der RHEED-Kanone .....	75
Abbildung 65: Rückgang der Emission bei zunehmendem Xenon-Angebot in der Schwellenphotoemission .....	76
Abbildung 66: Aus den Grauwerten bestimmte Quanteneffizienz .....	77
Abbildung 67: Darstellung der Phasengrenzen für die auftretenden Xe-Phasen .....	78
Abbildung 68: Saubere Graphit-Oberfläche eines KISH-Kristalls in der Schwellenphotoemission .....	79
Abbildung 69: Xenon-Adsorption auf Graphit bei T = 39 K .....	80
Abbildung 70: Xenon-Adsorption auf Graphit bei T = 55 K und T = 60 K .....	82

Abbildung 71: Xenon-Adsorption auf Graphit bei $T = 65 \text{ K}$ .....	83
Abbildung 72: Integrale Grauwertentwicklung bei zunehmendem Xenon-Angebot im Vergleich für verschiedene Temperaturen .....	84
Abbildung 73: PEEM-Bild und Histogramm einer Xenon-Bedeckung bei 80 L und 60 K... ..	85
Abbildung 74: Linescan bei verschiedenen Bedeckungen .....	85
Abbildung 75: Annähernd geschlossene Xe-Monolage .....	87
Abbildung 76: Desorption einer kompakten Xenon-Lage .....	88
Abbildung 77: Grauwert- und Druckverlauf beim Abheizen einer Xenon-Schicht.....	89
Abbildung 78: Quotient von Grauwerten und zugehörigem Kammerdruck. Die Größe stellt ein Maß für die Desorption dar .....	89
Abbildung 79: Histogrammwert-Entwicklung beim Heizen.....	91
Abbildung 80: Histogramme der Desorptionsbilder .....	92
Abbildung 81: Bedeckungs-Analyse anhand der Pixelanzahl mit hohen und mittleren Grauwerten .....	93
Abbildung 82: Vergleich von Adsorptions- und Desorptionsdetails .....	94

## Anhang

Abbildung A1: Einführungsdialog .....	99
Abbildung A2: Hauptsteuerfenster des Mikroskops .....	100
Abbildung A3: Einstelldialoge für Hochspannung, magnetische Ablenk-Elemente und Stigmatoren .....	101
Abbildung A4: Parameter für die Spannungseinstellung .....	101
Abbildung A5: Parameter für die Stromeinstellung.....	102
Abbildung A6: Hauptfenster der Bildverarbeitung .....	103
Abbildung A7: Optionen der Bildaufnahme .....	104
Abbildung A8: Einstellungen der digitalen Kamera .....	104
Abbildung A9: Einstellungen der analogen Kameras .....	105
Abbildung A10: Lookup-Tabellen für die Bilddarstellung.....	105
Abbildung A11: Bildpunktanalyse .....	106
Abbildung A12: Linienanalyse einer frei im Bild platzierbaren Linie .....	106
Abbildung A13: Histogramm-Analyse .....	107
Abbildung A14: Filterdefinition für lineare Filter .....	108
Abbildung A15: Fourier-Transformation und Filter im Frequenzraum.....	109
Abbildung A16: Aufbau der Kryostat-Komponenten beim Einkühlen .....	110

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Photostromabhängigkeiten bei Halbleitern (nach Kane [KAN62]) .....	26
Tabelle 2: Ionisations- und Resonanz-Energie der Resonanz-Peaks für verschiedenen Bedeckungen .....	32
Tabelle 3: Übersicht über die bekannten Adsorptionsisothermen.....	41
Tabelle 4: Zuordnung der Cu-Kristallite zu bekannten Austrittsarbeiten .....	47
Tabelle 5: Vergleich der gemessenen Helligkeitswerte der daraus berechneten Austrittsarbeit mit Literaturwerten.....	54

## Abkürzungsverzeichnis

ADC	Analog Digital Converter
AES	Auger Electron Spectroscopy
amu	Atomic Mass Unit
ARUPS	Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
bit	Binary Digit
byte	By Eight (8 bit)
°C	Grad Celsius
CCD	Charge Coupled Device
CPU	Central Processing Unit
CS	Commensurate Solid (Phase)
DAC	Digital Analog Converter
DC	Direct Current (Gleichstrom)
EEM	Emissions-Elektronenmikroskopie
$E_F$	Fermi-Energie
$E_{kin}$	Kinetische Energie
$E_V$	Vakuum-Energie
eV	Elektronenvolt
EPROM	Erasable Programmable Read-Only Memory
F	Fluid (Phase)
G	Gas (Phase)
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
HV	High Voltage
IS	Incommensurate Solid
IEC	International Engineering Consortium
IEEE	Institute of Electrical and Electronical Engineers, Inc.
K	Kelvin
L	Langmuir (Einheit)
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LEEM	Low Energy Electron Microscopy
LN <sub>2</sub>	Liquid Nitrogen
Ly- $\alpha$	Lyman- $\alpha$ (Spektrallinie)
MCDAD	Magnetic Circular Dichroism in the Angular Distribution (of Photoelectrons)
MCP	Multi Channel Plate
OFHC	Oxygen Free High Conductivity (Kupfer)
PEEM	Photo Emission Electron Microscope Photoemissions-Elektronenmikroskop
PID	Proportional, Integral, Differential (Regelung)
Pixel	Picture Element
RAM	Random Access Memory
REM	Raster-Elektronenmikroskop
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
S	Solid (Phase)
SEM	Scanning Electron Microscope
STM	Scanning Tunneling Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope

TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
THEED	Transmission High Energy Electron Diffraction
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV	Ultraviolet
VRAM	Video Random Access Memory (dualported)
VUV	Vacuum Ultraviolet
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy